



Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi

Konya Journal of Engineering Sciences



(KONJES)
E-ISSN: 2667-8055



2022 - Cilt: 10 - Sayı: 1
2022 - Volume: 10 - Issue: 1

**KONYA JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCES (KONJES)
KONYA MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ**

HAKEMLİ DERGİDİR

OWNER/SAHİBİ

Owner on Behalf of Engineering and Natural Sciences Faculty of Konya Technical University **Prof. Dr. Halil Kür ad ERSOY**
Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Adına Dekan **Prof. Dr. Halil Kür ad ERSOY**

Chief Editor/Şef Editör

Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

Editors/Editörler

Prof. Dr. Halife KODAZ

Assoc. Prof. Dr. Ömer Kaan BAYKAN

Section Editors/Alan Editörleri

Prof. Dr. A. Afşin KULAKSIZ

Prof. Dr. Hsran ÖZKAN

Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

Assoc. Prof. Dr. Alpaslan YARAR

Assoc. Prof. Dr. Ömer Kaan BAYKAN

Assoc. Prof. Dr. Volkan KALEM

Assist. Prof. Dr. Alper DÖYEN

Assist. Prof. Dr. Selim DOĞAN

Assist. Prof. Dr. Muhammed Arif EN

Advisory Board/Danışma Kurulu

Prof.Dr. Ferruh YILDIZ, Konya Technical University

Prof.Dr. Reşat ULUSAY, Hacettepe University

Prof.Dr. Ibaraki SOICHI, Kyoto University

Prof.Dr. Matchavariani LIA, Tbilisi State University

Prof.Dr. Seref SAGIROGLU, Gazi University

Prof.Dr. Vijay P. SINGH, Texas A and M University

Prof.Dr.-Ing. Rudolf STAIGER, Bochum University of Applied Sciences

Prof.Dr. Chryssy POTSIU, National Technical University of Athens

Prof.Dr. Lena HALOUNOVA, Czech Technical University

Prof.Dr. Petros PATIAS, The Aristotle University

Prof.Dr. Sitki KULUR, Istanbul Technical University

Language Editing/Yabancı Dil Editörü

Prof. Dr. Ali BERKTAY

Composition and Printing/Baskı ve Dizgi

Assist. Prof. Dr. Ismail KOC

Dr. Emel Zeray OZTURK

Res. Assist Emir Ali DINSEL

Res. Assist. Aybüke BABADAG

Correspondance Address/ Yazışma Adresi

Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Dekanlığı

42075-Kampüs, Selçuklu, Konya-TURKEY

Tel : 0 332 223 88 18

Fax : 0 332 241 06 35

E-mail : konjes@ktun.edu.tr

Web : <http://dergipark.org.tr/konjes>

Editorial Board/Yayın Kurulu

Ahmet Afsin Kulaksiz, Konya Technical University, TURKEY

Alla Anohina-Naumeca, Riga Technical University, LATVIA

Ashok K. Mishra, Clemson University, USA

Baris Binici, Middle East Technical University, TURKEY

Coskun Bayrak, University of Arkansas, USA

Demetrio Fuentes Ferrera, University of Castilla-La Mancha, SPAIN

Fahrettin Ozturk, The Petroleum Institute, UAE

Haci Murat Yilmaz, Aksaray University, TURKEY

Heinz Ruther University of Cape Town, SOUTH AFRICA

Homayoun Moghimi, Payame Noor University, IRAN

Ihsan Ozkan, Konya Technical University, TURKEY

John Trinder, The University of New South Wales, AUSTRALIA

Kerim Kocak, Konya Technical University, TURKEY

Loredana Judele, Technical University of Iasi, ROMANIA

Mohamed Bouabaz, Université 20 août 1955-Skikda, ALGERIA

Mohd Arif Wani, California State University, USA

Mortaza Yari, University of Tabriz, IRAN

Ömer Aydan, University of the Ryukyus, JAPAN

Sanchoy K. Das, New Jersey Institute of Technology, USA

Selim Dogan, Konya Technical University, TURKEY

Spase Shumka, Agricultural University of Tirana, ALBANIA

Tahira Geroeva, Baku State University, AZERBAIJAN

Vladimir Androkhonov, Novosibirsk Soil Research Institute, RUSSIA

Ali Kocak, Yildiz Technical University, TURKEY

Alpaslan Yarar, Konya Technical University, TURKEY

Ataur Rahman, University of Western Sydney, AUSTRALIA

Cihan Varol Sam Houston State University, USA

Dan Stumbea, Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, ROMANIA

Eva Burgetova, Czech Technical University, CZECH REPUBLIC

Georgieva Lilia, Heriot-Watt University, UNITED KINGDOM

Halil Kursad Ersoy, Konya Technical University, TURKEY

Hi-Ryong Byun, Pukyong National University, SOUTH KOREA

Huseyin Devenci, Konya Technical University, TURKEY

Iraida Samofalova, Perm University, RUSSIA

Juan Maria Menendez Aguado, University of de Oviedo, SPAIN

Laramie Vance Potts, New Jersey Institute of Technology, USA

Mila Koeva, University of Twente, NETHERLANDS

Mohamed Metwaly Abu Anbar, Tanta University, EGYPT

Moonis Ali Khan, King Saud University, KSA

Murat Karakus, University of Adelaide, AUSTRALIA

Saadettin Erhan Kesen, Konya Technical University, TURKEY

Selcuk Kursat Isleyen, Gazi University, TURKEY

Shukri Maxhuni, Prizen University, KOSOVA REPUBLIC

Syed Tufail Hussain Sherazi, University of Sindh, PAKISTAN

Thomas Niedoba, AGH University of Science and Technology, POLAND

Zoran Sapuric, University American College Skopje, MACEDONIA

KONYA MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ
Konya Journal of Engineering Sciences
(KONJES)

ISSN 2667 – 8055 (Elektronik)

Cilt	10	Mart	2022	Sayı	1
Volume	10	March	2022	Issue	1

İÇİNDEKİLER (CONTENTS)

Araştırma Makalesi (Research Article)

PROPAGATION CHARACTERISTICS OF SURFACE AND IN-DEPTH VIBRATIONS IN SAND GROUNDS: A COMPARATIVE ANALYSIS

Kum Zemin Yüzeyinde ve Derininde Meydana Gelen Titreşimlerin Yayılım Karakteristikleri: Karşılaştırmalı Bir Çalışma

Bilgehan KEKEÇ, Dhikra GHILOUFI (English) 1-17

EXERGY ANALYSIS OF A SINGLE-CYLINDER FOUR-STROKE GASOLINE ENGINE

Exergy Analysis of A Single-Cylinder Four-Stroke Gasoline Engine

Richard Balthi MSHELIA, Rabo YUSUF, Solomon SUDI (English) 18-28

KENEVİR ATIKLARININ KARBONİZASYONU VE AKTİF KARBON ELDESİ

Carbonization of Hemp Waste and Obtaining Activated Carbon

Aydan AKSOĞAN KORKMAZ, Yunus ÖNAL 29-39

A GEOPARK CANDIDATE, BOZKIR-CENTRAL TURKEY

Bir Jeopark Adayı, Bozkır-Orta Anadolu

Kerim KOCAK, Veysel ZEDEF, Gürsel KANSUN, Adnan DÖYEN (English) 40-48

FARKLI LİNYİTLERİN KISA VE ELEMENTEL ANALİZ VERİLERİNE DAYANARAK ÜST ISIL DEĞERLERİNİN HESAPLANMASI

Calculation of Higher Heating Values of Different Lignites Based on Proximate and Ultimate Analysis Data

Aydan AKSOĞAN KORKMAZ 49-60

KARIŞTIRMALI BİLYALI DEĞİRMENDE BİYO-DOLGU MALZEMESİ ÜRETİMİNDE ÖĞÜTME YARDIMCILARININ ETKİSİ

The Effect of Grinding Aids in the Production of Bio-Filling Material in Stirred Media Mill

Diler KATIRCIOĞLU BAYEL, Esmatullah WAHIB TOGHAN 61-71

TÜRKİYE'DEKİ DEMİRYOLU ENERJİ TÜKETİMİNİN YAPAY SİNİR AĞLARI İLE TAHMİN EDİLMESİ

Prediction of Railway Energy Consumption in Turkey Using Artificial Neural Networks

Emre KUŞKAPAN, Merve Kayacı ÇODUR, Muhammed Yasin ÇODUR 72-84

SERPANTİN KANAL YAPISINA SAHİP SİLİNDİRİK BİR PEM YAKIT PİLİNİN SAYISAL OLARAK İNCELENMESİ Numerical Analysis of a Cylindrical PEM Fuel Cell with Serpentine Channel Structure Tunahan GÜNDÜZ, Tolga DEMİRCAN	85-101
MS HASTALIĞININ TEDAVİSİNE YÖNELİK YENİ SFİNGOSİN-1-FOSFAT RESEPTÖR MODÜLATÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ Development of New Sphingosine-1-Phosphate Receptor Modulators for the Treatment of MS Disease Birsen HUYYLU, Gozde YALCIN OZKAT	102-114
KÜRESEL ISINMAYA BAĞLI SICAKLIK ARTIŞININ EVAPOTRANSPIRASYON (PET) ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN 1960-2016 PERİYODU BOYUNCA KARS İLİ İÇİN İNCELENMESİ Investigation of the Effect of Temperature Increase Due to Global Warming on Potential Evapotranspiration (PET) for Kars Province during the 1960-2016 Period Emre TOPÇU, Şerife Pınar GÜVEL	115-129
TÜRKİYE'DE YERALTI BARAJLARININ UYGULANABİLİRLİĞİ VE "YERALTI BARAJLARI EYLEM PLANI" NIN DEĞERLENDİRİLMESİ Applicability of Underground Dams in Turkey and Evaluation of the "Underground Dams Action Plan" Ahmet APAYDIN	130-146
A C4.5 – CART DECISION TREE MODEL FOR REAL ESTATE PRICE PREDICTION AND THE ANALYSIS OF THE UNDERLYING FEATURES Gayrimenkul Fiyat Tahmini ve Alttaki Özelliklerin Analizi İçin C4.5 – CART Karar Ağacı Modeli Sait Can YÜCEBAŞ, Melike DOĞAN, Levent GENÇ (English)	147-161
FARKLI TÜR BOR MİNERALLERİNİN JEOPOLİMER ESASLI HARÇLARIN MEKANİK VE MİKRO YAPI ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ The Effect of Different Types of Boron Minerals on the Mechanical and Microstructural Properties of Geopolymer Based Mortars Oğuzhan ÖZTÜRK	162-174
MAKİNE KONSTRÜKSİYONUNDA KULLANILABİLİRLİK İÇİN HASTELLOY C-22 SÜPER ALAŞIMININ AŞINMA DİRENCİNİN KRİYOJENİK İŞLEM İLE ETKİLEŞİMİNİN İNCELENMESİ Investigation of the Interaction of Wear Resistance of Hastelloy C-22 Super Alloy with Cryogenic Process for Usability in Machine Construction Muhammed Salih GÜL, Hasan GÖKKAYA, Bilgehan KONDUL, Muhammet Hüseyin ÇETİN	175-188
EFFICIENT AND SELECTIVE ANTITUMOR AGENTS BASED ON CATIONIC CALIXARENES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND ANTIPROLIFERATIVE PROPERTIES Kationik Kaliksarenlere Dayalı Etkili ve Seçici Antitümör Ajanlar: Sentez, Karakterizasyon ve Antiproliferatif Özellikler Mehmet OGUZ	(English) 189-199
İKİLİ KÜP MODELLERİNİN AKIŞ ALANINA FARKLI AÇIKLIK ORANLARINDA YERLEŞTİRİLMESİNİN AKIŞ YAPISINA ETKİSİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ Experimental Investigation of the Effect of Placing Binary Building Models to the Flow Area at Different Ratios on Flow Structure of Buildings Cemre POLAT, Doğan Burak SAYDAM, Mustafa SÖYLER, Coşkun ÖZALP	200-214

YÜKSEK BASINÇLI SANTRİFÜJ FAN PERFORMANSININ DENEYSEL VE SAYISAL İNCELENMESİ

Experimental and Numerical Investigation of High-Pressure Centrifugal Fan Performance

Hacı İbrahim KARAOKUR, Orhan Erdal AKAY 215-228

POLİETİLEN GLİKOL DİMETİLAKRİLAT DOKU İSKELELERİNİN DENTRİTİK GÖZENEKLERİ GENİŞLETİLMİŞ MEZOGÖZENEKLİ SİLİKA NANOPARÇACIKLAR İLE KATKILANDIRILMASI VE *IN VITRO* İNCELEMELERİ

Integration of Dendritic Mesoporus Silica Nanoparticles with Enlarged Pores into Polyethylene Glycol Dimethacrylate Scaffold and *In Vitro* Investigations

Didem ŞEN KARAMAN, Ayşenur PAMUKÇU 229-239

FABRICATION OF THE P-N JUNCTION ULTRAVIOLET PHOTODETECTORS BASED ON METAL OXIDE NANOPARTICLES

Metal Oksit Nanopartikül Esaslı P-N Eklem UV Fotodedektörlerin Üretimi

İsmail Cihan KAYA (English) 240-248

Derleme Makalesi (Review Article)

SEPIYOLİT CEVHERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ VE ISIL DAVRANIŞI

General Properties and Thermal Behavior of Sepiolite Ore

Hilal Asya KARABULUT, Yasemen KALPAKLI 249-273



PROPAGATION CHARACTERISTICS OF SURFACE AND IN-DEPTH VIBRATIONS IN SAND GROUNDS: A COMPARATIVE ANALYSIS

¹Bilgehan KEKEÇ , ²Dhikra GHILOUFI 

*Konya Technical University, Engineering and Natural Sciences Faculty, Mining Engineering Department,
Konya, TÜRKİYE*

¹bkekec@ktun.edu.tr, ²ghiloufi.dhikra@gmail.com

(Geliş/Received: 21.02.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 10.03.2021)

ABSTRACT: This paper aims to investigate the propagation characteristics of blast-induced ground vibrations in loose dry sand under surface and underground vibration conditions by monitoring the particle velocities and dominant frequencies of artificially generated ground vibrations. For this purpose, a ball drop apparatus was used to generate surface and underground vibrations at different depths. The free fall of the ball induced ground vibrations by impact. A total of 60 laboratory-scale ground vibration monitoring tests were performed on 4 physical models placed in a tank designed for this study. The vibrations were monitored on the surface of the sand filling the tank. The obtained results demonstrated that surface vibrations resulted in higher particle velocities than those generated by underground vibrations and that particle velocities measured on the ground surface decreased as the depth of the underground vibration source increased. The frequency analysis emphasized that only low frequencies (<40 Hz) were generated by surface ground vibration monitoring tests whereas 86.67% of those induced by underground vibration monitoring tests were high frequencies (>40 Hz). It was also determined that increasing the depth of the vibration source resulted in decreasing the dominant frequency range within the range of high frequencies (>40 Hz).

Keywords: Blast-induced ground vibration, Sand, PPV, PVS, Dominant frequency

Kum Zemin Yüzeyinde ve Derininde Meydana Gelen Titreşimlerin Yayılım Karakteristikleri: Karşılaştırmalı Bir Çalışma

ÖZ: Bu makale, gevşek kum zemin yüzeyinde ve derininde meydana gelen patlatma kaynaklı titreşimlerin yayılım karakteristiklerini, patlatma ile birlikte ortaya çıkan baskın frekans ve parçacık hızları gibi parametrelerin takibiyle araştırmayı amaçlamaktadır. Bu amaçla, titreşimlerin simülasyonunu sağlamak için, yüzeyde ve yer altında belirli seviyelerden düşerek buna kaynak oluşturacak bir çelik bilye kullanılmıştır. Bu bilye, serbest düşme aparatı yardımıyla istenilen derinlik seviyesinde zemin titreşim dalgaları oluşturmaktadır. Oluşturulan darbelerin yarattığı titreşim yayılımları, üst yüzeyde belirli noktalara yerleştirilen patlatma sismografı kullanılarak takip edilmiştir. Bu çalışma için tasarlanan bir tank içerisine kurulan 4 fiziksel model üzerinde laboratuvar ölçekli toplam 60 adet yer titreşim izleme testi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar irdelendiğinde, yüzeyde oluşturulan darbelerin oluşturduğu titreşimlerinin yarattığı parçacık hızlarının yer altında oluşturulan darbelerin oluşturduğu titreşim değerlerinin yarattığı parçacık hızlarına göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, yer altı titreşim kaynağının derinliğinin artmasıyla, zemin yüzeyinde ölçülen parçacık hızının da azaldığı gözlemlenmiştir. Frekans analizi sonuçları, yüzey zemin titreşim izleme testleri ile yalnızca düşük frekansların (<40 Hz) üretildiğini, yer altı titreşim izleme testlerinin ise % 86.67'sinin yüksek frekanslar (>40 Hz) olduğunu göstermiştir. Son olarak, titreşim kaynağının derinliğinin artmasının, yüksek frekanslar (>40 Hz) aralığında baskın frekans aralığının azalmasına neden olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Patlatma kaynaklı zemin titreşimleri, Kum, PPV, PVS, Baskın frekans

1. INTRODUCTION

Drilling and Blasting (D&B) is regarded as the most effective and cost-efficient rock fragmentation technique in quarrying, mining, tunnelling and numerous civil engineering applications such as subway, highway and dam construction projects (Ozer, 2008; Wang *et al.*, 2013; Singh and Singh, 2005; Silva *et al.*, 2019; Kekeç and Bilim, 2014; Nateghi, 2012). Only 20-30% of the energy released by a blast ensures the breakage and displacement of the rock mass (Shi *et al.*, 2016; Singh and Singh, 2005). The remaining energy spreads from the blastholes to the surrounding rock mass, structures and environment (Shi *et al.*, 2016) translating into adverse effects such as ground vibration, airblast, flyrock, noise, backbreaks and overbreaks (Monjezi *et al.*, 2011; Singh and Singh, 2005; Singh, 2004). Long considered as the most hazardous impact generated by blasting activities (Kekeç *et al.*, 2015; Monjezi *et al.*, 2010), blast-induced ground vibration (BIGV) has always been a major concern to planners and environmentalists (Nateghi, 2012) especially that an increasingly higher number of quarries and mines operate nowadays nearby urban areas (Ainalis *et al.*, 2017). In fact, BIGV has a detrimental effect on adjacent and remote structures (Nateghi, 2011) such as buildings, dams, roads, railways, natural slopes, mine slopes and underground activities conducted in close proximity (Singh and Singh, 2005; Singh, 2004; Monjezi *et al.*, 2010; Shi *et al.*, 2016). Besides, ground vibrations induced by blasting activities can disturb the neighboring residents and cause complaints and lawsuits. Therefore, predicting and monitoring BIGV levels are essential steps towards adopting the necessary measures to minimize their harmful effects (Shi *et al.*, 2016).

As recommended by numerous damage criterion standards such as the standard introduced the U. S. Bureau of Mine (USBM RI 8507), the German standard (DIN 4150), the Indian standard (Indian DGMS Standard) and the French standard (87/70558), the intensity (Peak Particle Velocity) and the frequency are the most commonly used parameters in the studies assessing BIGV damages. Peak particle velocity (PPV) is defined as the maximum instantaneous velocity of a particle at a point during a given time interval measured simultaneously along all three perpendicular components (Longitudinal, Vertical and Transverse) (Avellan *et al.*, 2017). The following equation is used to predict PPV levels (Duvall and Petkof, 1959):

$$PPV = k (SD)^{-\beta} \quad (1)$$

Where PPV is Peak Particle Velocity (mm/s), SD is the scaled distance (m/kg^{1/2}), k is a ground transmission coefficient and β is a specific geological constant.

$$SD = \frac{R}{\sqrt{Q}} \quad (2)$$

Where SD is the scaled distance (m/kg^{1/2}), R is the distance between the charge point and the monitoring point (m) and Q is the maximum charge per delay (kg).

PPV is the most accepted and used parameter to quantify the intensity of BIGV and assess its potential structural damages (Konya and Walter, 2006; Alcudia *et al.*, 2007; Karadogan *et al.*, 2014). However, Peak Vector Sum PVS (mm/s) is an equally effective indicator in the assessment of BIGV's intensity. In fact, numerous studies even highlighted the advantages of adopting PVS over PPV because of its higher safety factor (Gu *et al.*, 2017; Gu *et al.*, 2016; Torres VF *et al.*, 2018) as it incorporates the effect of all the components which consequently increases its magnitude (Alcudia *et al.*, 2007). PVS defined as the square sum of the particle velocities measured along all three components (Longitudinal, Transverse and Vertical) is expressed as shown below:

$$PVS = \sqrt{PVL^2 + PVT^2 + PVV^2} \quad (3)$$

Where PVS is Peak Vector Sum (mm/s), PVL is Particle Velocity Longitudinal (mm/s), PVT is Particle Velocity Transverse (mm/s) and PVV is Particle Velocity Vertical (mm/s).

Besides PPV and PVS, the frequency content also plays a primary role in the evaluation of BIGV. Numerous papers emphasized the importance of the frequency content in assessing the dynamic response of structures to BIGV (Yang *et al.*, 2016; Lu, 2005; Monjezi *et al.*, 2011). The frequencies generated by ground vibrations are affected by numerous parameters such as the physico-mechanical properties of the rock masses, the distance between the vibration source and the monitoring point, the technical specifications of the explosive material and the adopted blast design (Yang *et al.*, 2016). The dominant frequency of BIGV affect the persistence of the vibration and its amplification or reduction characteristics in structures (Singh and Roy, 2008). Potential structural damages and human disturbances caused by BIGV are determined by the particle velocity and the low-frequency portion of the seismic waves induced by the blast (Aloui *et al.*, 2016) because low frequencies (<40 Hz) are potentially more damaging than high frequencies (> 40 Hz) (Siskind *et al.*, 1980; Pal Roy, 1998; Zeng *et al.*, 2018). High damages are significantly correlated with the low frequency portion of the BIGV because of the resonance effect, which occurs when the frequencies of the seismic waves generated by a blast overlap the natural frequency range of the structure (5-16 Hz) and consequently amplifies the resulting vibration amplitude (Aloui *et al.*, 2016; Singh and Roy, 2008; Yang *et al.*, 2016).

Numerous scholars inspected surface and underground blast-induced vibrations in quarries and mines under different geological and geotechnical contexts and conducted comparative analyses on the resulting particle velocities and frequency contents. Shi *et al.* (2016) examined PPV values generated by bench blasting at the surface and in an underground transport tunnel of an open-pit mine and determined that for the same ground vibration distance, PPV levels recorded at the surface were in most cases higher than their corresponding values in the underground tunnel. Based on the obtained results, the authors established that BIGV waves undergo an energy loss (damping effect) as they travel from the surface to the underground. Singh *et al.* (2015) investigated BIGV in a zinc mine operating both open-pit and underground. In this study, the authors demonstrated that as a result of geometrical spreading and the presence of underground voids, for the same scaled distance, surface PPV values were higher than their corresponding values measured underground. The paper also illustrated that low frequency vibrations were recorded on the ground surface whereas high frequency vibrations were recorded in the underground openings. Dogan *et al.* (2013) carried out experimental blasting operations in a site formed of alternating layers of gravelly, sandy and clayey units. The obtained results indicated that for the same scaled distance, PPV values measured during the conduct of underground blasts were up to 95% lower than those recorded in surface blasts and that the dominant frequencies recorded underground were up to 78 % lower than those recorded on the surface. Based on data from 20 different mines in India, Pal Roy (1998) concluded that contrarily to surface blasting operations where both low and high frequencies are generated, underground blasts produce only high frequencies.

The aim of this research paper is to review the characteristics of surface and underground blast-induced vibrations in loose dry sand grounds located nearby hard rock blasting sites. This study presents a comparative analysis of PPV, PVS and the dominant frequency levels in loose dry sand under surface and underground vibration conditions. Furthermore, the effect of increasing the simulation depth of underground vibrations on the resulting particle velocities and dominant frequency ranges is examined and interpreted.

The findings of this paper provide an insight into the characteristics of blast-induced ground and underground vibration waves in loose dry sand grounds located nearby hard rock blasting sites. The obtained results allow a better understanding of the potential structural damages due to BIGV to structures built on loose dry sand grounds. Furthermore, the findings of this paper are of great value in the prediction of the responses of the inhabitants of these structures which allows adopting the necessary measures to minimize, if not eliminate, any potential damages.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Sand Material

The experimental investigation conducted under the scope of this study falls within an extensive research project that examines the propagation mechanisms of BIGV in sand, clay and sand-clay layered mediums. Similarly, to the laboratory-scale experimental studies conducted on loose dry, compacted and water-saturated sand (Kekeç and Ghiloufi, 2021) and those carried out on loose dry clay and sand-clay layered media (Kekeç and Ghiloufi, 2020), the sand used in this study is a 0-4 mm washed sand obtained from a sand quarry operating on the road connecting the cities of Konya and Ankara in Turkey. Table 1 highlights the physical properties of the sand used in this study.

Table 1. Physical properties of the sand used in the study

Parameter	Value
Soil classification	SW
Effective particle size D10 (mm)	0.17
D30 (mm)	0.7
D60 (mm)	2
Uniformity coefficient C_u	11.77
Coefficient of curvature C_c	1.44
Specific weight (kN/m^3)	26.90
Loose dry bulk density $\gamma_{k,\min}$ (kN/m^3)	14.20
Compact dry bulk density $\gamma_{k,\max}$ (kN/m^3)	19.50
Minimum void rate e_{\min} (%)	38
Maximum void rate e_{\max} (%)	89

2.2. Tank

In order to conduct a comparative analysis on the blast-induced particle velocities and dominant frequency ranges in loose dry sand, laboratory-scale vibration monitoring tests were conducted on 4 physical models (Model 1, Model 2, Model 3 and Model 4) set up in a tank. The rectangular prism shaped tank designed for this purpose is 112.9 cm long, 39 cm wide and 80.8 cm high (Fig. 1). The front and the back of the tank are made of a 1.5 cm thick tempered glass. The bottom and the sides are made of iron.

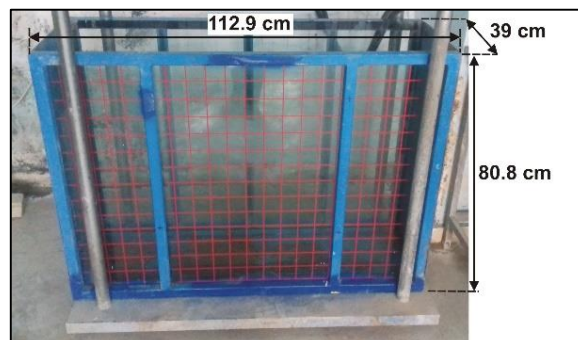


Figure 1. Dimensions of the tank used in the laboratory-scale vibration monitoring tests.

2.3. Simulation of Surface and Underground Blast-Induced Vibrations

Before starting the ground vibration monitoring tests on the above-mentioned physical models, the tank was first filled with approximately 370 Kg of loose dry sand up to the 60 cm level of the tank. A ball drop apparatus placed on top surface of the sand filling the tank enabled replicating BIGV generated by surface blasting activities (Fig. 2). The working principle of the ball drop apparatus consists of releasing a 102.8 gr steel ball from a specific height which enables the fall of this ball onto the sand filling the tank generating ground vibration waves similar to those induced by surface blasting activities. The apparatus consists of an aluminum pipe secured inside an 18.2 cm high and 24.5 cm wide wooden stand. The 55 cm long pipe allows dropping the steel ball from 5 different levels located at heights of 55 cm, 45 cm, 35 cm, 25 cm and 15 cm. A pin ensures holding the ball inside the pipe at the intended ball drop level. For each ground vibration monitoring test conducted under the scope of this study, the steel ball was released from the ball drop level located at a height of 45 cm from the surface of the loose dry sand filling the tank. It is important to emphasize that the fall of the steel ball from the same level always results in releasing the same amount of seismic energy in each ground vibration monitoring test (Kekeç, 2010).

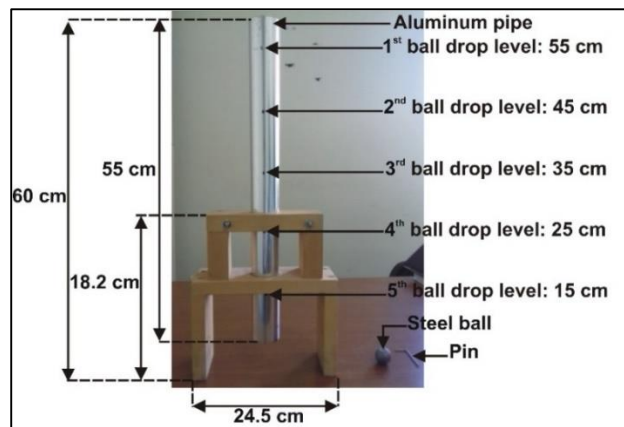


Figure 2. The Ball drop apparatus.

The ball drop apparatus was used in Model 1 to generate surface blast-induced vibrations. For models 2, 3 and 4, the ball drop apparatus was positioned above a PVC pipe placed inside the sand filling the tank to ensure simulating underground blast-induced vibrations at depths of 15 cm, 30 cm and 45 cm. To assess the effect of the depth of the vibration source on the resulting PPV values, PVS values and the dominant frequency ranges in loose dry sand, a 5 cm-diameter PVC pipe was placed inside the sand filling the tank. In models 2, 3 and 4, the length of the PVC pipe was 15 cm, 30 cm and 45 cm, respectively. Thus, as the pin was pulled from the ball release level located at a height of 45 cm from the base of the apparatus, instead of falling onto the surface of the sand filling the tank, the steel ball fell inside the PVC pipe creating underground vibrations at the intended depth. Fig. 3 emphasizes the 45 cm long PVC pipe placed inside the loose dry sand in Model 4.



Figure 3. Positioning of the PVC pipe inside the sand in Model 4.

2.4. Description of the Physical Models

Four physical models namely model 1, model 2, model 3 and model 4 were inspected under the scope of this study. A total of 15 ground vibration monitoring tests were carried out on each of these model.

The surface ground vibration events simulated in model 1 and the underground vibration monitoring events generated at depths of 15 cm, 30 cm and 45 cm in models 2, 3 and 4, respectively, were monitored using an InstanTel Minimate Plus vibration monitor. The transducer (geophone) was placed on the top surface of the sand filling the tank at a distance of 60 cm from the ball drop apparatus. For each ground vibration monitoring test, particle velocity time history, Peak Particle Velocity Longitudinal PVV_L (mm/s), Peak Particle Velocity Transverse PVV_T (mm/s), Peak Particle Velocity Vertical PVV_V (mm/s) and PVS (mm/s) levels were monitored and recorded by the InstanTel Minimate Plus seismograph. Fig. 4 displays a schematic presentation of the physical models investigated under the scope of this study.

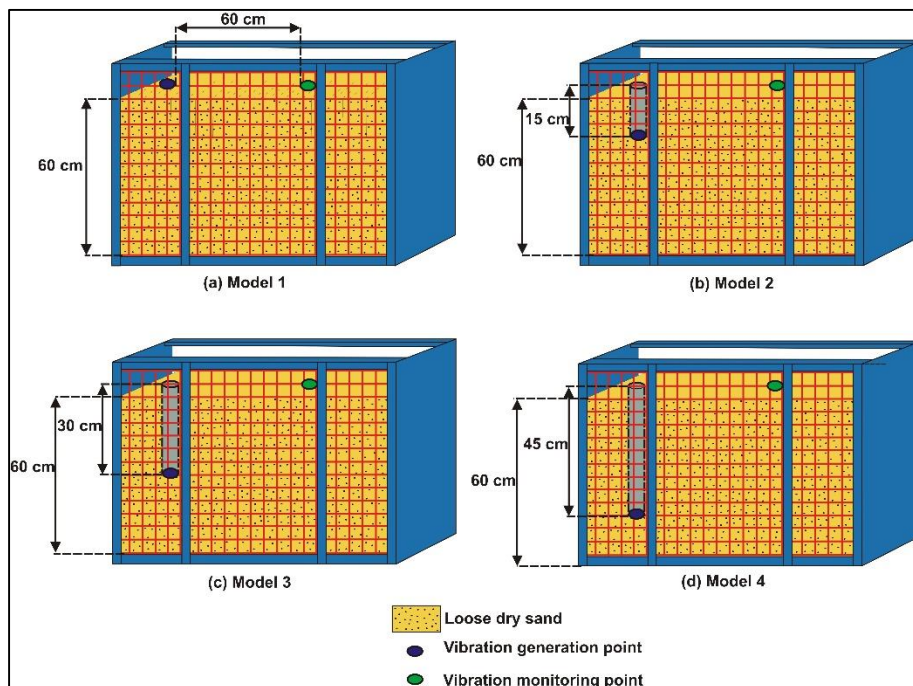


Figure 4. Schematic presentation of (a) model 1, (b) model 2, (c) model 3 and (d) model 4.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The experimental investigation consisted of conducting 15 ground vibration monitoring tests on each of the 4 physical models defined and described in the preceding section. For each of the performed ground vibration monitoring tests, particle velocity time history, Peak Particle Velocity Transverse PVV_T , Peak Particle Velocity Vertical PVV_V , Peak Particle Velocity Longitudinal PVV_L and Peak Vector Sum PVS values were recorded by the Instantel Minimate Plus vibration monitor connected to a triaxial transducer (geophone). The geophone was set up on the top surface of the sand filling the tank at a distance of 60 cm from the ball drop apparatus as illustrated in Fig. 4. Data collected and stored by the monitoring unit of the seismograph were then transferred to the Blastware software, the companion software of the Instantel Minimate Plus vibration monitor that enables managing the recorded events and conducting different operations on the registered data sets such as waveform event and frequency analyses.

Fast Fourier analysis (FFT), one of the fundamental features of the Blastware software, ensured assessing the frequency content of the waveforms procured from the ground vibration monitoring tests by converting the vibration time history into the frequency domain. Thus, the Transverse dominant frequency F_T (Hz), Vertical dominant frequency F_V (Hz) and Longitudinal dominant frequency F_L (Hz) of each ground vibration monitoring event were quantified and the dominant frequency of each event was determined as the frequency corresponding to the highest PPV value.

3.1. Particle Velocity Analysis

Table 2 summarizes PVV_T , PVV_V , PVV_L , PPV and PVS values measured at each ground vibration monitoring event. For the purpose of reviewing both particle velocity descriptors i.e. PPV (mm/s) and PVS (mm/s) in loose dry sand under surface and underground vibration conditions, the maximum PPV and PVS values measured during the ground vibration monitoring tests of each physical model, referred to as PPV_{max} and PVS_{max} , were considered for the analysis and interpretation of the collected experimental data (Table 2).

To compare the evolution of particle velocity levels in loose dry sand under surface and underground vibration conditions, PPV_{max} and PVS_{max} values were plotted against the simulation depth of the vibration as emphasized in Fig.5 (the depth value 0 on the x-axis represents surface ground vibrations simulated on the top surface of the loose dry sand filling the tank).

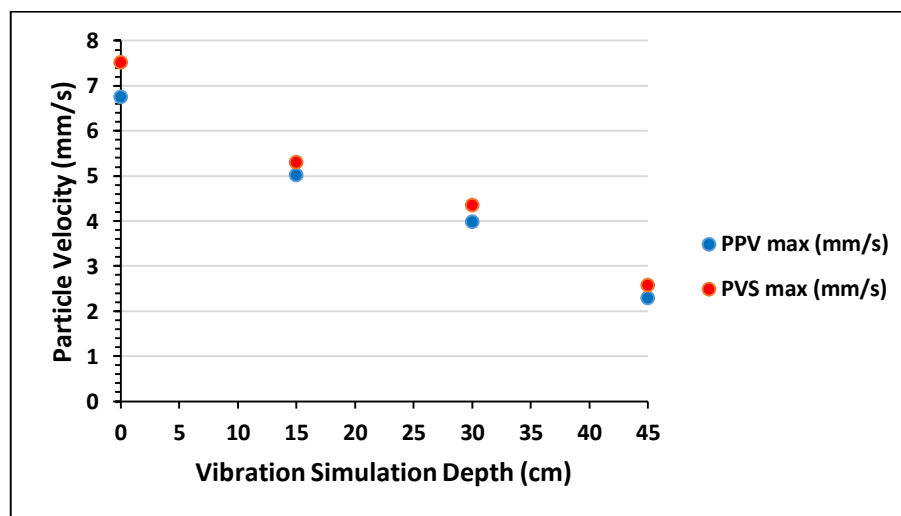


Figure 5. Evolution of PPV_{max} and PVS_{max} values in loose dry sand generated at different vibration simulation depths.

As emphasized in Fig.5, for both surface and underground vibrations recorded at the monitoring point placed on the top surface of the loose dry sand filling the tank at a distance of 60 cm from the ball

drop apparatus, all of PVS_{max} values were higher than PPV_{max} values. The results of the ground vibration monitoring tests conducted on the first physical model (model 1) where surface ground vibrations in loose dry sand were simulated, indicate that PVS_{max} value (7.53 mm/s) was 11.39% higher than PPV_{max} value measured at the same monitoring point (6.76 mm/s). In models 2, 3 and 4 where underground vibrations were simulated at depths of 15 cm, 30 cm and 45 cm, the recorded PVS_{max} levels were respectively 5.57%, 9.55% and 12.17% higher than their corresponding PPV_{max} values.

These results demonstrate that for the same monitoring distance, PVS displays a higher safety factor than PPV. Therefore, when evaluating both surface and underground vibrations caused by hard rock blasting activities conducted nearby loose dry sand grounds, adopting PVS as the assessment parameter ensures safer prediction of ground vibration damages.

Table 2. Results of the ground vibration monitoring tests.

Physical Model	Test No	PPV_T (mm/s)	PPV_V (mm/s)	PPV_L (mm/s)	PPV (mm/s)	PVS (mm/s)	PPV_{max} (mm/s)	PVS_{max} (mm/s)
Model 1	1	2.44	1.48	4.43	4.43	5.16	6.76	7.53
	2	2.78	2.27	4.98	4.98	5.85		
	3	2.67	2.13	5.68	5.68	6.35		
	4	2.92	1.97	5.1	5.1	6.17		
	5	2.78	2	5.52	5.52	6.16		
	6	2.86	2.43	5.97	5.97	6.66		
	7	2.65	2.27	4.73	4.73	5.5		
	8	3.08	2.44	6.05	6.05	6.83		
	9	2.54	2.29	5.73	5.73	6.54		
	10	2.89	2.51	4.94	4.94	5.84		
	11	2.79	2.38	5.65	5.65	6.61		
	12	3.24	2.59	6.4	6.4	7		
	13	2.83	2.6	6.14	6.14	6.85		
	14	3.14	2.95	6.3	6.3	7.04		
	15	3.03	2.65	6.76	6.76	7.53		
Model 2	1	1.76	4.6	3.11	3.11	5.07	5.03	5.31
	2	1.52	4.71	3.38	4.71	5.24		
	3	2.68	4.16	3.1	4.16	4.31		
	4	2.7	3.14	3.05	3.14	3.45		
	5	2.48	4.38	3.11	4.38	4.85		
	6	2.08	3.13	3.54	3.54	3.86		
	7	1.41	3.37	2.52	3.37	4.01		
	8	1.83	3.91	3.1	3.91	4.44		
	9	1.49	4.19	2.54	4.19	4.61		
	10	1.86	3.68	2.48	3.68	4.03		
	11	1.84	3.76	2.21	3.76	4.2		
	12	1.7	5.03	2.22	5.03	5.31		
	13	1.92	4.38	2.41	4.38	4.99		
	14	2.05	4.97	2.13	4.97	5.15		
	15	2.54	4.29	2.24	4.29	4.4		
Model 3	1	1.86	3.13	2.65	3.13	3.72	3.98	4.36
	2	1.54	3.33	3.24	3.33	4.19		
	3	1.89	3.4	2.75	3.4	3.83		
	4	1.68	3.59	2.25	3.59	4.13		
	5	1.51	3.94	2.52	3.94	4.34		
	6	1.78	3.98	2.35	3.98	4.36		
	7	1.38	2.7	2.84	2.84	3.59		
	8	1.29	3.33	2.91	3.33	3.84		
	9	1.75	3.68	2.73	3.68	4.15		
	10	1.92	3.14	2.25	3.14	3.63		
	11	2.1	3.51	2.97	3.51	3.99		
	12	2.05	3.83	2.14	3.83	4.13		
	13	2.4	3.44	2.51	3.44	3.98		
	14	1.4	3.3	3.27	3.3	4.02		

	15	1.97	3.94	2.29	3.94	4.19		
Model 4	1	1.46	1.64	1.48	1.64	2.1	2.3	2.58
	2	1.43	1.84	1.89	1.89	2.28		
	3	1.62	2	1.89	2	2.49		
	4	1.41	1.56	1.4	1.56	2.04		
	5	1.71	2.03	1.52	2.03	2.31		
	6	1.13	1.86	1.29	1.86	1.98		
	7	2.3	1.89	1.49	2.3	2.32		
	8	2.25	1.86	1.33	2.25	2.3		
	9	1.49	1.92	2	2	2.4		
	10	1.86	1.68	1.64	1.86	2.43		
	11	1.89	2.08	1.75	2.08	2.58		
	12	1.81	1.76	1.38	1.81	2.34		
	13	1.62	1.94	1.79	1.94	2.47		
	14	2.27	1.57	1.48	2.27	2.51		
	15	1.94	1.71	1.29	1.94	2.14		

The highest PPV_{max} and PVS_{max} values were obtained in model 1 where surface ground vibrations were monitored. In this model, PPV_{max} and PVS_{max} levels were determined as 6.76 mm/s and 7.53 mm/s, respectively. These results indicate that in loose dry sand at the same monitoring point, surface ground vibrations generate higher particle velocities (PPV and PVS) than those induced by underground ones.

When the effect of the underground vibration source depth on the resulting particle velocity levels was examined based on the data collected from models 2, 3 and 4, it was observed that increasing the simulation depth of the underground vibration source led to a decrease in the recorded PPV_{max} and PVS_{max} values. At the same monitoring point placed on the top surface of the sand, the recorded PPV_{max} values generated at depths of 15 cm, 30 cm and 45 cm, were respectively 25.6%, 41.12% and 65.98% lower than their corresponding value induced by surface ground vibrations in model 1. Under the same experimental conditions, PVS_{max} levels generated at depths of 15 cm, 30 cm and 45 cm, were respectively 29.48%, 42.1% and 65.74% lower than their corresponding value induced by surface ground vibrations in model 1. These observations emphasize the major role played by the location (surface/underground) and the depth of the ground vibration source on the resulting particle velocity level. The equations describing the attenuation of PPV_{max} and PVS_{max} levels are presented in Fig. 6. These attenuation equations are expressed as follows:

$$\text{For } PPV_{max}: y = -0.0962 x + 6.682 \quad (R^2 = 0.9918) \quad (4)$$

$$\text{For } PVS_{max}: y = -0.1053 x + 7.315 \quad (R^2 = 0.9789) \quad (5)$$

The attenuation equations of PPV_{max} and PVS_{max} are both characterized by high R-squared values. R-squared values reached 99.18 % and 97.89% in Eq. (4) and Eq. (5), respectively.

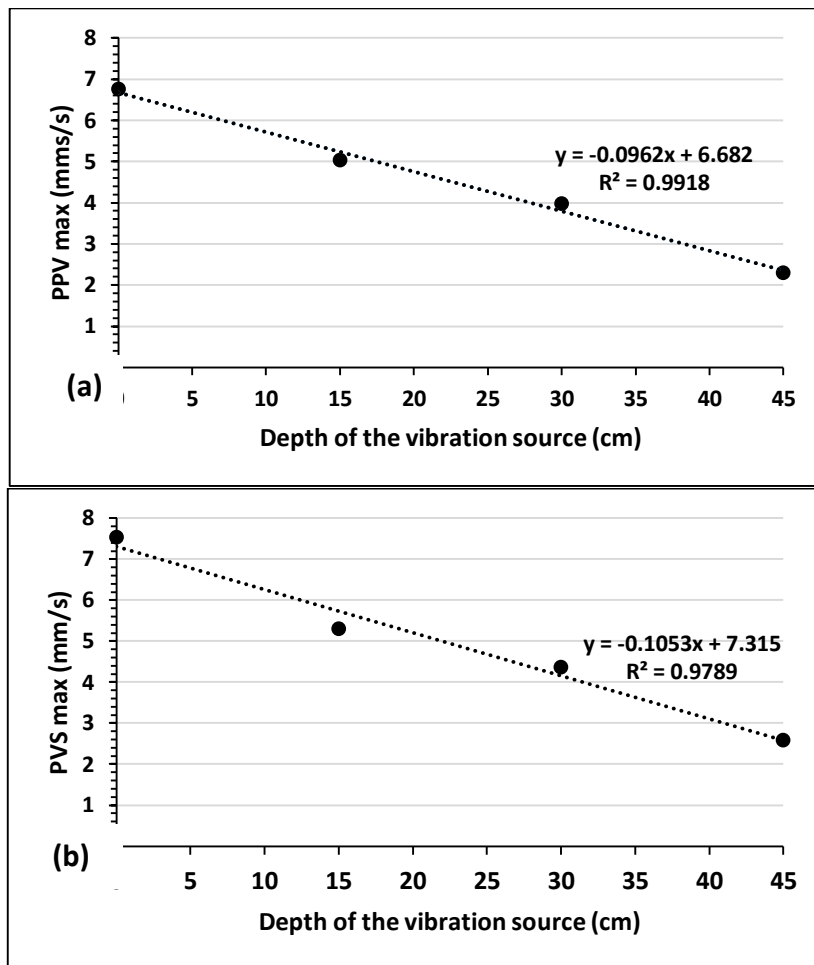


Figure 6. Attenuation equations of (a) PPV_{max} and (b) PVS_{max} in loose dry sand.

The gradual decrease in PPV_{max} and PVS_{max} values as the vibration source was simulated deeper under the ground surface is caused by seismic attenuation. Because of seismic attenuation also known as absorption, particle velocities (PPV and PVS) decrease as the distance between the vibration source and the monitoring point increases. In model 1, the geophone was placed at a distance of 60 cm from the ground vibration simulation point. In models 2, 3 and 4 the distance between the underground vibration simulation point and the geophone placed on the top surface of the sand filling the tank was 6.18 cm, 6.7 cm and 7.5 cm, respectively (Fig. 7). These distances were calculated using the Pythagorean Theorem. The obtained results demonstrate that in loose dry sand, increasing the simulation depth of ground vibrations results in increasing the distance separating the vibration source and the monitoring point placed on the surface which consequently induces a decrease in the resulting PPV and PVS values.

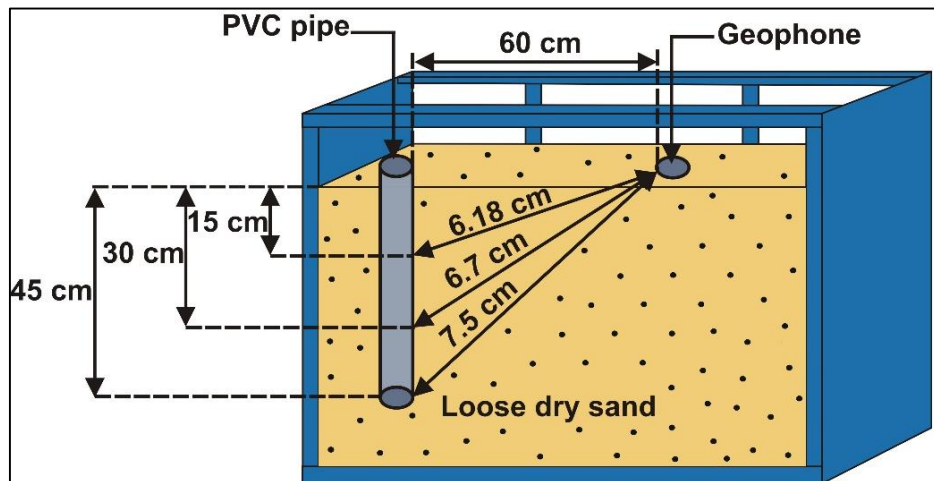


Figure 7. Distance between the vibration simulation point and the geophone in models 1, 2, 3 and 4 (scale non respected).

3.2. Frequency analysis

Analyzing the frequency content of surface and underground blast-induced vibrations is a substantial aspect of assessing their potential structural damages and human responses to these vibrations. Frequencies below 40 Hz are correlated with high structural damaging potentials and human disturbances and those below 10 Hz are particularly notorious because of the large ground displacement and high strain levels they cause (Siskind *et al.* 1980). Furthermore, contrarily to high frequencies which do not pose any stability or safety risks (Zeng *et al.*, 2018), low frequencies can overlap with structures' natural frequencies (5-16 Hz) which amplifies the resulting ground motion and further increments their damaging potentials. This phenomenon is known as the resonance effect. Thus, evaluating the frequency content of the seismic waves generated by a blast is a crucial process in the assessment of the potential damages caused by BIGV.

Numerous methods such as the inversion of time periods, response spectrum techniques, Zero-Crossing method (ZC) and Fast Fourier Transform (FFT) can be used to analyze the frequency content of BIGV events. Fast Fourier Transform (FFT) considered to be the most accurate among these techniques (Çakmak, 2007; Kalaycı *et al.*, 2014), enables the analysis of the frequency content of the waveforms released by the vibration source and transforms the vibration time history (a time based function) into the frequency domain (a frequency based function). The FFT method ensures examining the distribution of the frequency content, identifying the dominant frequency and determining the frequency band potentially responsible for damages and disturbances (Pal Roy, 1998).

For each of the 4 physical models investigated under the scope of this experimental study, 15 ground vibration tests were monitored and interpreted. Fast Fourier Transform (FFT) analysis was conducted on each ground vibration event using Blastware software, the companion software of the InstanTel Minimate Plus vibration monitor. Fig. 8 displays an FFT analysis example conducted by Blastware software. Table 3 emphasizes the results of the FFT analysis conducted on the 60 ground vibration monitoring events investigated within the framework of this study. Each event is characterized by its Transverse dominant frequency F_T (Hz), Vertical dominant frequency F_V (Hz), Longitudinal dominant frequency F_L (Hz) and dominant frequency (Hz). Herein, similarly to the frequency analysis approach adopted by (Dogan *et al.*, 2013), the dominant frequency of each ground vibration event was determined as the frequency corresponding to the highest PPV value.

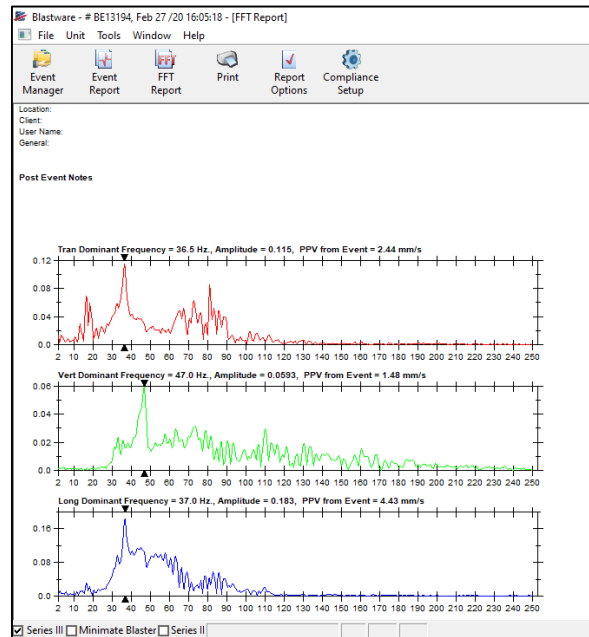


Figure 8. Example of an FFT analysis report computed by Blastware software (Model 1, 1st ground vibration monitoring test).

For each ground vibration monitoring event, F_T (Hz), F_v (Hz), F_L (Hz) and the frequency corresponding to spectral maximum in power spectrum (Zhen-xiong *et al.*, 2016) i.e. the dominant frequency, were identified as shown in Table 3. The obtained dominant frequencies were then statistically analyzed to determine their distribution ranges for each physical model. Fig. 9 illustrates the distribution of the dominant frequencies values generated by surface and underground vibrations in loose dry sand.

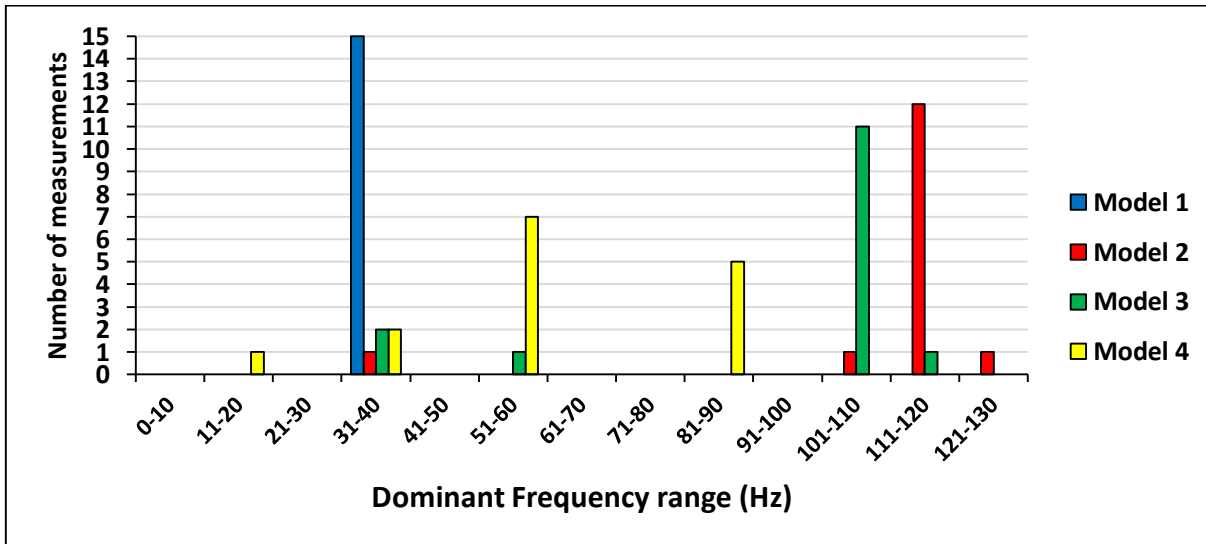
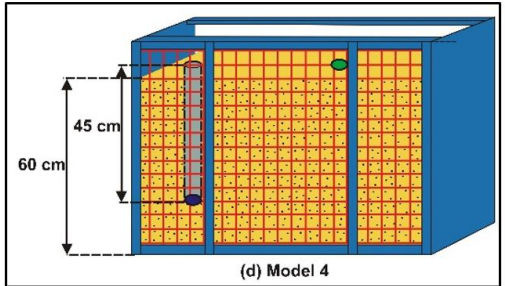


Figure 9. Distribution of the dominant frequency values in loose dry sand.

Table 3. Results of the FFT frequency analysis conducted on models 1, 2, 3 and 4.

Mode 1	Test No	Dominant frequency Transverse F_T (Hz)	Dominant frequency Vertical F_V (Hz)	Dominant frequency Longitudinal F_L (Hz)	Dominant frequency (Hz)	Schematic representation
Mode 11	1	36.5	47	37	37	<p>60 cm</p> <p>60 cm</p> <p>60 cm</p> <p>Loose dry sand</p> <p>Vibration generation point</p> <p>Vibration monitoring point</p>
	2	36.5	47.5	36.5	36.5	
	3	36.5	47	36.5	36.5	
	4	36.5	46.5	36.5	36.5	
	5	36.5	47	37	37	
	6	37	47	37	37	
	7	36.5	47	36.5	36.5	
	8	17.5	47	37	37	
	9	17.5	46	36.5	36.5	
	10	36	47	37	37	
	11	36	46.5	36.5	36.5	
	12	36.5	47	36.5	36.5	
	13	35.5	47	36	36	
	14	36	47	36.5	36.5	
	15	35	47	37	37	
	Avg .	33.73	46.9	36.66	36.66	
Mode 12	1	19.5	119	40.5	119	<p>60 cm</p> <p>15 cm</p> <p>60 cm</p> <p>Loose dry sand</p> <p>Vibration generation point</p> <p>Vibration monitoring point</p>
	2	19	119	40	119	
	3	19.5	116	40	116	
	4	19.5	118	40	118	
	5	19.5	115	40.5	115	
	6	19.5	118	40	40	
	7	20	123	40	123	
	8	19.5	118	39.5	118	
	9	19.5	119	40.5	119	
	10	19.5	116	40.5	116	
	11	19.5	120	39.5	120	
	12	19.5	115	19.5	115	
	13	19	118	39.5	118	
	14	19	104	98.5	104	
	15	19.5	119	41	119	
	Avg .	19.43	117.13	42.63	111.93	
Mode 13	1	19	108	94.5	108	<p>60 cm</p> <p>30 cm</p> <p>60 cm</p> <p>Loose dry sand</p> <p>Vibration generation point</p> <p>Vibration monitoring point</p>
	2	19.5	108	50.5	108	
	3	19.5	105	91	105	
	4	82	104	98	104	
	5	19.5	105	68	105	
	6	19.5	107	94.5	107	
	7	19	114	39.5	39.5	
	8	19.5	107	39.5	107	
	9	19.5	106	95	106	
	10	19	114	82.5	114	
	11	19.5	105	39.5	105	
	12	19.5	108	97.5	108	
	13	19.5	51.5	98	51.5	
	14	19.5	105	39.5	39.5	
	15	85.5	107	94.5	107	
	Avg .	27.96	103.63	74.8	94.3	
Mode 14	1	19.5	53	40	53	
	2	19.5	52.5	40	40	
	3	82	52	40	52	

4	19.5	52.5	71	52.5
5	20	52.5	39.5	52.5
6	20.5	52	39.5	52
7	82	52	66	82
8	82	52.5	39.5	82
9	19.5	52	40	40
10	19.5	52.5	40	19.5
11	20	52	40	52
12	82	52.5	40	82
13	19	52	40	52
14	82	52.5	39.5	82
15	82	52	39.5	82
Avg	44.6	52.3	43.63	58.36



(d) Model 4

- Loose dry sand
- Vibration generation point
- Vibration monitoring point

The evaluation of the distribution of the dominant frequency values in Model 1 demonstrate that all of the frequencies generated by surface ground vibration events were lower than 40 Hz ranging between 36 Hz and 37 Hz. Therefore, surface hard-rock blasting activities are expected to generate low frequency vibrations (below 40 Hz) in the nearby loose dry sand grounds. These low frequency vibrations are known for their high damaging potentials.

In models 2, 3 and 4, the effect of underground vibrations on the distribution of the dominant frequency values in loose dry sand was examined. For this purpose, blast-induced underground vibrations were simulated at depths of 15 cm, 30 cm and 45 cm in order to compare the obtained dominant frequency values to those induced by surface vibrations and to examine whether the depth of the blast-induced underground vibration source affects the resulting dominant frequency ranges. It was observed that except only 1 ground vibration monitoring event in model 2, 2 events in models 3 and 3 events in model 4, 39 events i.e. 86.67% of the underground vibration monitoring events in loose dry sand displayed dominant frequencies above 40 Hz.

In model 2 where underground vibrations generated at a depth of 15 cm inside the loose dry sand filling the tank were examined, the statistical analysis conducted on the resulting dominant frequencies indicated that 80 % of the dominant frequencies were in the range of 111 Hz-120 Hz, 6.66% were between 121 Hz and 130 Hz, 6.66% were in the range of 101 Hz-110 Hz and 6.66% were between 31 and 40 Hz. In model 3 where underground vibrations generated at a depth of 30 cm inside the loose dry sand filling the tank were investigated, it was demonstrated that 73.33% of the dominant frequency values were between 101 Hz and 110 Hz, 13.33 % were in the range of 31 Hz-40 Hz, 6.66% were between 111 Hz and 120 Hz and 6.66% were in the range of 31 Hz - 40 Hz. In model 4 where underground vibrations were simulated at a depth of 45 cm inside the loose dry sand filling the tank, the conducted analysis has shown that 46.66% of the dominant frequency values were in the range of 51 Hz and 60 Hz, 33.33% of these frequencies were between 81 Hz and 90 Hz, 13.33% were in the range of 31 Hz-40 Hz and 6.66% were in the range of 11 Hz-20 Hz. These results demonstrate that in the great majority of the cases, underground hard-rock blasting activities are expected to generate high frequency ground vibrations (above 40 Hz) in the nearby loose dry sand grounds which considerably reduces the risks of resonance, structural damages and human disturbances if the intensity of these vibrations do not exceed the damage threshold.

When the effect of the depth of the underground vibration source on the distribution of the dominant frequency ranges was examined in models 2, 3 and 4, it was observed that increasing the depth of the vibration source resulted in decreasing the dominant frequency range within the range of high frequencies (> 40 Hz). The dominant frequency range in models 2 determined as 111-120 Hz decreased to 101-110 Hz in model 3. In model 4, the dominant frequency range further diminished to the ranges of 51-60 Hz and 81-90 Hz. These results confirm that in loose dry sand, similarly to PPV and PVS, the dominant frequency range also decrease as the depth of the vibration source increases. As illustrated in Fig.7, the distance between the underground vibration source and the monitoring point in models 2, 3 and 4 was determined as 6.18 cm, 6.7 cm and 7.5 cm, respectively. Increasing the depth of the vibration source results

in increasing the distance separating it from the monitoring point placed on the top surface of the sand filling the tank which increases the high-frequency absorption of the seismic waves as they increasingly travel a longer distance before reaching the monitoring point.

4. CONCLUSIONS

The findings of this paper can be summarized as follows:

- For the same monitoring distance, PVS_{max} levels generated by both surface and underground blast-induced vibrations in loose dry sand were up to 12.17% higher than PPV_{max} values. Thus PVS displays a higher safety factor than PPV.
- In loose dry sand, for the same monitoring distance, surface vibrations generated higher PPV_{max} and PVS_{max} values than those induced by underground vibrations.
- In loose dry, for the same monitoring distance, increasing the depth of the ground vibration source resulted in decreasing PPV_{max} and PVS_{max} values because of seismic attenuation (absorption). In fact, increasing the depth of the vibration source led to increasing the distance separating it from the vibration monitoring point placed on the ground surface which consequently caused an increased absorption of the seismic energy before reaching the monitoring point.
- The equations describing the attenuation of PPV_{max} and PVS_{max} levels in loose dry sand were developed as follows:

For PPV_{max} : $y = -0.0962x + 6.682$ ($R^2 = 0.9918$)

For PVS_{max} : $y = -0.1053x + 7.315$ ($R^2 = 0.9789$)

The R-squared value of the PPV_{max} and PVS_{max} attenuation equations reached 99.18% and 97.89 %, respectively.

- The analysis of the distribution of the dominant frequency values in loose dry sand has shown that while surface vibrations generated only low frequencies (<40 Hz), 86.67% of the frequencies generated by underground vibrations were high frequencies (> 40 Hz).
- In loose dry sand, increasing the depth of the vibration source resulted in decreasing the dominant frequency range recorded on the ground surface within the range of high frequencies (> 40 Hz). The decrease in the dominant frequency range is explained by the high-frequency absorption of the seismic waves that proportionally increases as the distance separating the vibration source from the monitoring point increases.

5. ACKNOWLEDGMENT

This research was supported by Konya Technical University *Scientific Research Projects Coordination*.

REFERENCES


- Alcudia, A. D., Stewart, R.R., Eliuk, N., Espersen, R., 2007, Vibration and air pressure monitoring of seismic sources, *CREWES Research Report 19*.
- Aloui, M., Bleuzen, Y., Essefi, E., Abbes, C., 2016, "Ground Vibrations and Air Blast Effects Induced by Blasting in Open Pit Mines: Case of Metlaoui Mining Basin, Southwestern Tunisia", *Journal of Geology & Geophysics*, Vol. 5, pp. 1-8.
- Avellan, K., Belopotocanova, E., Puurunen, M., 2017, "Measuring, Monitoring and Prediction of Vibration Effects in Rock Masses in Near-Structure Blasting", *Procedia Engineering*, Vol. 191, pp. 504-511.
- Çakmak, B. B., 2007, *Investigation of ground vibrations induced by production blasting at Uşak Kışladağ gold mine*, M.S. Thesis, Middle East Technical University, Turkey.
- Dogan, O., Anil, O., Akbas, S.O., Kantar, E., Tuğrul E. R., 2013, "Evaluation of blast-induced ground vibration effects in a new residential zone", *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, Vol. 50, pp. 168-181.

- Duvall, W. I., Petkof, B., 1959, Spherical propagation of explosion-generated strain pulses in rock, *Report for the United States Bureau of Mines (USBM)*, Report No. BM-RI-5483.
- Gu, W., Wang, Z., Liu, J., Xu, J., Liu, X., Cao, T., 2017, "Water-Depth-Based Prediction Formula for the Blasting Vibration Velocity of Lighthouse Caused by Underwater Drilling Blasting", *Shock and Vibration*, Vol. 2, pp. 1-9.
- Gu, W. B., Wang, Z. X., Chen, J. H., Liu, J. Q., Lu, M., Xu, H. M., 2016, "Influence of charge structure on the energy transfer of blasting vibration and explosive effect", *Journal of Vibration and Shock*, Vol. 35, No. 2, pp. 207-211.
- Kalaycı, U., Ozer, U., Karadogan, A., Ozyurt, M. C., "Investigation of Dominant Frequency by Vibration Monitors", *VIIth Global Stone Congress*, Antalya, Turkey, 22-25 October 2014.
- Karadogan, A., Kahrman, A., Ozer, U., 2014, "A new damage criteria norm for blast-induced ground vibrations in Turkey", *Arabian Journal of Geosciences*, Vol. 7, pp. 1617-1626.
- Kekeç, B., 2010, *Blasting induced ground vibration determination according to some rock materials and rock mass properties*, PhD Thesis, Selcuk University, Graduate School of Natural And Applied Science, Konya, Turkey.
- Kekeç B., Bilim N., 2014, "Evaluation of Blast Induced Vibration and Air Blast Measurements Nearby a Residential Area", *Mine Planning and Equipment Selection*, Drebenstedt C., Singhal R. (eds). Springer, Cham, 719-727.
- Kekeç, B., Gökay, M. K., Bilim, N., 2015, "Evaluation of the effect of vibrational wave propagation of different artificial discontinuous planes in rock samples", *Arabian Journal of Geosciences*, Vol. 8, pp. 6399-6407.
- Kekeç, B., Ghiloufi, D., 2020, "Propagation mechanisms of blast-induced ground vibration (BIGV) in clay and layered sand-clay media", *Manuscript submitted for publication*.
- Kekeç, B., Ghiloufi, D., 2021, "Propagation Mechanisms of Blast-Induced Ground Vibration (BIGV) in Different Ground Conditions", *International Journal of Ecosystems and Ecology Science (IJEES)*, Vol. 11, No. 1, pp. 165-180.
- Konya, C. J., Walter, E. J., 2006, *Rock blasting and overbreak control manual*, *Report for the U.S. Department of Transportation Federal Highway Administration*, Publication No. FHWA-HI-92-001.
- Lu, Y., 2005, "Underground blast induced ground shock and its modelling using artificial neural network", *Computers and Geotechnics*, Vol. 32, pp. 164-178.
- Monjezi, M., Ahmadi, M., Sheikhan, M., Bahrami, A., Salimi, A. R., 2010, "Predicting blast-induced ground vibration using various types of neural networks", *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, Vol. 30, pp. 1233-1236.
- Monjezi, M., Ghafurikalajahi, M., Bahrami, A., 2011, "Prediction of blast-induced ground vibration using artificial neural networks", *Tunnelling and Underground Space Technology*, Vol. 26, No. 1, pp. 46-50.
- Nateghi, R., 2011, "Prediction of ground vibration level induced by blasting at different rock units", *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, Vol. 48, pp. 899-908.
- Nateghi, R., 2012, "Evaluation of blast induced ground vibration for minimizing negative effects on surrounding structures", *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, Vol. 43, pp. 133-138.
- Ozer, U., 2008, "Environmental impacts of ground vibration induced by blasting at different rock units on the Kadıköy-Kartal metro tunnel", *Engineering Geology*, Vol. 100, pp. 82-90.
- Pal Roy, P., 1998, "Characteristics of ground vibrations and structural response to surface and underground blasting", *Geotechnical and Geological Engineering*, Vol. 16, pp. 151-166.
- Shi, X., Qiu, X., Zhou, J., Huang, D., Chen, X., Gou, Y., 2016, "A Comparative Study of Ground and Underground Vibrations Induced by Bench Blasting", *Shock and Vibration*, Vol. 2016, pp. 1-9.
- Silva, J., Worsley, T., Lusk, B., 2019, "Practical assessment of rock damage due to blasting", *International Journal of Mining Science and Technology*, Vol. 29, pp. 379-385.
- Singh, P. K., Roy, M. P., 2008, "Damage to surface structures due to underground coal mine blasting: apprehension or real cause", *Environmental Geology*, Vol. 53, pp.1201-1211.

- Singh, P. K., Roy, M. P., Paswan, R. K., Dubey, R. K., Drebenstedt, C., 2015, "Blast vibration effects in an underground mine caused by open-pit mining", *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, Vol. 80, pp. 79-88.
- Singh, T. N., 2004, "Artificial neural network approach for prediction and control of ground vibrations in mines", *Mining Technology*, Vol. 113, No. 4, pp. 251-256.
- Singh, T. N., Singh, V., 2005, "An intelligent approach to prediction and control ground vibration in mines", *Geotechnical and Geological Engineering*, Vol. 23, pp. 249-262.
- Siskind, D. E., Stagg, M. S., Kopp, J. W., Dowding, C. H., 1980, Structure response and damage produced by ground vibration from surface mine blasting, *Report for the U.S. Bureau of Mines*, Report of Investigations 8507.
- Torres, V. F.,N., Silveira, L. G. C., Lopes, P. F. T., De Lima, H. M., 2018, "Assessing and controlling of bench blasting-induced vibrations to minimize impacts to a neighboring community", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 187, pp. 514-524.
- Wang, Z., Fang, C., Chen, Y., Cheng, W., 2013, "A comparative study of delay time identification by vibration energy analysis in millisecond blasting", *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, Vol. 60, pp. 389-400.
- Yang, J. H., Lu, W. B., Jiang, Q. H., Yao, C., Zhou, C. B., 2016, "Frequency comparison of blast-induced vibration per delay for the full-face millisecond delay blasting in underground opening excavation", *Tunnelling and Underground Space Technology*, Vol. 51, pp. 189-201.
- Zeng, Y., Li, H., Xia, X., Liu, B., Zuo, H., Zuo, H., Jiang, J., 2018, "Blast-induced rock damage control in Fangchenggang nuclear power station, China", *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, Vol. 10, No. 5, pp. 1-10.
- Zhen-xiong, W., Wen-bin, G., Ting, L., Jing-lin, X., Xin, L., 2016, "Blasting Vibration Generated by Breaking-Blasting Large Barriers with EBBLB", *Shock and Vibration*, Vol. 2016, No. 3, pp. 1-13.



EXERGY ANALYSIS OF A SINGLE-CYLINDER FOUR-STROKE GASOLINE ENGINE

¹Richard Balthi MSHELIA , ²Rabo YUSUF , ³Solomon SUDI 
¹richard.mshelia@naub.edu.ng, ²raboyusuf@thebulb.africa, ³talk2sudi@gmail.com

¹Department of Mechanical Engineering, Nigerian Army University Biu, Borno State, NIGERIA

²Department of Mechanical Engineering, Bayero University, Kano. Kano State, NIGERIA

³Department of Metallurgical and Materials Engineering, Airforce Institute of Technology, Kaduna, NIGERIA

Geliş/Received: 18.08.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 10.12.2021)

ABSTRACT: In developing countries, the four-stroke single-cylinder gasoline engine finds wide use. Motorcycles, tricycles and household machines like vegetable grinding machines are but a few of the machinery which run on this engine. Researchers have found that this engine is inefficient and consumes a lot of fuel, in light of sustainability and energy efficiency, this study aimed to perform an exergy analysis of a single-cylinder 4-stroke gasoline engine to determine how best its efficiency can be improved. Parameters such as brake thermal power, exergy efficiency, the quantity of exergy destruction and the component of the engine which is the most influential on its efficiency were determined while varying the engine's torque. A G200K1 Honda engine was used as the study material. At the lowest tested torque of 9.4Nm, a corresponding brake power output of 2.4609kW and efficiency of 17.07% was measured, while at a higher torque 9.70Nm, a corresponding brake power output of 2.5395kW and efficiency of 17.62% was measured. It was also found that for every 1.06% rise in torque there is a corresponding 1.80% rise in brake power and exergy efficiency. It was concluded from the findings that the bulk of energy waste in the system comes from the high-temperature gas released from the engine's exhaust. For the overall efficiency of four-stroke single-cylinder gasoline engines to be improved, the exergy destruction due to combustion should be minimised by optimizing the combustion temperature and reducing heat loss from the combustion chamber.

Keywords: Exergy, Exergy Analysis, Internal Combustion Engines, Energy

1. INTRODUCTION

There is no doubt that the world's quest for energy has increased, this is largely because of the rise in population, technological advancement and increased earning powers. The increased quest for energy has made most countries develop policies that encourage energy conservation and energy efficiency (Aliu, 2020; Xu *et al.*, 2021). The ability to detect energy losses is key to designing new systems that will minimize losses. In the field of thermodynamics, the ability to determine the quality of energy (exergy) in any thermodynamic system has made it easy for scientists and engineers to design systems that minimise energy losses and reduce wastages.

In practice, complete equilibrium is unattainable, any system whose parameters such as chemical composition, pressure and temperature are above that of its surroundings is not in equilibrium and possesses the capacity to carry out work, this potential is referred to as the exergy of the system. Exergy encapsulates the quality (usefulness) of energy in addition to what is destroyed during conversion from one form of energy to another (Arango-Miranda *et al.*, 2018). Exergy is commonly referred to as useful energy or available energy. In recent years, engineers have relied on performing exergy analysis to determine the thermodynamic performance of a system/process, this has proven to be more effective than the conventional energy analysis which was previously used to determine the thermodynamic

performance of systems, this is so because exergy analysis more details and it is more useful in improving the efficiency of a system compared to relying solely on energy analysis (Ameri *et al.*, 2010; Rosen, 2021).

The four-stroke, single-cylinder gasoline engine has popular usage in developing countries, it finds use in diverse machinery and vehicles. In Nigeria, motorcycles and tricycles which are among the most common modes of transportation in cities and townships (Modibbo and Mary, 2017) run on 4-stroke single-cylinder gasoline engines.

The high combustion chamber temperature, heat transfer and friction in the cylinder of a typical single-cylinder four-stroke gasoline engine greatly reduce its efficiency thereby leading to high fuel (gasoline) consumption and unusually high release of greenhouse gases into the atmosphere (Liu *et al.*, 2018; Shaheen and Lipman, 2007). This study aims to perform exergy analysis of a single-cylinder four-stroke gasoline engine to determine the most influential factor on its efficiency and how best it can be improved upon, a Honda G200K1 single-cylinder four-stroke gasoline engine located in the thermodynamics laboratory of the Department of Mechanical Engineering, Bayero University, Kano will be used for the study.

2. MATERIALS AND METHOD

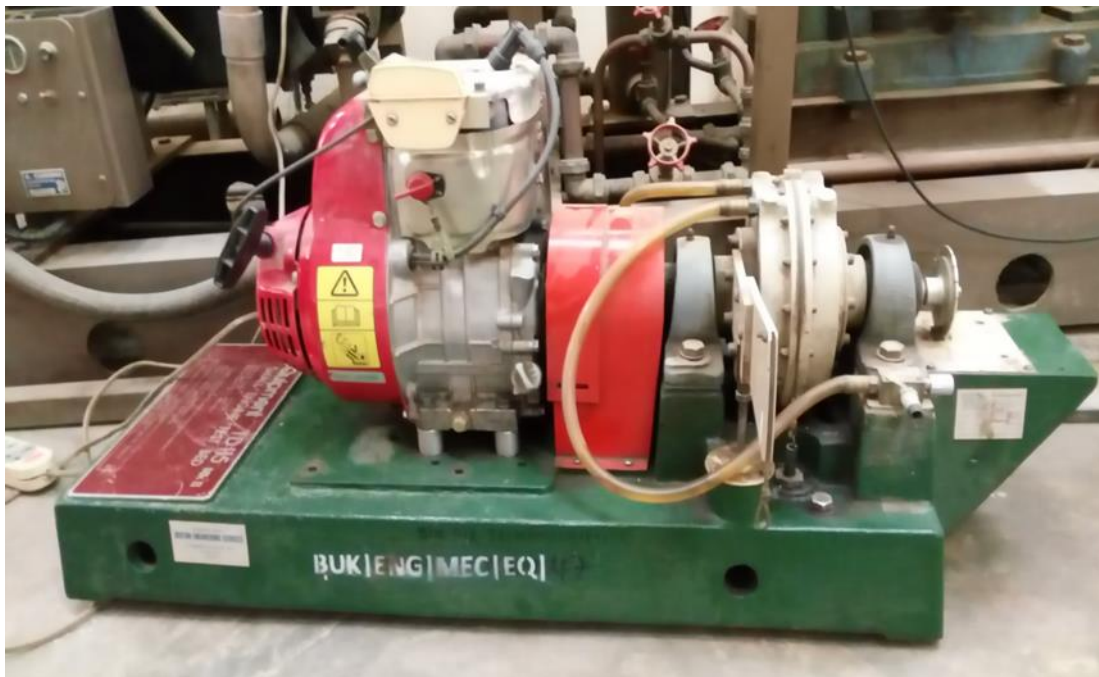
2.1. Experimental equipment and their uses

An exhaust gas analyser is a equipment used to analyse the proportions of emission gases from internal combustion engines measures the proportions of CO, CO₂ and O₂ gases in the exhaust of an IC engine while also measuring the flue and net temperatures. A Kane 900 Plus Multi-Gas Emissions Analyser was used for this study, it has a resolution of 0.10°C/°F (Flue Temperature), 0.1°C/°F (Inlet Temperature), 0.1mbar (pressure), 0.1% oxygen, 1ppm Carbon Monoxide (standard H compensated), 0.01%Carbon Monoxide, 1ppm Nitric Oxide (standard), 1ppm Nitrogen Oxide (low range). A Vernier calliper was used for measuring the internal and external diameters of the air inlet, exhaust and fuel pipes. A Starnic calliper with a measuring range of 0-20cm and a precision of ±0.05mm was used for this research. A hygrometer with a measurement range of 0 –100%, resolution of 0.1%RH and accuracy of 97.5%, temperature range -20 – 60°C was used to measure the humidity of the generator house. For temperature measurements, a digital thermometer with a K-type thermocouple which has a measurement range of -50°C to 1,300°C, with an accuracy of ± 99.7% and a resolution of 1°C and 0.1°C was used for all temperature readings. To measure the speed of air at the inlet and exhaust, a TA430/TA430 anemometer with a measuring range of 0 to 6000 ft/min (0 to 30 m/s) and an accuracy of ±0.015m/s was used. A TD 115 hydraulic dynamometer made by TecQuipment with a maximum load of 5000g/49N, resolution of 1g/0.01 and accuracy of ±0.4% was used to measure the engine torque. The speed of the engine was measured using a tachometer, the tachometer in the laboratory is a Microtech 8300 model which has an LCD screen and a measurement range of 0.3 – 99999 RPM with an accuracy of ±0.008%. To accurately measure the volume of gasoline used for the experiment, a 500ml measuring cylinder with readability of 0.5ml and accuracy of ±0.5ml was used.

Tests were performed on the G200K1 gasoline engine, specifications of the engine are outlined in Table 1 while its image can be seen in Figure 1.

Table 1. Details of the Engine Used for the experiment

Engine type	4-stroke single cylinder Overhead Valve gasoline engine 25° inclined cylinder horizontal shaft
Cylinder sleeve type	Cast iron sleeve
Bore x Stroke	60 x 42 mm
Displacement	118 cm ³
Compression ratio	8.5: 1
Net power	2.6 kW (3.5 HP) / 3600 rpm
Continuous rated power	1.8 kW (2.4 HP) / 3000 rpm 2.1 kW (2.8 HP) / 3600 rpm
Maximum net torque	9.3 Nm / 0.74 kgfm / 2500 rpm
Ignition system	Transistorised
Starter	Recoil
Fuel tank capacity	2.0 Litre
Fuel consumption at continuous rated power	1.0 L/h - 3600 rpm
Engine oil capacity	0.6 Litre
Dimensions (L x W x H)	305 x 346 x 329 mm
Dry weight	13 kg

**Figure 1.** Honda G200K1 single-cylinder four-stroke gasoline engine

2.2. Determination of brake power and the exergy efficiency at different torques

This particular experiment was carried out to investigate the performance of the single-cylinder four-stroke gasoline engine run on different torques. It was firstly assumed that the reference environment is an ideal gas mixture whose composition on molar basis is thus: CO₂ = 0.03%; N₂ = 75.6%; O₂ = 20.35%; H₂O = 3.12%; other gases = 0.83% (Ibrahim *et al.*, 2017). Before starting the tests, the engine was started and left

to idle for about 10 minutes. It was then tested under 9.40, 9.50, 9.60 and 9.70 Newton-metre (Nm) torque conditions at a constant speed of 2500 rpm.

The brake power was thereafter estimated using equation 1:

$$\dot{W} = \frac{2\pi TN}{60} \quad (1)$$

T= Torque

N=Engine Speed

Thereafter, the time taken for 3 litres of gasoline to be consumed was noted for the whole experiment. The engine was mounted on a test bench and its output shaft was connected to the rotor of a dynamometer which measures its torque, mechanical friction was used to brake the rotor.

During the engine test, the time taken for 3 litres of fuel to be completely exhausted was noted, this was then used to calculate the mass flow rate of the system. For that to be done, the volumetric flow rate (\dot{V}) was first determined by dividing the volume (v) of gasoline consumed within the experimentation time, see equation 2. The mass flow rate was thereafter estimated by multiplying the density of the fuel (obtained from table) with the estimated volumetric flow rate (equation 3).

$$\dot{V} = \frac{v}{t} \quad (2)$$

Hence,

$$\dot{m}_f = \rho_{avg} \dot{V} \quad (3)$$

For the determination of the exergetic efficiency of the engine, which the ratio of the engine's power output to its fuel exergy input for each torque was determined thus (Hacatoglu *et al.*, 2014):

$$\varepsilon_1 = \frac{\dot{W}}{\dot{m}_f e_f} \quad (4)$$

Where

$$e_f = e_{tm} + e_{ch} \quad (5)$$

e_f = specific exergy of steam

e_{tm} = Thermomechanical exergy

e_{ch} = Thermochemical exergy

The thermomechanical exergy can be determined thus (Sayin *et al.*, 2007):

$$e_{tm} = \bar{h} - \bar{h}_0 - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) \quad (6)$$

Where \bar{h} and \bar{s} signify the specific enthalpy and specific entropy of the fluid, respectively; \bar{h}_0 and \bar{s}_0 stand for the corresponding values of these properties when the fluid comes to equilibrium with the reference environment.

The specific chemical exergies also thermochemical exergy (e_{ch}) of liquid fuels on a unit mass basis can be determined from the following relation (Seyedkavoosi *et al.*, 2017).

$$e_{ch} = \left[1.0401 + 0.1728 \frac{h}{c} + 0.0432 \frac{o}{c} + 0.2169 \frac{s}{c} (1 - 2.0628 \frac{h}{c}) \right] \times \text{LHV} \quad (7)$$

Where h, c, o and s are the mass fractions of Hydrogen, Carbon, Oxygen and Sulphur, respectively. LHV = 44240kJ/kg = Lower heating value of gasoline (C₁₀H₂₂) (Hudzik *et al.*, 2014).

Brake thermal efficiency (BTE) is the ratio of the brake power obtained from the engine to the fuel energy supplied to the engine. The BTE will determine how efficiently the heat is converted into work (Ramalingam and Rajendran, 2019). BTE is estimated thus:

The brake thermal efficiency for this engine was obtained using equation 8

$$BTE = \frac{\dot{W}_{cv2}}{\dot{Q}_{cv}} \quad (8)$$

Where

$$\begin{aligned} \dot{W}_{cv2} &= \text{brake output power} \\ \dot{Q}_{cv} &= \text{The input energy to the gasoline engine} \end{aligned}$$

2.3. Determination exergy destruction at different torques

The relative humidity of the laboratory was first measured, the engine was loaded up to a certain torque while the speed remained constant, parameters like airspeed, temperature of fuel and exhaust gas, flow rate of the intake air were then measured and noted. The parameters obtained were used to determine the destruction at different torques when compared with the initial content of the fuel. The fuel content was obtained in the following manner: The empty measuring cylinder was taken for measurement on mass balance, gasoline was poured to 800ml level of the cylinder, and gasoline in the cylinder was taken to mass balance and the mass reading of gasoline together with the cylinder was taken. This experiment was repeated several times, and the average mass of the gasoline together with the cylinder was taken. The density of gasoline was then estimated, when compared to the density of gasoline in literature (Anuchi and Chukwu, 2017; Obodeh and Akhere, 2010), it was found that the gasoline is decane (C₁₀H₂₂). Table 2 shows the thermophysical properties of decane (Nourozieh *et al.*, 2013).

The exergy destruction using these thermophysical properties was calculated using the exergy balance equation:

$$0 = \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_{cv} - \dot{W}_{cv} + \dot{m}_f e_f - \dot{m}_f e_{ex} - \dot{E}d \quad (9)$$

Table 2. Thermophysical Properties

Substance	\bar{h}_f^0 (kJ/kmol)	\bar{h}_{298K} (kJ/kmol)
C ₁₀ H ₂₂	-249,659	
O ₂	0	8682
N ₂	0	8669
H ₂ O	-241,820	9904
CO ₂	-393,520	9364

2.4. Determination component of the G200K1 that is most influential on its efficiency

Calculations for the exergy of the engine were done relative to the reference environment which had ideal gas properties: temperature (T₀) = 298.15K, pressure (P₀) = 1atm. Moreover, it is assumed that the reference point has an ideal gas mixture properties with the following composition on a molar basis: N₂= 75.6%; O₂= 20.35%; CO₂=0.03%; H₂O=3.12%; other gases= 0.83% (Barelli *et al.*, 2011; Moran *et al.*, 2010). The exhaust gas is assumed to be a mixture of ideal gases, the thermomechanical exergy of the exhaust gas at the temperature T and pressure p, and containing n components can be obtained from equation 10 (Sayin *et al.*, 2007).

$$e_{tmg} = \sum_{i=1}^n a_i \left\{ \bar{h}_i(T) - \bar{h}_i(T_0) - T_0 \left[\bar{s}^0(T) - \bar{s}^0(T_0) - R \ln \frac{p}{p_0} \right] \right\} \quad (10)$$

Where: R = Gas constant; T_o = Environment temperature; p = pressure of exhaust gases; a_i = Molar amount of the gases; $\bar{h}_i(T)$ = Enthalpies at temperature of gases; $\bar{h}_i(T_o)$ = Enthalpies at environment temperature; $\bar{S}^o(T)$ = Entropies at temperature of gases; $\bar{S}^o(T_o)$ = Entropies at environment temperature.

3. RESULT AND DISCUSSION

3.1. Average brake power and exergy efficiency

Since brake power is a function of torque and speed, the speed of the engine was maintained at 2500 rpm throughout the engine test. Hence, different power values of brake power corresponding to the torques of 9.4, 9.5, 9.6 and 9.7 Nm were obtained as 2.46, 2.49, 2.51 and 2.52 kW. The brake power (kW) and exergy efficiency (%) at different torque values (Nm) and airspeeds (m/s) were obtained (see table 3). From the table, it can be seen that as torque increases, other parameters like air velocity, brake power and exergy efficiency also increase. Since higher exergy efficiency means higher energy quality used in a thermodynamic system which then makes the system more sustainable (Caliskan and Hepbasli, 2011), therefore, can be said that the single cylinder 4 stroke gasoline engine is more efficient when loaded. To buttress this point, the effect of engine load and reversible work on the rate of efficiency was estimated, the engine loads were varied from 20% to 100% at increments of 10%. The result shows that for every 10% change in torque there is at least 2.62% change in brake power output at a constant speed of 2500rpm, the relationship is a straight-line graph with equation $y = 3.8168x + 0.0073$.

Table 3. Brake power and exergy efficiency

Torque (Nm)	Air Velocity (m/s)	Brake Power (kw)	Exergy Efficiency (%)
9.40	0.50	2.4609	17.07
9.50	0.51	2.4871	17.25
9.60	0.51	2.5133	17.43
9.70	0.52	2.5395	17.62

3.2. Brake thermal efficiency and exergy efficiency

The brake thermal efficiency (%) and exergy efficiency (%) at torque values (N/m) and airspeeds are presented in table 4. It can be seen that as torque increases, other parameters like air velocity, brake thermal and exergy efficiency increase too. This is an indication that torque is the most influential parameter affecting the efficiency of a single-cylinder four-stroke gasoline engine, this finding concurs with that of other researchers who have worked on other types of engines (Ghazikhani *et al.*, 2014; Parlak, 2005; Yamin *et al.*, 2018).

Table 4. Brake thermal and exergy efficiency

Torque (Nm)	Air Velocity (m/s)	Exergy Efficiency (%)	Brake Thermal Efficiency (%)
9.40	0.50	17.07	27.46
9.50	0.51	17.25	27.76
9.60	0.51	17.43	28.05
9.70	0.52	17.62	28.35

Figure 2 is a graph of torque against brake thermal efficiency, the relationship between the two is linear with equations $y = 0.3378x + 0.1231$. The highest brake thermal efficiency (28.35kw) is obtained at a torque of 9.70Nm at a constant 2500rpm. For every 10% rise in torque, there is a 30% rise in brake thermal efficiency.

It can be seen that the exergy transferred out of the system by the exhaust gases is very high as a result of the very high temperature of the flue gases, and the higher the temperature of the engine surface from where the heat is rejected thus a high exergy loss (thermochemical exergy of exhaust gases) because of this. The uncounted exergy shows the proportion of the exergy destroyed as a result of unrecoverable and uncounted losses in the whole engine such as combustion losses, friction loss, heat loss to lubricating oil, power consumed by auxiliary equipment e.g. pumps, radiation losses, thermal mixing losses etc. Exergy loss caused by irreversible combustion has a large proportion. Fuel combustion is a strongly irreversible process, although chemical energy is converted into thermal energy in the combustion process, and the quantity of energy is constant in conversion and transfer processes, exergy is reduced greatly. Furthermore, the higher the combustion temperature, the higher the potential for NO_x formation in the combustion process is.

In addition, high temperatures of combustion cause increased heat transfer from the engine cylinder, consequently increasing the exergy lost as a result of the high heat transfer rate/heat loss. Temperature gradient is the driving force of heat transfer, it is an irreversible process where heat is transferred due to temperature difference, hence, exergy is lost in the process. Loss in exergy due to heat transfer is as a result of temperature gradient, the greater the gradient, the greater the exergy loss. The smaller the temperature gradient, the smaller the exergy loss.

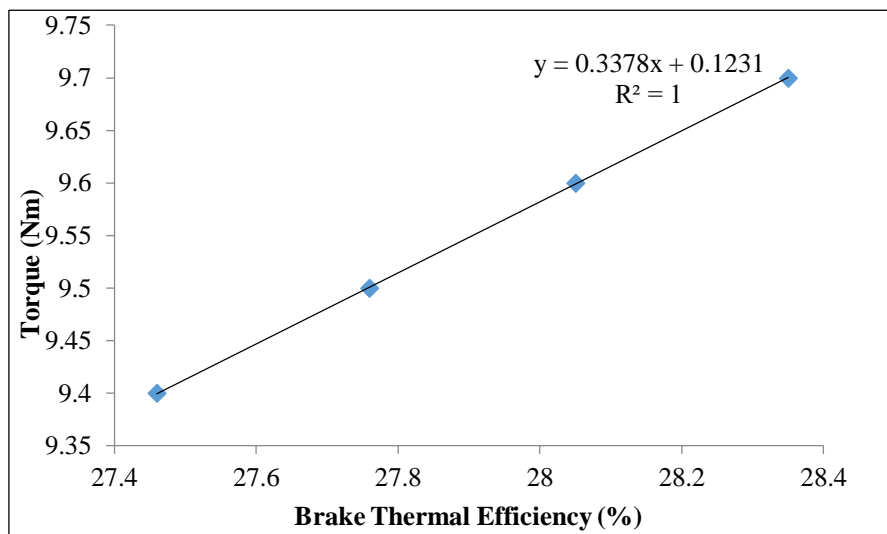


Figure 2. Graph of Torque against Brake thermal efficiency

3.3. Torque and exergy destruction

The exergy destruction (kW) at different values of torques and airspeeds are presented in table 5. From the table, as torque increases, other parameters like air velocity, exergy destruction (kW) increases too. The higher the value of torque, the higher the exergy destruction in the system, this is because the useful energy contained in the fuel is being converted to mechanical work (movement of the piston) and heat. This finding is further expatiated graphically by the illustration in Figure 3. It can be seen that torque has a direct impact on exhaust exergy, at the lowest torque of this research work (2.40Nm) the exhaust exergy lost is 29.779kW at constant speed 2500rpm. While at the highest torque of 2.70Nm, the exhaust exergy lost is 29.857kW. The relationship is a straight-line graph with equation $y = 3.8462x - 105.13$ which tells us

that as torque increases exhaust exergy loss increases too. To minimise exhaust exergy loss, lower torque is required.

Comparing the exergetic efficiency (rate of exergy loss accompanying heat loss) of the system to the variation in torque, a similar pattern was noticed – the exergetic efficiency increases as torque increases. The linear graph relationship with equation $y = 0.5464x + 0.0749$ is represented in Figure 4. It was found that maximum exergetic efficiency (17.62%) is obtained at 9.70Nm torque and that for every 10% rise in torque there is an 18% rise in exergetic efficiency at 2500rpm but this value may change at different speed operations.

Table 5. Exergy destruction

Torque (Nm)	Air Velocity (m/s)	Exergy Destruction (kW)
9.40	0.50	-29.779
9.50	0.51	-29.805
9.60	0.51	-29.830
9.70	0.52	-29.857

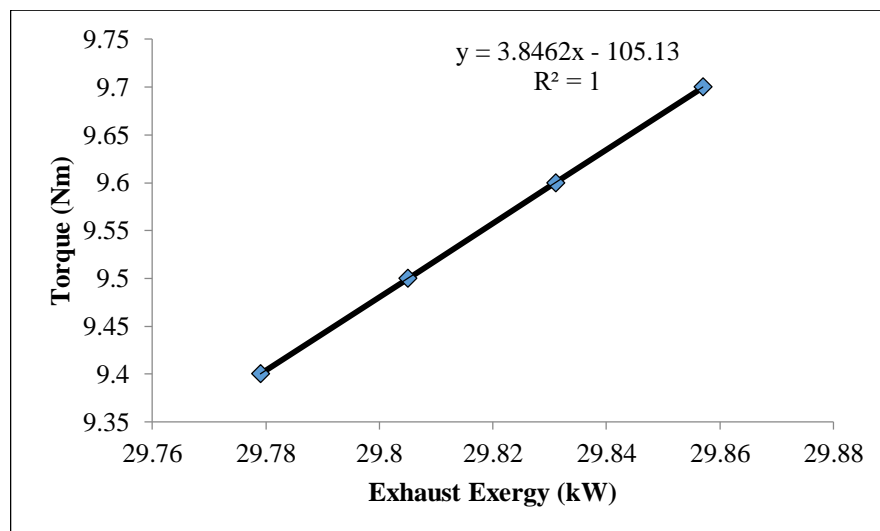


Figure 3. Graph of Torque against Exhaust Exergy

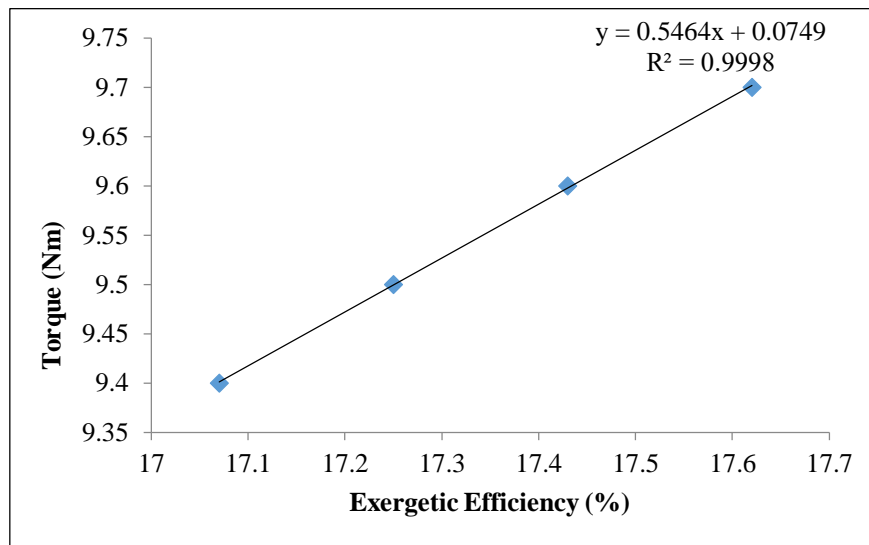


Figure 4. Graph of Torque against Exergetic efficiency

4. CONCLUSION

An exergy analysis was carried out on a Single-cylinder, four-stroke G200K1 gasoline engine at the Mechanical Engineering thermodynamic laboratory of Bayero University, Kano. Using the data gathered, the exergy balance relationship and exergetic efficiency were determined. It was found that the reversible work, irreversibility and exergy efficiency of a single-cylinder four-stroke engine increases with an increase in torque, this was demonstrated when the engine load was varied from 20% to 100%. It was also found that for every 10% rise in torque, there is a corresponding increase in other parameters such as exergy destroyed, and exergy efficiency. On the efficiency of the engine, it was found that the major part of wasted energy is the high-temperature gas released through the exhaust.

To improve the overall efficiency of a four-stroke single-cylinder gasoline engine, the exergy destruction due to combustion can be reduced by optimizing the combustion temperature, this can be done by using a material with low thermal conductivity to reduce heat loss from the combustion chamber.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors appreciate the technical support rendered by the staff of Bayero University, Kano thermodynamics laboratory.

NOMENCLATURE

a_i = Molar amount of the gases

BTE = Brake thermal efficiency

ε_1 = exergetic efficiency

e_{ch} = Thermochemical exergy

$\dot{E}d$ = Exergy destruction

e_f = Specific exergies of the fuel

e_{tm} = Thermomechanical exergy

e_{tmg} = Thermomechanical exergy of exhaust gases

\bar{h}_0 = Specific enthalpy when fluid is at equilibrium with the reference environment

\bar{h} = specific enthalpy

\dot{m}_f = Mass flow into the system

N = Engine Speed

LHV = Lower heating value

p = pressure of exhaust gases

R = Gas constant

\dot{Q}_{cv} = The input energy to the gasoline engine

\bar{s} = Specific entropy

\bar{s}_0 = Specific entropy when fluid is at equilibrium with the reference environment

t = time

T_0 = Environment temperature

T = Torque

v = volume of gasoline consumed

\dot{V} = volumetric flow rate

\dot{W}_{cv2} = brake power output

ρ_{avg} = average density

REFERENCES

- Aliu, I., 2020, "Energy efficiency in postpaid-prepaid metered homes: Analyzing effects of socio-economic, housing, and metering factors in Lagos, Nigeria", *Energy Efficiency*, 13(5), 853–869.
- Ameri, M., Kiaahmadi, F., Khanaki, M., and Nazoktabar, M., 2010, "Energy and exergy analyses of a spark-ignition engine", *International Journal of Exergy*, 7(5), 547–563.
- Anuchi, S. O., and Chukwu, U. J., 2017, "Investigation of Heavy Organics Precipitation from Nigerian Crude Oil Residue Using Single n-Alkane Solvents", *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 10(4), 22–25.
- Arango-Miranda, R., Hausler, R., Romero-López, R., Glaus, M., and Ibarra-Zavaleta, S. P., 2018, "An overview of energy and exergy analysis to the industrial sector, a contribution to sustainability", *Sustainability*, 10(1), 153–163.
- Barelli, L., Bidini, G., Gallorini, F., and Ottaviano, A., 2011, "An energetic–exergetic analysis of a residential CHP system based on PEM fuel cell", *Applied Energy*, 88(12), 4334–4342.
- Caliskan, H., and Hepbasli, A., 2011, "Exergetic cost analysis and sustainability assessment of an internal combustion engine", *International Journal of Exergy*, 8(3), 310–324.
- Ghazikhani, M., Hatami, M., Ganji, D. D., Gorji-Bandpy, M., Behravan, A., and Shahi, G., 2014, "Exergy recovery from the exhaust cooling in a DI diesel engine for BSFC reduction purposes", *Energy*, 65, 44–51.
- Hacatoglu, K., Dincer, I., and Rosen, M. A., 2014, "Exergy analysis of a hybrid solar–wind–biomass system with thermal and electrical energy storage for a community" In *Progress in exergy, energy, and the environment*, 3–14.
- Hudzik, J. M., Bozzelli, J. W., and Simmie, J. M., 2014, "Thermochemistry of C7H16 to C10H22 alkane isomers: Primary, secondary, and tertiary C–H bond dissociation energies and effects of branching", *The Journal of Physical Chemistry*, 118(40), 9364–9379.
- Ibrahim, T. K., Basrawi, F., Awad, O. I., Abdullah, A. N., Najafi, G., Mamat, R., and Hagos, F. Y., 2017, "Thermal performance of gas turbine power plant based on exergy analysis", *Applied Thermal Engineering*, 115, 977–985.
- Liu, H., Ma, J., Tong, L., Ma, G., Zheng, Z., and Yao, M., 2018, "Investigation on the potential of high efficiency for internal combustion engines", *Energies*, 11(3), 11–20. <https://doi.org/10.3390/en11030513>
- Modibbo, J. H., and Mary, F. O., 2017, "Impact of Commercial Tricycle Operation on Income of Youth in Mubi North Local Government Adamawa State Nigeria", *IDOSR J Humanities Soc Sci*, 2(2), 56–72.
- Moran, M. J., Shapiro, H. N., Boettner, D. D., and Bailey, M. B., 2010, *Fundamentals of engineering thermodynamics (8th ed.)*. New York: John Wiley & Sons.

- Nourozieh, H., Kariznovi, M., Guan, J. G., and Abedi, J., 2013. Measurement of thermophysical properties and modeling for pseudo-binary mixtures of n-decane and Athabasca bitumen. *Fluid Phase Equilibria*, 347, 62–75.
- Obodeh, O., and Akhere, N. C., 2010, “Experimental study on the effects of kerosene-doped gasoline on gasoline-powered engine performance characteristics”, *Journal of Petroleum and Gas Engineering*, 1(2), 37–40.
- Rosen, M. A., 2021, “Exergy analysis as a tool for addressing climate change”, *European Journal of Sustainable Development Research*, 5(2), 148-158.
- Sayin, C., Hosoz, M., Canakci, M., and Kilicaslan, I., 2007, “Energy and exergy analyses of a gasoline engine”, *International Journal of Energy Research*, 31(3), 259–273.
- Seyedkavoosi, S., Javan, S., and Kota, K., 2017, “Exergy-based optimization of an organic Rankine cycle (ORC) for waste heat recovery from an internal combustion engine (ICE)”, *Applied Thermal Engineering*, 126, 447–457.
- Shaheen, S. A., and Lipman, T. E., 2007, “Reducing Greenhouse Emissions and Fuel Consumption – Sustainable Approaches for Surface Transportation”, *International Association of Traffic and Safety Sciences*, 3(1), 6–20. [https://doi.org/10.1016/S0386-1112\(14\)60179-5](https://doi.org/10.1016/S0386-1112(14)60179-5)
- Xu, M., Lin, B., and Wang, S., 2021, “Towards energy conservation by improving energy efficiency? Evidence from China’s metallurgical industry”, *Energy*, 216, 119-135.
- Yamin, J. A., Sheet, E. A. E., and Hdaib, I., 2018, “Exergy analysis of biodiesel fueled direct injection CI engines”, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 40(11), 1351–1358.



KENEVİR ATIKLARININ KARBONİZASYONU VE AKTİF KARBON ELDESİ

¹Aydan AKSOĞAN KORKMAZ , ²Yunus ÖNAL 

¹Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Hekimhan MES MYO, Maden Teknolojisi Bölümü, Malatya, TÜRKİYE

²İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya, TÜRKİYE

¹aydan.aksogan@ozal.edu.tr, ²yunus.onal@inonu.edu.tr

Received: 08.07.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 15.12.2021

ÖZ: Bu araştırmada; bilimsel çalışmalarda kullanılmak üzere Malatya Turgut Özal Üniversitesi Ziraat Fakültesi bünyesinde yetiştirilen kenevir bitkisinin atık kısımları (kök, gövde ve diğer) değerlendirilmiştir. Kenevir atıklarından karbonizasyon ile kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak aktif karbon elde edilmiş ve karakterizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonların karakterizasyonunu belirlemek için elementel (C, H, N, S) analiz, XRD, FTIR ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, aktif karbonların BET azot adsorpsiyonu yüzey alanı ölçümü ile yüzey alanı ve gözenekliliği belirlenmiştir. Karbonize edilmiş kenevir atığında toplam yüzey alanı (S_{total}) 171,75 m²/g, mikrogözenek alanı (S_{mikro}) 145,46 m²/g ve mezogözenek alanı (S_{mezo}) 26,29 m²/g iken bu değerler 1:4 oranında KOH emdirilmiş aktif karbondaki sırasıyla 1881,80 m²/g, 1152,40 m²/g ve 728,40 m²/g olarak hesaplanmıştır. Karbonize üründe 0,077 cm³/g olan gözenek hacmi, aktif karbondaki 0,8852 cm³/g olarak belirlenmiştir. Karbonize ürün ve aktif karbonun ortalama gözenek çapları (d_p) sırasıyla 1,78 nm ve 1,88 nm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, kenevir atıklarının karbonizasyonu ve kimyasal aktivasyonu ile ekonomik olarak aktif karbon elde edilmesinin mümkün olabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kenevir atığı, Aktif karbon, Karbonizasyon, Kimyasal aktivasyon

Carbonization of Hemp Waste and Obtaining Activated Carbon

ABSTRACT: In this research, waste parts (root, stem and other) of hemp grown in Malatya Turgut Özal University Faculty of Agriculture were evaluated. Activated carbon was obtained from hemp waste by using carbonization and chemical activation method and characterization experiments were carried out. Elemental (C, H, N, S) analysis, XRD, FTIR and SEM analyzes were performed to determine the characterization of the activated carbon samples. In addition, the surface area and porosity of activated carbons were determined by BET nitrogen adsorption surface area measurement. The total surface area (S_{total}) of the carbonized hemp waste is 171.75 m²/g, the micropore area (S_{micro}) is 145.46 m²/g and the mesopore area (S_{mezo}) is 26.29 m²/g. These values were calculated as 1881.80 m²/g, 1152.40 m²/g and 728.40 m²/g, respectively, inactivated carbon impregnated with KOH at a 1:4 ratio. The pore volume of 0.077 cm³/g in the carbonized product was determined as 0.8852 cm³/g in activated carbon. The average pore diameters (d_p) of the carbonized product and activated carbon were determined as 1.78 nm and 1.88 nm, respectively. According to these results, it has been determined that it is possible to obtain activated carbon economically by carbonization and chemical activation of hemp waste.

Keywords: Hemp waste, Active carbon, Carbonization, Chemical activation

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Kenevir çok düşük maliyeti, bolluğu, yenilenebilir olması, düşük yoğunluğu, mekanik, termal, akustik ve aseptik özellikleri nedeniyle çok ilginç bir bitkidir (Morin-Crini ve diğ., 2019). Böcek ilacı ve gübreye gerek duymadan, hemen hemen her yerde hızlıca büyüyebilir. Kenevir sürdürülebilir biyokütle (güç) ve biyodizel (yakıt) olmak üzere birçok alanda kullanılacak potansiyele sahiptir (Tofan ve diğ., 2013). Uygun koşullar altında sadece 12 haftada 4 m'ye kadar (lif uzunluğu 13-25 mm) büyüyebilir. Ham kenevir ince, açık renkli, parlak ve güçlü liflere sahiptir. Düşük kaliteli kenevir koyu bejdir ve çok fazla lifsiz malzeme içerir. Kenevir lifleri ketene göre daha kalındır ve ketenden %20 daha yüksek mukavemet gösterir. Otomotiv endüstrisinin yanı sıra kenevir lifleri tekstil, inşaat, gıda, ilaç ve yakıt gibi çeşitli uygulamalarda da kullanılmaktadır (Kyzas ve diğ., 2015). Kenevirden elde edilen aktif karbonların adsorpsiyonda (metal iyonları, boya, böcek ilacı ve gaz) kullanımına ilişkin çeşitli çalışmalar mevcuttur (Rosas ve diğ., 2008; Pejic ve diğ., 2009; Tofan ve diğ., 2013; Vukcevic ve diğ., 2015; Kyzas ve diğ., 2015; Konstantinovic ve diğ., 2019). Ayrıca kenevirden üretilmiş aktif karbonların lityum-iyon pil (Guan ve diğ., 2019; Li ve diğ., 2020; Ivanichok ve diğ., 2020; Xiao ve diğ., 2021; Toprakçı ve Toprakçı, 2021) ve süperkapasitör (Yang ve diğ., 2017; Jiang ve diğ., 2019; Jiang ve diğ., 2020; Zhang ve diğ., 2021) olarak kullanımına ait çalışmalar da bulunmaktadır. Bunlardan başka, önümüzdeki yıllarda kenevirin antibakteriyel paketleme, yalıtım, beton ve anaerobik çürütme gibi yeni veya büyüyen bir çok uygulama alanının olacağı düşünülmektedir (Parvez ve diğ., 2021).

Aktif karbon odun, kömür, çeşitli biyokütle kabukları, lignin ve bazı polimerler gibi karbon içeren maddelerden üretilebilir (Puziy ve diğ., 2002; Puziy ve diğ., 2005). Endüstriyel ölçekte aktif karbon, kirleticilerin içme suyundan uzaklaştırılması ve atık suların arıtılması ve ayrıştırılması için adsorban olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Aktif karbonlar, fiziksel aktivasyon, kimyasal aktivasyon veya bunların kombinasyonu ile üretilebilir. Fiziksel aktivasyon; karbonizasyon ve bunu takiben yüksek sıcaklıkta (800-1000°C) buhar ve CO₂ ile kısmi gazlaştırma olmak üzere iki aşamalıdır. Kimyasal aktivasyon ise, H₃PO₄, KOH, NaOH ve ZnCl₂ gibi reaktiflerin varlığında çok daha düşük bir sıcaklıkta (450-700°C) tek aşamada gerçekleştirilir (Lupul ve diğ., 2015).

Fındık-fıstık kabukları, meyve çekirdekleri, şeker kamışı atıkları ve talaş gibi çeşitli tarımsal yan ürünler düşük maliyetli aktif karbon üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır (Rosas ve diğ., 2008). Bu karbon kaynaklarıyla karşılaştırıldığında kenevirin bitki büyümesi sırasında su ve besin taşınması için sahip olduğu benzersiz doğal gözenek yapısı, özellikle gaz adsorpsiyon uygulamalarında düşük gaz difüzyon direncine sahip olan aktif karbonların hazırlanmasına fırsatı sunar (Kongnoo ve diğ., 2016; Hong ve diğ., 2016; Gao ve diğ., 2017).

Literatürde aktifleştirilmiş olarak farklı kenevir ürünleri (sap, gövde, atık) kullanılmıştır. Rosas ve diğ. (2009), kenevir liflerinden fosforik asit kullanarak farklı karbonizasyon sıcaklıkları ve emdirme oranlarında aktif karbonlar hazırlamışlardır. 1500 m²/g görünür yüzey alanına sahip aktif karbon elde etmişlerdir. Yang ve diğ. (2011), fosforik asit ile kenevir lifini aktive etmiş ve yüzey alanı 1142 m²/g ve toplam gözenek hacmi 0,67cm³/g olan aktif karbon elde etmişlerdir. Vukcevic ve diğ. (2012), potasyum hidroksit ile aktive ettikleri kenevir lifinde 2192 m²/g yüzey alanı ölçmüşlerdir. Yang ve diğ. (2012), kenevir sapını potasyum hidroksit ile aktive etmiş ve yüzey alanını 3241 m²/g ve toplam gözenek hacmini 1,98 cm³/g olarak hesaplamışlardır. Romero-Anaya ve diğ. (2014), keneviri potasyum hidroksit ile aktive etmiş ve en yüksek yüzey alanını 3000 m²/g olarak en yüksek emdirme oranında hesaplamışlardır. Vukcevic ve diğ. (2015), kenevir lifi ve potasyum hidroksit ile farklı sıcaklık ve karışım oranlarında aktivasyon sonucu elde ettikleri aktif karbonda yüzey alanını maksimum 2192 m²/g olarak ölçmüşlerdir. Wang ve diğ. (2015), potasyum hidroksit ile kenevir sapını düşük sıcaklıkta hidrotermal karbonizasyon ile aktive etmiş ve 3062 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbon elde etmişlerdir. Lupul ve diğ. (2015), fosforik asit ile kenevir sapının aktivasyonu sonucunda elde ettikleri aktif karbonda 2500 m²/g yüzey alanı ölçmüşlerdir. Liu ve diğ. (2017), kenevir atığını çinko klorür ile aktive etmiş ve elde ettikleri aktif karbonun yüzey alanını 1100 m²/g olarak belirlemişlerdir. Zhang ve diğ. (2017), potasyum hidroksit ile kenevir sapını aktive ederek elde ettikleri aktif karbonda yüzey alanını 2388 m²/g olarak ölçmüşlerdir. Dizbay-Onat ve diğ. (2018) ağırlıkça %20 fosforik asit ile kenevir lifini aktive etmişlerdir. Sonuçta, 1359 m²/g

görünür yüzey alanı ve 930 m³/g mezo gözenek hacmi olan aktif karbon elde etmişlerdir. Hossain ve diğ. (2018), kenevir lifinin potasyum hidroksit ile aktivasyonu sonucu elde ettikleri aktif karbonda en yüksek yüzey alanını (2425 m²/g), en yüksek emdirme oranı olan 1:3 oranında hesaplamışlardır.

Bu çalışmanın amacı, kimyasal aktivasyon ile ağırlıkça farklı oranlarda (1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4) potasyum hidroksit emdirilen kenevir atıklarından elde edilen aktif karbonların bazı karakteristik özelliklerini (mineral bileşimi, gözenek yapısı, yüzey alanı vb.) belirlemektir.

MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

Çalışmada kullanılan kenevir bitkisi atıkları (kök, gövde, lif vb.) Malatya Turgut Özal Üniversitesi Ziraat Fakültesi bünyesinde yasal olarak yetiştirilmiştir.

Kenevir atıkları toprak vb. kirliliklerden temizlendikten sonra karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Karbonize örnekler ile kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak aktif karbonlar elde edilmiştir. Temizlenmiş ham örnekler 100 ml/dk N₂ gazı akışında, 10°C/dakika ısıtma hızında 1 saat süreyle, 500°C sıcaklıkta karbonize edilmiştir. Karbonizasyon işlemi, sıcaklığı ayrı ayrı kontrol edilebilen Protherm PZF 12/50/700 model üç zonlu borusal fırın kullanılarak çelik reaktör içerisinde yapılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. Karbonizasyon işleminin yapıldığı üç zonlu borusal fırın

Figure 1. Three-zone tubular furnace with carbonization process

Karbonize edilmiş ürün etüvde 105°C sıcaklıkta sabit tartıma gelene kadar kurutulduktan sonra, ağırlıkça farklı oranlarda (1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4) KOH emdirilerek aktivasyon işlemi için hazırlanmıştır. Emdirme işlemi KOH'ın kolay çözünmesi için gerekli miktarda saf su ilave edilerek yapılmış ve karışım tamamen kuruyana kadar 105°C etüvde bekletilmiştir. Hazırlanan örneklerin kimyasal aktivasyonu 100 ml/dk N₂ gazı akışında, 10°C/dakika ısıtma hızında 1 saat süreyle, 800°C'de gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon sonrasında, oda sıcaklığına soğutulan karışımlar, fırından alınarak üzerine seyreltik (0,1 N) HCl eklenmiş ve bir ısıtıcı yardımıyla ısıtılmıştır. Isıtma işlemi sulu çözelti kaynayana kadar devam etmiştir. Daha sonra çözelti soğuduktan sonra süzülerek, saf su ile klorür tepkimesi vermeyinceye kadar (gümüş nitrat (AgNO₃) testi ile) yıkanmıştır. AgNO₃ testinde, yaklaşık 1 ml'lik süzüntü küçük deney tüpüne alınır. Üzerine birkaç damla 0,1 N AgNO₃ çözeltisi damlatılır. Ortamda bulunan AgNO₃ ile numuneden gelen klorür reaksiyona girerek beyaz bir çökelti (AgCl) oluşturur. Çözeltinin renginde beyaz bulanıklık oluyorsa süzüntüde klorür var demektir. Yıkama işlemi hiç bulanıklık kalmayana kadar devam

ettirilir. Yıkanmış numuneler etüvde kurutulularak ağzı kapalı plastik kaplarda diğer deneyler için saklanmıştır.

Aktif karbonların karakteristik özelliklerinin belirlenmesi için elementel (C, H, N, S) analiz, X-ışını kırınım yöntemi (XRD), Fourier dönüşüm kızılötesi spektrometre (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Brunauer, Emmet ve Teller (BET) analizleri yapılmıştır. Elementel analiz LECO marka CHNS-932, XRD analizi Rigaku D Max 2B, FTIR analizi Varian 1000 FT-IR, SEM analizi Leo EV040 ve BET analizi Micromeritics Tristar 3000 cihazlarıyla yapılmıştır.

ARAŞTIRMA BULGULARI (RESEARCH FINDINGS)

Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonlara ait elementel analiz sonuçları Çizelge 1’de verilmiştir. Çizelge 1’den görüldüğü gibi ham kenevirde yaklaşık %69 olan C miktarı 1:3 oranında KOH emdirilerek hazırlanan aktif karbonda %73’e yükselmiş, buna karşılık H içeriği ise %2,45’den %0,30’a düşmüştür. N ve S içeriklerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Aktif karbon açısından bakıldığında C içeriğinin yükselmesi önemli olduğundan, 1:3 aktif karbondaki ham kenevire kıyasla %4 civarında bir artış olduğu görülmüştür.

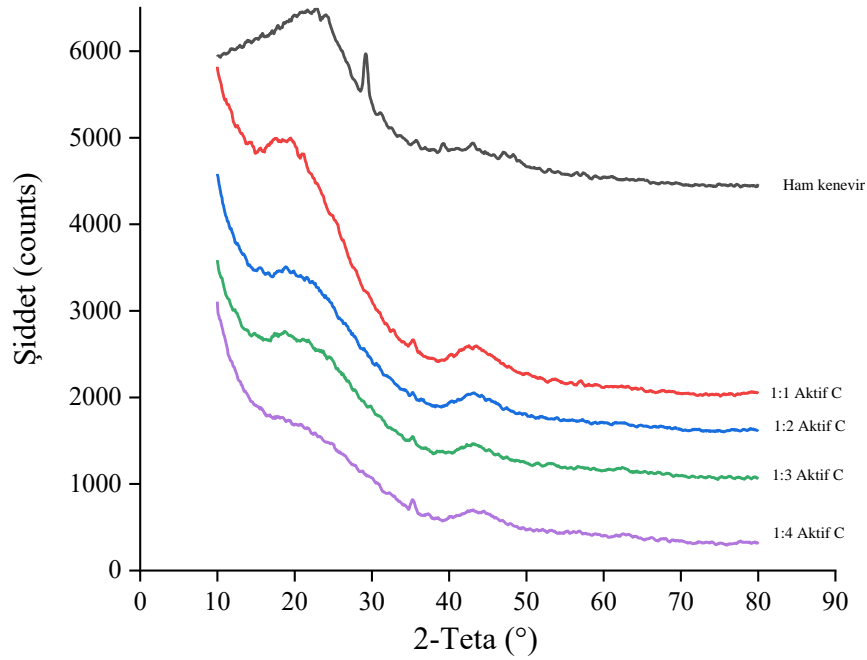
Çizelge 1. Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonların elementel analiz sonuçları

Table 1. Elemental analysis results of raw hemp and activated carbons impregnated with different ratios of KOH

Numune	% C	% H	% N	% S	% O*
Ham kenevir	69,34	2,45	0,35	0,03	27,83
1:1 Aktif karbon	68,85	0,46	0,41	0,03	30,25
1:2 Aktif karbon	61,33	0,42	0,32	0,02	37,91
1:3 Aktif karbon	73,30	0,30	0,46	0,02	25,92
1:4 Aktif karbon	69,41	0,29	0,33	0,07	29,90

*Farktan hesaplandı

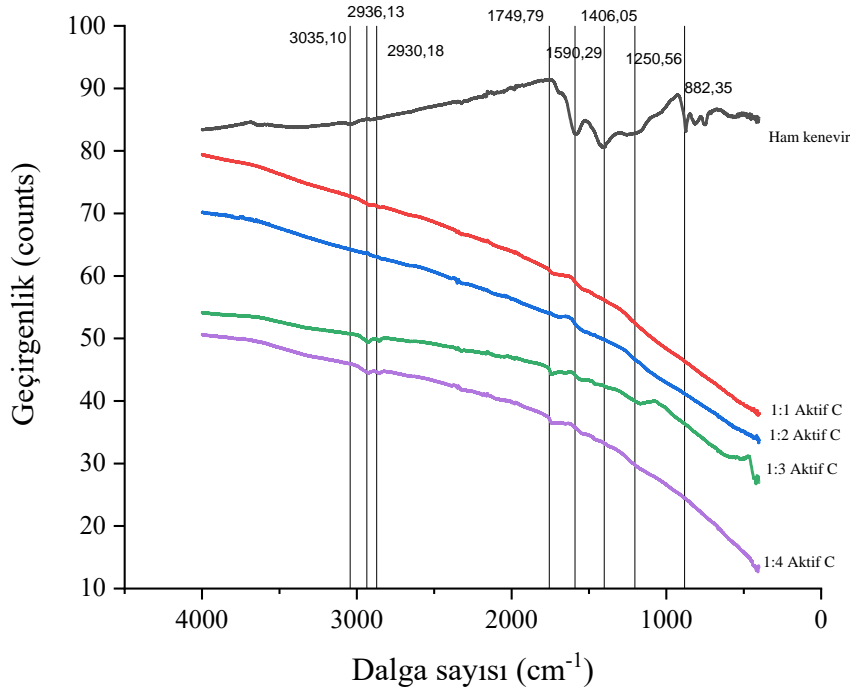
Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonlara ait XRD sonuçları Şekil 2’de verilmiştir. Şekil 2’de ham kenevire ait XRD spektrumunda $23^\circ = 2\theta$ pik maksimumuna sahip geniş pik ile büyük oranda amorf yapıya sahip olduğu görülmektedir. $30^\circ = 2\theta$ civarında kristal birime ait pik açıkça görülmekte ve $45^\circ = 2\theta$ civarındaki yayvan pik diğer bir amorf yapının varlığına işaret etmektedir. Hossain ve diğ. (2018) kenevir kabuğu ile yaptıkları çalışmada benzer yayvan pikleri belirlemişlerdir. Selülozik birimlerin, farklı makromolekül gruplar halinde yapının içerisinde yer aldığı söylenebilir. Ham kenevir aktif karbona dönüştükten sonra XRD izleri ham örnekteki kristal birimin kaybolduğunu ve yapının tamamen amorf yapıya dönüştüğünü göstermektedir. Aktif karbonların XRD izlerinde piklerin daraldığı ve yayvanlaştığı görülürken özellikle $45^\circ = 2\theta$ değerindeki pik maksimumunun $43^\circ = 2\theta$ değerine kaydığı görülmektedir. Bu durum ham kenevirin KOH aktivasyonu sonucu yapısal olarak grafit/grafen yapıya dönüştüğü şeklinde yorumlanabilir (Hossain ve diğ., 2018). KOH oranının artması ile (özellikle 1:4 oranı) $23^\circ = 2\theta$ civarındaki pik tamamen yayvanlaşmakta $43^\circ = 2\theta$ değerindeki pikte ise değişiklik görülmemektedir. Grafen yapı zor bozulduğundan söz konusu pikin değişmemesi beklenen bir sonuçtur.



Şekil 2. Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonlara ait XRD spektrumları

Figure 2. XRD spectra of raw hemp and activated carbons impregnated with different proportions of KOH

Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonlara ait FT-IR sonuçları Şekil 3'de verilmiştir. Ham kenevire ait FT-IR selülozik yapıya özgü bir spektrum göstermiştir. Ham kenevirin FTIR spektrumunda yaklaşık 3035 cm^{-1} 'de görülen pik metil ve metilen gruplarındaki C-H gerilmesine bağlıdır (Zhang ve diğ., 2017). 1406 cm^{-1} 'deki pik, lignindeki $-\text{CH}_3$ 'ün düzlem içi simetrik deformasyon titreşimine, 1250 cm^{-1} 'deki pik ise, lignindeki aril gruplarıyla bağlantılı olarak $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 'nin asimetrik gerilmesine karşılık gelir (Fierro ve diğ., 2006). Tüm aktif karbonlara ait FT-IR sonuçlarının birbirine benzer olduğu gözlenmiştir. Kenevir saplarındaki selüloz ve lignin yapılarına karşılık gelen bu piklerin, aktif karbon spektrumlarında mevcut olmadığı görülmüştür. Aktif karbonlarda görülen $2930-2936\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar benzen halkarındaki C-H'ye karşılık gelmektedir. $1703-1750\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler, karboksilik grupların kaybolduğunu, oksidize olarak CO ve CO_2 yadıklarını göstermektedir (Kirtania ve diğ., 2014; Srensek-Nazzal ve diğ., 2013; Moniruzzaman ve Ono, 2013). FT-IR sonuçlarından karbonizasyon ve aktivasyon sonucunda kenevirin yapısının değiştiği açıkça görülmektedir.



Şekil 3. Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonlara ait FT-IR spektrumları

Figure 3. FT-IR spectra of raw hemp and activated carbons impregnated with different proportions of KOH

Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonlara ait BET sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir. Çizelge 2’den ham kenevirin kendine has bir gözenekliliği olduğu görülmüştür. Çünkü, bu tür bitkilerin gövdesinde, gövde içerisinden yukarıdaki yaprak, çiçek ve tohum bitki için gerekli besinleri taşıyan kanallar mevcuttur. Bu kanallardan dolayı kenevir benzeri bitkilerde bu tip gözenekler olması doğaldır. BET yüzey alanı 171,75 m²/g ölçülen ham kenevirin, oldukça yüksek bir yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Aktive edilmiş örneklerin içerisinde en yüksek yüzey alanının (1995,74 m²/g) 1:3 aktif karbona ait olduğu belirlenmiştir. Ticari aktif karbonlarda yüksek yüzey alanları (>1000 m²/g) gereklidir. Tipik olarak, daha yüksek yüzey alanı daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile sonuçlanır (Dizbay-Onat ve diğ., 2018). Dolayısıyla 1:2, 1:3 ve 1:4 aktif karbonların yüzey alanları bu malzemelerin endüstriyel alanda kullanımının mümkün olduğunu göstermiştir. Hossain ve diğ. (2018), kenevir ile yaptıkları çalışmada 1:3 KOH oranında yüzey alanını 2425 m²/g olarak belirlemişlerdir.

Çeşitli çalışmalarda kenevir aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara ait yüzey alanları Çizelge 3’de verilmiştir. Çizelge 3 incelendiğinde elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının 1100-3241 m²/g aralığında olduğu görülmektedir. Çizelge 3’deki çalışmalarda ham kenevirin aktivasyonu yapılmışken, bu çalışmada kullanılan karbonize kenevir atığı aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu yönüyle çalışma diğerlerinden farklılık göstermektedir.

Çizelge 2. Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonlara ait BET sonuçları*Table 2. BET results of raw hemp and activated carbons impregnated with different proportions of KOH*

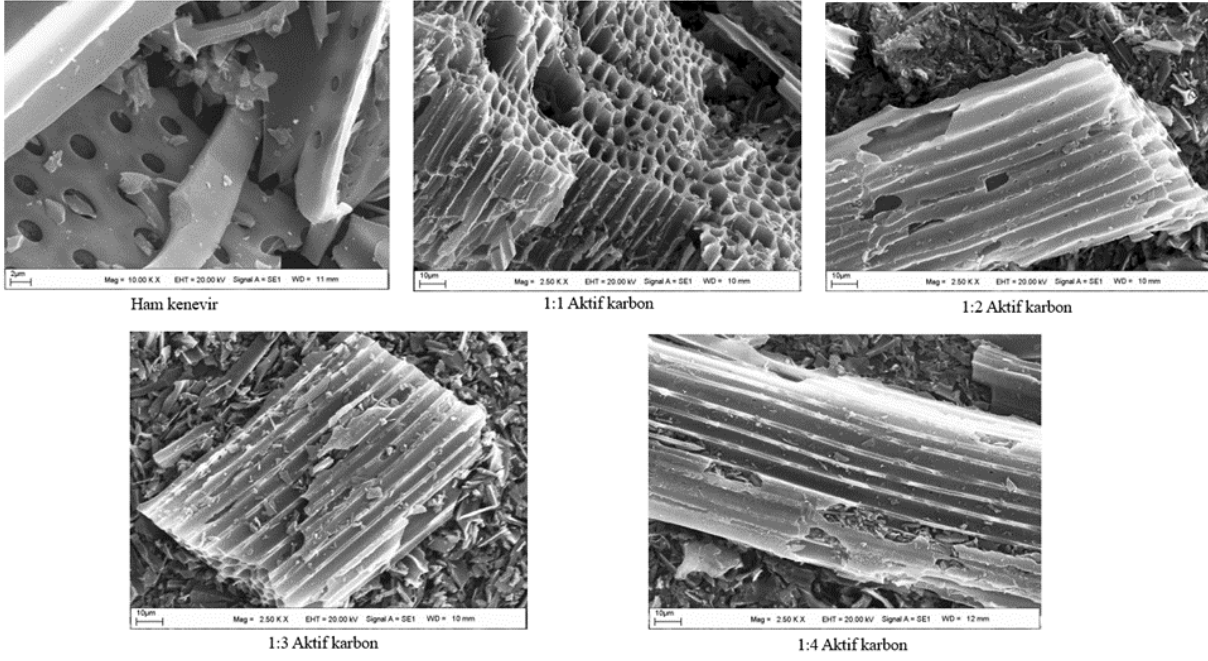
Numune	BET Yüzey alanı (m ² /g)	Mikrogözenek alanı (m ² /g)	Mezogözenek alanı (m ² /g)	Ortalama gözenek çapı d _p (4 V/A by BET) (nm)
Ham kenevir	171,75	145,46	26,29	1,7853
1:1 Aktif karbon	949,86	831,33	118,53	2,1232
1:2 Aktif karbon	1650,11	967,07	683,04	1,9810
1:3 Aktif karbon	1995,74	691,96	1303,78	2,1768
1:4 Aktif karbon	1880,80	1152,40	728,40	1,8827

Çizelge 3. Kenevir aktivasyonu ile üretilen bazı aktif karbonlara ait yüzey alanları*Table 3. Surface areas of some activated carbons produced by hemp activation*

Araştırmacı	Malzeme	Aktivasyon kimyasalı	BET Yüzey alanı (m ² /g)
Rosas ve diğ., 2009	Kenevir lifi	Ham+ H ₃ PO ₄	1500
Yang ve diğ., 2011	Kenevir lifi	Ham+ H ₃ PO ₄	1142
Vukcevic ve diğ., 2012	Kenevir lifi	Ham+ KOH	2192
Yang ve diğ., 2012	Kenevir sapı	Ham+ KOH	3241
Romero-Anayada ve diğ., 2014	Kenevir lifi	Ham+ KOH	3000
Vukcevic ve diğ., 2015	Kenevir lifi	Ham+ KOH	2192
Wang ve diğ., 2015	Kenevir sapı	Ham+ KOH	3062
Lupul ve diğ., 2015	Kenevir sapı	Ham+ H ₃ PO ₄	2500
Liu ve diğ., 2017	Kenevir atığı	Ham+ ZnCl ₂	1100
Zhang ve diğ., 2017	Kenevir sapı	Ham+ KOH	2388
Dizbay-Onat ve diğ., 2018	Kenevir lifi	Ham+ H ₃ PO ₄	1359
Hossain ve diğ., 2018	Kenevir lifi	Ham+ KOH	2425
Bu çalışma	Kenevir atığı	Karbonize+ KOH	1996

Yüzey alanından başka, mezogözeneklerin alanı da oldukça önemlidir. Gözenek boyutu, karbon tarafından adsorbe edilebilecek moleküllerin boyutunu belirler (Jibril ve diğ., 2008). Özellikle aktif karbon içindeki mezo ve mikrogözeneklerin varlığı daha büyük moleküllerin adsorbe edilmesini iyileştirir (Chandra ve diğ., 2007). Ortalama gözenek çapı 2-10 nm arasındaki mezogözenekler ne kadar artarsa, aktif karbonun yüzey alanı da o kadar artacaktır. Tay ve diğ. (2009), soya fasulyesi kullanarak yaptıkları aktif karbonda ortalama gözenek çapını 5,23 nm, Lu ve diğ. (2017) mısır sapından elde ettikleri aktif karbonun ortalama gözenek çapını 3,23 nm olarak belirlemişlerdir.

Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonlara ait SEM sonuçları Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. Ham kenevir ve farklı oranlarda KOH emdirilmiş aktif karbonlara ait SEM sonuçları
Figure 4. SEM results of raw hemp and activated carbons impregnated with different proportions of KOH

SEM sonuçları, kenevir örneklerinde iki ucu da açık olan kanallar olduğunu göstermiştir. Bu kanalların bir ucu kapalı olsaydı yüzey alanlarının $4000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar yükselebileceği söylenebilir. Şekil 4'de tüm aktif karbonların SEM fotoğrafı incelendiğinde, bal peteğine benzer oldukça gözenekli bir malzeme elde edildiği görülmektedir. Bu gözenekli bal peteği yapısı özellikle 1:1 aktif karbonda net olarak görülmekte, diğer oranlarda ise SEM çekim açısına göre değişmektedir. Bu yapı literatürde kenevir ile yapılmış olan çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Yang ve diğ., 2012; Branca ve diğ., 2017; Liu ve diğ., 2017; Dizbay-Onat ve diğ., 2018). Karbonizasyon ile büyük ölçüde bozunmaya uğrayan ham örneklerin gözenekli yapısı, KOH aktivasyonu sırasında tekrar bozunmaya uğramıştır. Bu durum Şekil 4'de ham kenevire ait SEM görüntüsünde açıkça görülmektedir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Ham kenevir biyokütle atıklarının, karbonize edilerek ekonomik olarak aktif karbon hazırlanmasında kullanılabileceği görülmektedir. Karbonize ürün doğrudan tarımda kullanılabileceği gibi, H ve C içeriklerinin yüksek olması yakıt olarak değerlendirilebileceklerini göstermektedir. Karbonize üründen elde edilen aktif karbon örnekleri yüzey alanı değerleri açısından fiziksel aktivasyon yöntemine nazaran 1:1 oranı hariç oldukça yüksek değerlere sahiptir. 1:3 ve 1:4 oranı ile elde edilen aktif karbonların $1995,74$ ve $1880,80 \text{ m}^2/\text{gram}$ yüzey alanı değerleri önemlidir. Ham kenevirde $26,29 \text{ m}^2/\text{g}$ olan mezogözenek alanı, 1:3 oranlı aktif karbonda $1303,78 \text{ m}^2/\text{g}$; $1,7853 \text{ nm}$ olan ortalama gözenek çapı ise $2,1768 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir. Karbon oranlarının çok yüksek çıkmaması selülozik yapının çok fazla oksijen içermesi ve aktivasyon sırasında KOH'ın yapısal düzenlemeye fazla katılmayıp bu oksijen molekülleri ile etkileşime girmesi ile açıklanabilir. Aktif karbonların XRD sonuçlarında özellikle $45^\circ = 2\theta$ değerindeki maksimum pikin $43^\circ = 2\theta$ değerine kaydığı görülmektedir. Bu durum ham kenevirin KOH aktivasyonu sonucu yapısal olarak grafit/grafen yapıya dönüştüğü şeklinde yorumlanabilir. Grafen yapının oluştuğu aktif karbonlar adsorpsiyon proseslerinde kullanılacağı gibi, kapasitör ve pil yapımında da kullanılabilir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)





- Chandra, T.C., Mirna, M.M., Sudaryanto, Y., Ismadji, S., 2007, "Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: studies of adsorption equilibrium and kinetics", *Chemical Engineering Journal*, Cilt 127, ss. 121-129.
- Dizbay-Onat, M., Vaidya, U.K., Balanay, J.A.G., Lungu, C.T., 2018, "Preparation and characterization of flax, hemp and sisal fiber-derived mesoporous activated carbon adsorbents", *Adsorption Science and Technology*, Cilt 36, Sayı 1-2, ss. 441-457.
- Fierro, V., Torne-Fernandez, V., Celzard, A., 2006, "Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterization", *Microporous and Mesoporous Materials*, Cilt 92, Sayı 1-3, ss. 243-250.
- Gao, S., Ge, L., Rufford, T.E., Zhu, Z., 2017, "The preparation of activated carbon discs from tar pitch and coal powder for adsorption of CO₂, CH₄ and N₂", *Microporous Mesoporous Mater.*, Cilt 238, ss. 19-26.
- Guan, Z., Guan, Z., Li, Z., Liu, J., Yu, K., 2019, "Characterization and preparation of nano-porous carbon derived from hemp stems as anode for lithium-ion batteries", *Nanoscale Research Letters*, Cilt 14, Sayı 1, ss. 1-9.
- Hong, S.M., Choi, S.W., Kim, S.H., Lee, K.B., 2016, "Porous carbon based on polyvinylidene fluoride: enhancement of CO₂ adsorption by physical activation", *Carbon*, Cilt 99, ss. 354-360.
- Hossain, M.Z., Wu, W., Xu, W.Z., Chowdhury, M.B.I., Jhavar, A.K., Machin, D., Charpentier, P.A., 2018, "High-Surface-Area Mesoporous Activated Carbon from Hemp Bast Fiber Using Hydrothermal Processing", *Journal of Carbon Research*, Cilt 4, Sayı 38, ss. 1-15.
- Ivanichok, N. Y., Budzuliak, I. M., Moiseienko, M. I., Lisovski, R. P., Rachii, B. I., Gamarnyk, A. M., Lisovska, S. A., 2020, "Electrochemical properties of nanoporous carbon materials obtained from raw materials of plant origin (hemp shives)", *Physics and Chemistry of Solid State*, Cilt 21, Sayı 1, ss. 35-42.
- Jiang, X., Shi, G., Wang, G., Mishra, P., Liu, C., Dong, Y., Zhang, H., 2019, "A hydrothermal carbonization process for the preparation of activated carbons from hemp straw: an efficient electrode material for supercapacitor application", *Ionics*, Cilt 25, Sayı 7, ss. 3299-3307.
- Jiang, X., Shi, G., Wang, G., Mishra, P., Du, J., Zhang, Y., 2020, "Fe₂O₃/hemp straw-based porous carbon composite for supercapacitor electrode materials", *Ionics*, Cilt 26, ss. 4039-4051.
- Jibril, B., Houache, O., Al-Maamari, R., Al-Rashidi, B., 2008, "Effects of H₃PO₄ and KOH in carbonization of lignocellulosic material", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Cilt 83, ss. 151-156.
- Kirtania, K., Tanner, J., Kabir, K.B., Rajendran, S., Bhattacharya, S., 2014, "In situ synchrotron IR study relating temperature and heating rate to surface functional group changes in biomass", *Bioresource Technology*, Cilt 151, ss. 36-42.
- Kongnoo, A., Intharapat, P., Worathanakul, P., Phalakornkule, C., 2016, "Diethanolamine impregnated palm shell activated carbon for CO₂ adsorption at elevated temperatures", *J. Environ. Chem. Eng.*, Cilt 4, ss. 73-81.
- Konstantinovic, S.S., Kodric, M.G., Nicic, R., Djordjevic, D.M., 2019, "Decolorization of model wastewater by adsorbent obtained from waste hemp fibers", *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, Cilt 25, Sayı 1, ss. 11-19.
- Kyzas, G.Z., Terzopoulou, Z., Nikolaidis, V., Alexopoulou, E., Bikiaris, D.N., 2015, "Low-cost hemp biomaterials for nickel ions removal from aqueous solutions", *Journal of Molecular Liquids*, Cilt 209, ss. 209-218.
- Li, Z., Guan, Z., Guan, Z., Liang, C., Yu, K., 2020, "Effect of deep cryogenic activated treatment on hemp stem-derived carbon used as anode for lithium-ion batteries", *Nanoscale Research Letters*, Cilt 15, Sayı 1, ss. 1-8.
- Liu, S., Ge, L., Gao, S., Zhuang, L., Zhu, Z., Wang, H., 2017, "Activated carbon derived from bio-waste hemp hurd and retted hemp hurd for CO₂ adsorption", *Composites Communications*, Cilt 5, ss. 27-30.

- Lu, Y., Zhang, S., Yin, J., Bai, C., Zhang, J., Li, Y., Yang, Y., Ge, Z., Zhang, M., Wei, L., 2017, "Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area for high performance supercapacitors", *Carbon*, Cilt 124, ss. 64–71.
- Lupul, I., Yperman, J., Carleer, R., Gryglewicz, G., 2015, "Tailoring of porous texture of hemp stem-based activated carbon produced by phosphoric acid activation in steam atmosphere", *J. Porous Mater.*, Cilt 22, ss. 283-289.
- Moniruzzaman, M., Ono, T., 2013, "Separation and characterization of cellulose fibers from cypress wood treated with ionic liquid prior to laccase treatment", *Bioresource Technology*, Cilt 127, ss. 132-137.
- Morin-Crini, N., Loiacono, S., Placet, V., Torri, G., Bradu, C., Kostić, M., Crini, G., 2019, "Hemp-based adsorbents for sequestration of metals: a review", *Environmental Chemistry Letters*, Cilt 17, Sayı 1, ss. 393-408.
- Parvez, A. M., Lewis, J. D., Afzal, M. T., 2021, "Potential of industrial hemp (*Cannabis sativa* L.) for bioenergy production in Canada: Status, challenges and outlook", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Cilt 141, 110784.
- Pejic, B., Vukcevic, M., Kostic, M., Skundric, P., 2009, "Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by short hemp fibers: Effect of chemical composition", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 164, ss. 146-153.
- Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Martí'nez-Alonso, A., Sua' rez- Garcí'a, F., Tasco'n, J. M. D., 2002, "Synthetic Carbons Activated with Phosphoric Acid. I. Surface Chemistry and Ion Binding Properties", *Carbon*, Cilt 40, ss. 1493-1505.
- Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Martí'nez-Alonso, A., Sua' rez- Garcí'a, F., Tasco'n, J. M. D., 2005, "Surface Chemistry of Phosphorous-Containing Carbons of Lignocellulosic Origin", *Carbon*, Cilt 43, ss. 2857-2868.
- Romero-Anaya, A.J., Ouzzine, M., Lillo-Ródenas, M.A., Linares-Solano, A., 2014, "Spherical carbons: synthesis, characterization and activation processes", *Carbon*, Cilt 68, ss. 296–307.
- Rosas, J.M., Bedia, J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., 2008, "Preparation of hemp-derived activated carbon monoliths. adsorption of water vapor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Cilt 47, ss. 1288-1296.
- Rosas, J.M., Bedia, J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., 2009, "Hemp-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid", *Fuel*, Cilt 88, ss. 19-26.
- Srenscek-Nazzal, J., Kaminska, W., Michalkiewicz, B., Koren, Z.C., 2013, "Production, characterization and methane storage potential of KOH-activated carbon from sugarcane molasses", *Industrial Crops and Products*, Cilt 47, ss. 153-159.
- Tay, T., Ucar, S., Karagöz, S., 2009, "Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass", *J. Hazard. Mater.*, Cilt 165, ss. 481-485.
- Tofan, L., Teodosiu, C., Paduraru, C., Wenkert, R., 2013, "Cobalt (II) removal from aqueous solutions by natural hemp fibers: Batch and fixed-bed column studies", *Applied Surface Science*, Cilt 285, ss. 33-39.
- Toprakçı, O., Toprakçı, H. A. K., 2021, "Anode Performance of Sustainable, Hemp-derived, Flexible, Binder-free, Carbon Fabrics in Lithium-Ion Batteries", *International Journal of Environment and Geoinformatics*, Cilt 8, Sayı 1, ss. 28-32.
- Vukcevic, M.M., Kalijadis, A., Radisic, M., Pejic, B., Kostic, M., Lausevic, Z., Lausevic, M., 2012, "Application of carbonized hemp fibers as a new solid-phase extraction sorbent for analysis of pesticides in water samples", *Chemical Engineering Journal*, Cilt 211-212, ss. 224-232.
- Vukcevic, M.M., Kalijadis, A.M., Vasiljevic, T.M., Babic, B.M., Lausevic, Z.V., Lausevic, M.D., 2015, "Production of activated carbon derived from waste hemp (*Cannabis sativa*) fibers and its performance in pesticide adsorption", *Microporous and Mesoporous Materials*, Cilt 214, ss. 156-165.
- Wang, Y., Yang, R., Li, M., Zhao, Z., 2015, "Hydrothermal preparation of highly porous carbon spheres from hemp (*Cannabis sativa* L.) stem hemicellulose for use in energy-related applications", *Industrial Crops and Products*, Cilt 65, ss. 216-226.

- Xiao, Y., He, D., Peng, W., Chen, S., Liu, J., Chen, H., Bai, Y., 2021, "Oxidized-Polydopamine-Coated Graphene Anodes and N, P Codoped Porous Foam Structure Activated Carbon Cathodes for High-Energy-Density Lithium-Ion Capacitors", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Cilt 13, Sayı 8, ss. 10336-10348.
- Yang, M., Kim, D. S., Hong, S. B., Sim, J. W., Kim, J., Kim, S. S., Choi, B. G., 2017, "MnO₂ nanowire/biomass-derived carbon from hemp stem for high-performance supercapacitors", *Langmuir*, Cilt 33, Sayı 21, ss. 5140-5147.
- Yang, R., Liu, G., Xu, X., Li, M., Zhang, J., Hao, X., 2011, "Surface texture, chemistry and adsorption properties of acid blue 9 of hemp (*Cannabis sativa* L.) bast-based activated carbon fibers prepared by phosphoric acid activation", *Biomass and Bioenergy*, Cilt 35, ss. 437-445.
- Yang, R., Liu, G., Xu, X., Li, M., Zhang, J., Hao, X., 2012, "Preparation and N₂, CO₂ and H₂ adsorption of super activated carbon derived from biomass source hemp (*Cannabis sativa* L.) stem", *Microporous and Mesoporous Materials*, Cilt 158, ss. 108-116.
- Zhang, J., Gao, J., Chen, Y., Hao, X., Jin, X., 2017, "Characterization, preparation, and reaction mechanism of hemp stem based activated carbon", *Results in Physics*, Cilt 7, ss. 1628-1633.
- Zhang, J., Duan, Y., Jiang, Z., Chen, T., Wang, K., Wang, K., Zhang, W., Hu, J., 2021, "Investigation of the supercapacitance of ruthenium-based/hemp stem activated carbon", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 153, 110019.



A GEOPARK CANDIDATE, BOZKIR-CENTRAL TURKEY

¹Kerim KOCAK , ²Veysel ZEDEF , ³Gürsel KANSUN , ⁴Adnan DÖYEN 

^{1,3,4}Konya Technical University, Engineering and Natural Science Faculty, Geological Engineering Department,
Konya, TÜRKİYE

²Konya Technical University, Engineering and Natural Science Faculty, Mining Engineering Department, Konya,
TÜRKİYE

¹kkocak@ktun.edu.tr, ²vzedef@ktun.edu.tr, ³gkansun@ktun.edu.tr, ⁴adoyen@ktun.edu.tr

(Geliş/Received: 16.09.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 26.12.2021)

ABSTRACT: Bozkır is an old town established on the skirts of the Taurus Mountains, and contain various tectonic units, eg. Bozkır unit, extending laterally several hundreds of kilometres. The Bozkır unit typically crops out and hence named around Bozkır district. It is formed by deep sea sediments, ophiolites and submarine basic volcanic rocks, all of which overlaid by well-exposed Paleogene and Neogene units. Bozkır is rich not only for its geological occurrence, but also for its culture, history and nature. Bozkır is in a central position of ancient Isauria and represented by Zengibar castle. The town has also a bridge of Seljuk period and various Seljuk and Ottoman Mosques. Çarşamba stream, source of the life in the region, is originated from Taurus Mountains both as Aygır spring, and as leakage from Sarıot lake. It crosses from various villages and town up to Mavi Gorge to meet with the water channel. All of which suggest that Bozkır district should be declared as a Geopark.

Keywords: Ophiolite, Melange, Geopark, Isauria, Bozkır

Bir Jeopark Adayı, Bozkır-Orta Anadolu

ÖZ: Bozkır, Toros dağlarının eteklerinde yer alan ve Bozkır birliği gibi bir kaç yüz km yatay olarak uzanan çeşitli tektonik birimler içeren eski bir ilçedir. Bozkır birliği tipik olarak Bozkır bölgesinde yer aldığından dolayı bu yörede adlanır. Birlik iyi yüzeyleşmiş Paleojen ve Neojen birimleri tarafından üzerlenen derin deniz tortulları, ofiyolitler ve deniz altı bazik volkanik kayalardan oluşur. Bozkır sadece jeolojik oluşumlarca değil aynı zamanda kültür, tarih ve tabiat açısından da zengindir. Bozkır antik İzauria'nın merkezi konumunda olup Zengibar kalesi ile temsil edilir. İlçe Selçuklu köprüsü ile çeşitli Selçuklu ve Osmanlı camilerine sahiptir. Yaşam kaynağı olan Çarşamba çayı, Toros dağlarından hem Aygır kaynağı ve hem de Sarıot gölünden sızıntı olarak doğmakta, çeşitli köyleri, kasabaları ve ilçeyi kesmekte ve Mavi boğazında su kanalıyla buluşmaktadır. Tüm bunlar Bozkır 'ın jeopark olarak ilan edilmesi gerektiğini ileri sürer.

Anahtar Kelimeler: Ofiyolit, Melanj, Jeopark, İzauria, Bozkır

1. INTRODUCTION

Geotourism is a rapidly evolving topic and getting substantial in recent years (Galas *et al.*, 2018; Justice, 2018; Kaygili *et al.*, 2018; Miraj *et al.*, 2019; Pal and Albert, 2018; Serrato *et al.*, 2019; Tavera-Escobar and Alvarez-Ramirez, 2019). It is defined as tourism that sustains or enhances the distinctive geographical character of a place—its environment, heritage, aesthetics, culture, and the well-being of its residents.

UNESCO definition of Global Geopark is unified geographical areas with a geological heritage of international significance. The name Geopark is given to large areas that encompass several Geosites, as well as other natural and cultural heritage elements, museums and administration centres (Çiftçi and Güngör, 2016). The number of sites in the Global UNESCO Geoparks Network is 169 in 44 countries. Even though there are so many geological heritage and sites in Turkey, such as Pamukkale travertines, Cappadocia fairy chimneys with underground city, Tnaztepe karstic cave and Salda lake with living hydromagnesite stromatolites, which shares similar mineralogy and geology as the dry Martian lake bed (Figure 2), there is only one geopark in Turkey (Figure 2), namely Kula-Salihli UGGp (formerly known as Kula Volcanic UGGp, extended and renamed in 2020). This paper suggests the nomination of a new Geopark " Bozkır " located in Central Taurus Mountains.

The study area is located around town of Bozkır, ~120 km SSW of Konya (Figure 3). It is also found on the Mediterranean region of Turkey.

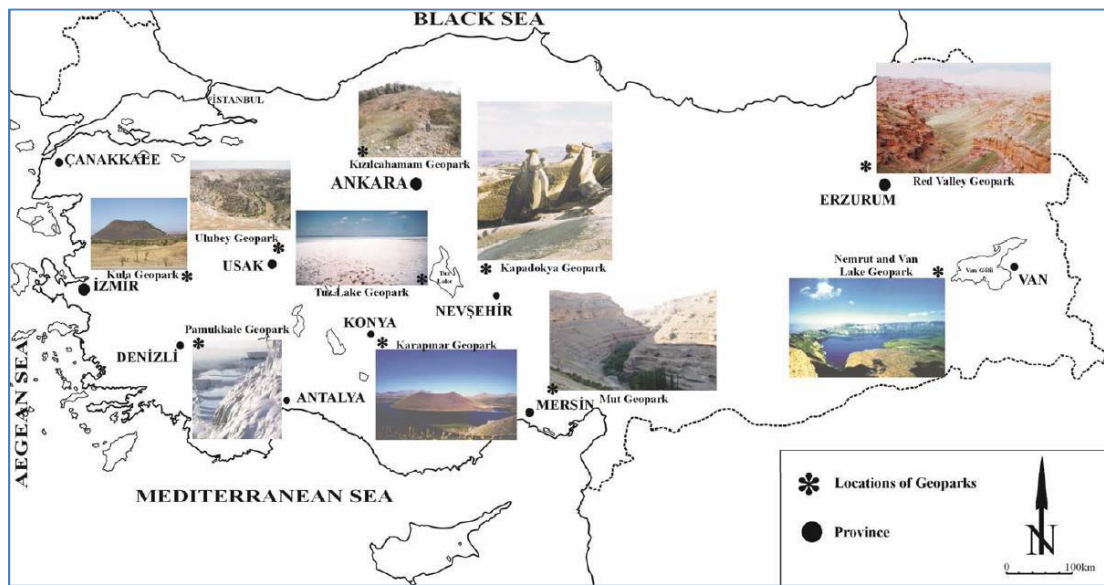


Figure 1. Geopark candidates of Turkey (except Kula).



Figure 2. Location of geoparks in Europe.

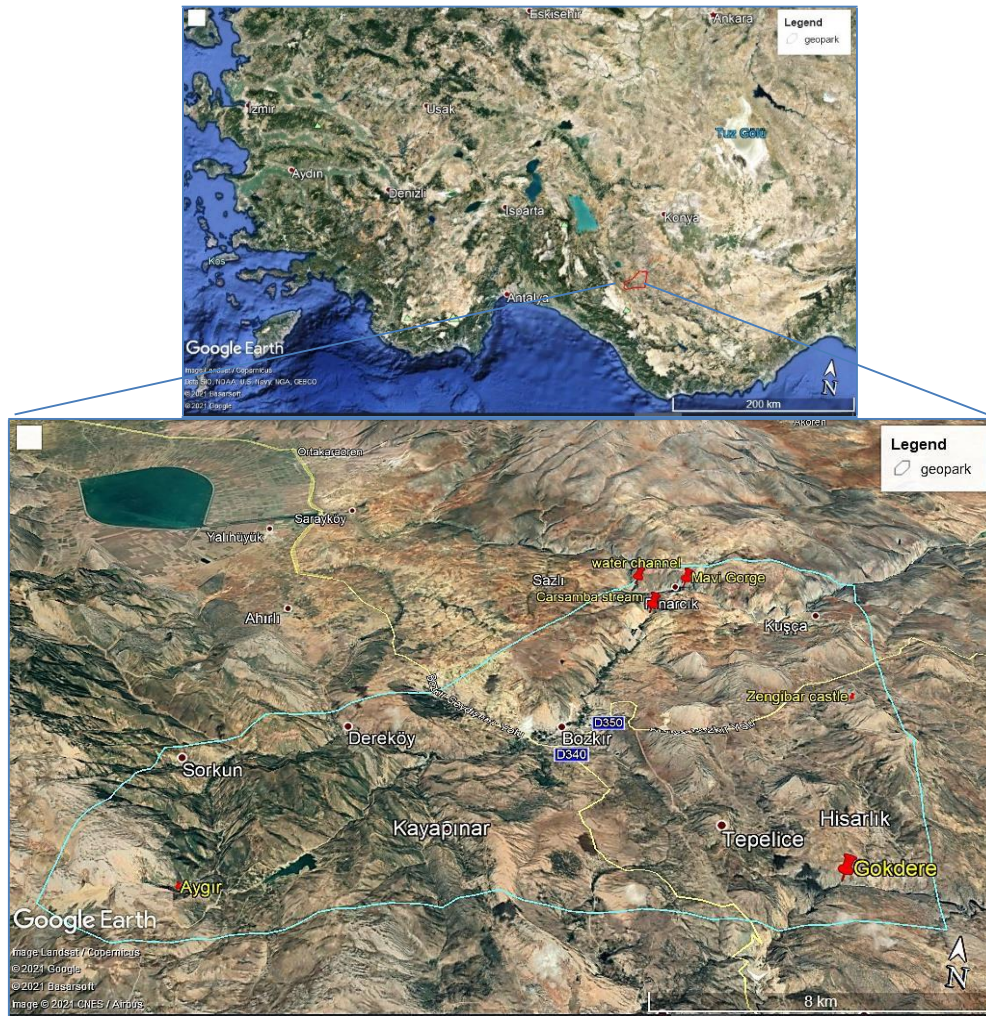


Figure 3. Boundaries of the possible geopark location, A Google Earth map.

2. DATA & METHODOLOGY

The area is chosen based on its geological, cultural and natural characteristics. It covers a surface area of 308 km^2 , with an attitude ranging from 1071m to 1917 m (Figure 3). It contains many villages (>20) a town and a few streams.

3. GEOLOGY

The Central Taurus Mountains includes rock unit assemblages with tectonic contact with each other, which reflect different environmental conditions in terms of stratigraphy, metamorphism and structural features, and show continuity throughout the belt (Blumenthal, 1944; Blumenthal, 1947; Blumenthal, 1956; Brunn *et al.*, 1971; Gutnic *et al.*, 1979; Monod, 1977; Özgül, 1971; Özgül, 1976; Özgül, 1984; Özgül and Arpat, 1973). It contains several tectonic units, namely Bolkardağı unit, Aladağ unit, Geyikdağı unit, Alanya unit, Bozkır unit and Antalya unit (Brunn *et al.*, 1971; Gutnic *et al.*, 1979; Monod, 1977; Özçelik, 1984; Özgül, 1976, Özgül, 1984; Özgül, 1997; Özgül and Arpat, 1973; Takçı, 2015; Turan, 1990, Figure 4-5).

The Bozkır unit represents the northern edge of the Taurus Belt, and was named in Bozkır district by (Özgül, 1976) due to being crop out typically there. The unit appears as huge melange, which contains different blocks and slices of rocks, namely, various Triassic- Cretaceous deposits of basin, slope and

platform; basic submarine volcanics; tuff; diabase and serpentinite (Özgül, 1997, Figure 5, 6). The Bozkır Unit contains Upper Triassic Korualan Group (Kayabaşı Formation, Başkışla Complex), Upper Triassic-Upper Cretaceous Huğlu Group (Dedemli Formation, Mahmut Tepesi Limestone / Formation, Kovanlık Complex) and Jurassic-Cretaceous Boyalı Tepe Group (Soğucak / Kuztepe Limestone and Asar Tepe Limestone) (Takçı, 2015). It is overlaid with a tectonic contact by Triassic-? Dedemli formation, which is made up of green tuffite, basalt and radiolarite, with gray and thick-bedded limestone levels. Upper Cretaceous Erenlertepe formation typically represented mostly by massif limestone (biyopelintrasparit) with aragonite levels and karstic space. It overlaid the Dedemli formation, and unconformably underlied Oligocene Çatköy formation, which includes red and gray polygenic conglomerates (Figure 7) with sandstone levels and mudstone, claystone lenses (Figure 8a). Upper Miocene-Pliocene Gündüğün formation, tufa and Quaternary alluvium are the youngest units in the area. Angular discordance exists between Çatköy formation and alluvium (Figure 8b). The Gündüğün formation is composed of loose-cemented conglomerate, sandstone, siltstone, argillaceous limestone, and marl alternations.

The Bozkır district also appears as a natural laboratory for geological studies since it has well-developed geological structures such as fault, folding and discordance (Figure 6, 8).

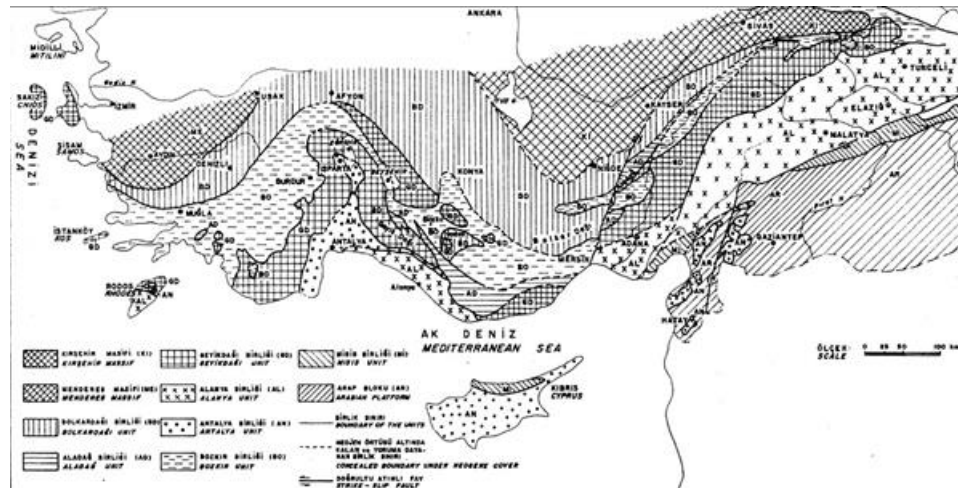


Figure 4. The schematic map showing the distribution of units in the Taurus belt (Özgül, 1976).

4. CULTURE

The study area contains not only spectacular geological occurrences, but also various historical structures. Bozkır was capital of ancient Isauria, which generally covers the district of Bozkır and its surroundings, or the core of the Taurus Mountains, as evidenced by Zengibar castle (Figure 9-10). The Isauria name derives from the contentious Isaurian tribe and twin settlements Isaura Palaea (Old Isaura) and Isaura Nea (New Isaura). The castle is also a significant centre during the Roman and Byzantine era. The city was known as Leontopolis and Isauropolis throughout Byzantine times, possible alternative names of the differing settlements of Palaia and Nea Isaura (Mitchell, 1979).

Bozkır district also have various historical mosques, namely, Hisarlık Mosque (1283), Harmanpınar Büyük Mosque (1793), Üçpınar kurşunlu mosque (1816), Yolören Mosque (1849), Çarşı Mosque (1872), Dere Büyük Mosque (1872), Akçapınar Mosque (1892), Karacaardıç Çeşme Mahallesi Mosque (19th century), Sorkun Lower Street Mosque (20th century); and bridge (Figure 10b). The Hisarlık Mosque is characterized by unique wooden decorations in their internal areas (Apa, 2009), with excellent paintings (Figure 11b).

5.NATURE

The area is characterized by high mountains and streams following deep valleys. The Carsamba stream is the source of life in the region. It is originated from the Taurus Mountains both as Aygır spring, and as leakage from Sariot lake during spring. It crosses from various villages and town (Figure 12), up to Mavi Gorge to meet with the water channel, which was built in 1913 between Mavi Gorge and Beysehir Lake, the largest freshwater lake within Turkey. Both Sariot lake and Aygır are destinations for not only local people but also travellers. The Mavi Gorge is a canyon worth seeing with its long narrow and wide passages covered with steep rocks on both sides. The stream finally reaches Apa Dam, which was built for irrigation of Konya plain, the largest one in Turkey.

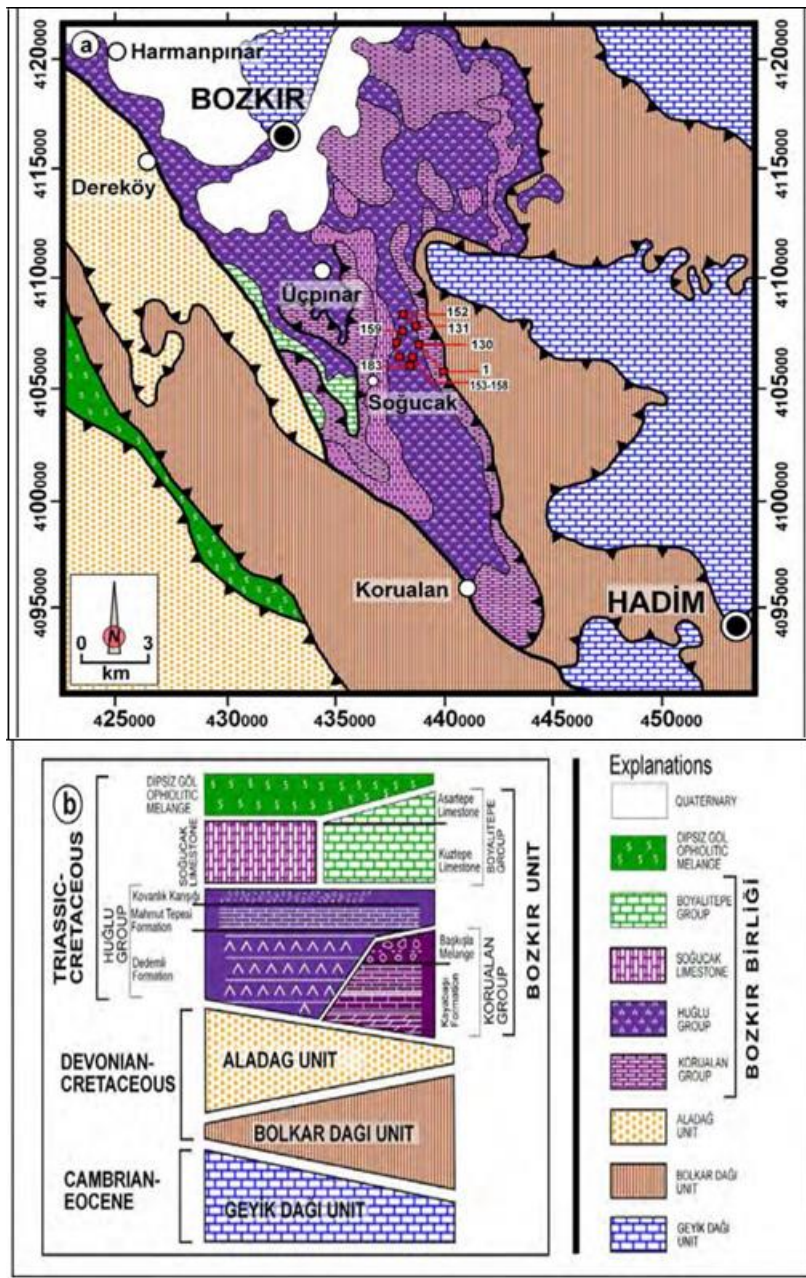


Figure 5. a) Geology map of the area between Bozkır and Hadim towns (adapted from MTA, 2002), b) The relative settings of the units (arranged from Özgül, 1997).

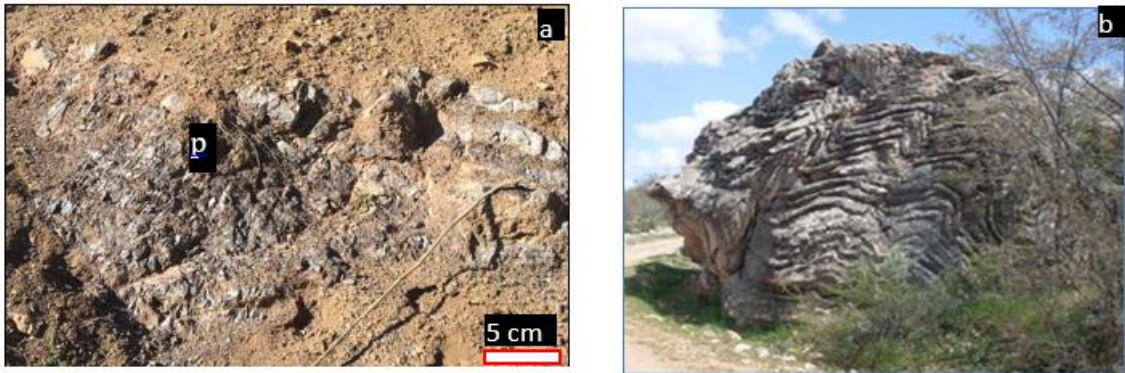


Figure 6. A field view from peridotite (p) and folded limestone of the Bozkır unit.

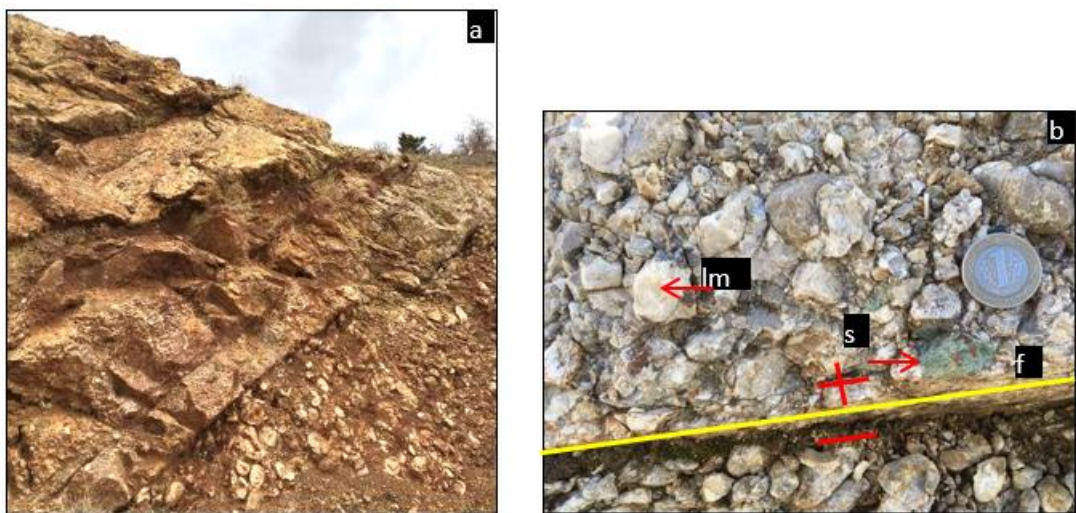


Figure 7. a) A field view of conglomerate of Çatköy formation. b) Close view of the polygenic conglomerate with limestone (lm) and serpentinite (s), with fault (f). Money has diameter of ~2.5cm

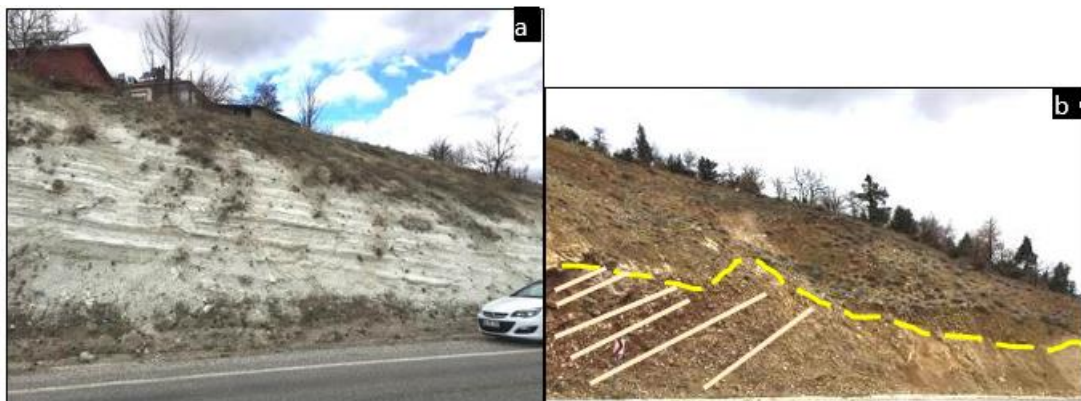


Figure 8. A field view from (a) clay stone and (b) Angular discordance between conglomerate of Çatköy formation and alluvium.



Figure 9. Zengibar castle in 1842 (Hamilton, 1842)



Figure 10. a) Ruins of Zengibar castle, b) Historical Seljuk Bridge and Ottoman Mosque in the center of Bozkır.



Figure 11. a) Üçpınar kursunlu Mosque, b) Hisarlık Mosque



Figure 12. Çarsamba stream crossing Bozkır

6. DISCUSSION & CONCLUSION

The region for possible geopark candidate covers a surface area of 308 km², with an attitude ranging from 1071m to 1917 m (Figure 3). It contains many villages (>20) a town and a few streams. It is rich in historical structures such as the Isauria castle, bridge and various mosques of Seljuk and Ottoman periods. It has also well-known and well-exposed geological units and structures as well as excellent natural beauties such as Sarıot lake, Aygır, Carsamba stream and Mavi Gorge. All of which suggests that the Bozkır district should be declared as a Geopark.

REFERENCES

- Apa, G., "Wooden Decoration in the Mosques of Bozkır and its Region.", *the SOMA 2009: XIII Symposium on Mediterranean Archaeology*, Turkey, 23-24 April 2009, Selcuk University, Konya.
- Blumenthal, M.M., 1944, "Bozkır Güneyinde Toros Dağlarının Serisi ve Yapısı", *İst.Üniv. Fen Fak. Mec.*, Cilt, Sayı B, ss. 30.
- Blumenthal, M.M., 1947, *Geologie der Taurusketten im Hinterland von Seydişehir und Beyşehir*, M. T. A., Ankara.
- Blumenthal, M.M., 1956, "Karaman Konya Havzası Güneybatısında Toros Kenar Silsileleri ve Şist-Radyolarit Formasyonu Stratigrafi Meselesi", *Maden Tetkik Arama Enst. Derg*, 48, 1-36.
- Brunn, J.H., Dumont, J.F., Graciansky, P.C.d., Gutnic, M., Juteau, T., Martoux, J., Monod, O.Poisson, A., 1971, "Outline of the Geology of the Western Taurids", *A.S. Campbell (Editor)*, Geology and History of Turkey. Petrol Explor, Soci. of Libya, Tripoli.
- Çiftçi, Y.Güngör, Y., 2016, "Proposals for the standard presentation of elements of natural and cultural heritage within the scope of geopark projects", *Bulletin of the mineral research and exploration*, 153, 223-238.
- Galas, A., Paulo, A., Gaidzik, K., Zavala, B., Kalicki, T., Churata, D., Galas, S.Marino, J., 2018, "Geosites and Geotouristic Attractions Proposed for the Project Geopark Colca and Volcanoes of Andagua, Peru", *Geoheritage*, 10(4), 707-729.
- Gutnic, M., Poisson, A.Dumont, J.F., 1979, "Geologie des Taurides Occidentales (Turguie)", *Mem Soci. Geol.France, Nouv.*, 58, 112 p. pp.
- Hamilton, W.J., 1842, "Researches in Asia Minor, Pontus and Armenia; with some account of their

- antiquities and geology", 2 vols., London.
- Justice, S.C., 2018, "UNESCO Global Geoparks, Geotourism and Communication of the Earth Sciences: A Case Study in the Chablais UNESCO Global Geopark, France", *Geosciences*, 8(5).
- Kaygili, S., Sinanoglu, D., Aksoy, E.Sasmaz, A., 2018, "Geotourism: Some Examples from Turkey" *Dnipropetrovsk University Bulletin Series-Geology Geography*, 26(1), 79-87.
- Miraj, K., Plesinski, K.Radecki-Pawlik, A., 2019, "Fluvial Forms and Processes in Natural and Engineered Riverbeds: Geotouristic Potential of Mountain River Valleys (Geofluviotourism) - Examples of Zubrzyca, Syhleć and Lipnica Streams in the Polish Orava (Danube Basin)", *Acta Scientiarum Polonorum-Formatio Circumiectus*, 18(4), 71-85.
- Mitchell, S., 1979, "Iconium and Ninica: Two Double Communities in Roman Asia Minor.", *Historia: Zeitschrift für Alte Geschichte*, 28(4), 409-438.
- Monod, O., 1977, *Recherches géologiques dans le Taurus occidental au sud de Beyşehir (Turquie)*, Université de Paris Sud " Centre D Orsay".
- MTA, 2002, "1:500.000 scaled Geological Map of Turkey. General Directorate of Mineral Research and Exploration", Ankara. MTA, Ankara.
- Özçelik, O., 1984, *Toroslar'da Bozkır yöresinin jeolojisi, tektonik evrimi ve petrol olanakları*, Selcuk Uni.
- Özgül, N., 1971, "Orta Torosların kuzey kesiminin yapısal gelişiminde blok hareketlerinin önemi", *T.J.K. Bült.*, 14, 75-87.
- Özgül, N., 1976, "Toroslar ' in bazı temel jeoloji özellikleri", *TJB*, 19, 65-78.
- Özgül, N., 1984, "Stratigraphy and tectonics evolution of the central Taurides", *International Symposium on the geology of the Taurus Belt*. MTA, Ankara, 77 - 90.
- Özgül, N., 1997, "Bozkır-Hadim-Taşkent (Orta Toroslar'ın Kuzey Kesimi) Dolaylarında Yer Alan Tektono- Stratigrafik Birliklerin Stratigrafisi", *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 119, 117-174.
- Özgül, N.Arpat, E., 1973, "Structural units of the Taurus orgenic belt and their continuations in neighbouring regions: selection of papers on the Eastern Mediterranean region, presented at 23 rd Congress of CIESM in Athens, 1972, " *Bull. Geol. Soci. Greece*, 10-1, 156-164.
- Pal, M., Albert, G., 2018, "Identifying Outcrops for Geological Hiking Maps", *7th International Conference on Cartography and Gis, Vols 1 and 2*, 98-107.
- Serrato, F.B., Diaz, A.R.Pelegrin, G.A.B., 2019, "The arid landscapes of the Badlands as a tourist resource", *Investigaciones Turisticas*, 17, 213-238.
- Takçı, M., 2015, *Bozkır birliği'nin (Bozkır-Hadim, Konya), mineralojik petrografik ve jeokimyasal incelenmesi*, Cumhuriyet Uni., 134.
- Tavera-Escobar, M.A.Alvarez-Ramirez, D., 2019, "Geoparks in Colombia: a strategy for the application of sustainable development objectives for Latin America, case: Magdalena Medio antioqueno", *Boletín De Geologia*, 41(2), 103-121.
- Turan, A., 1990, *Toroslar'da Hadim (Konya) ve güneybatısının Jeolojisi, Stratigrafisi ve Tektonik Gelişimi*, Selcuk Uni., PhD thesis, 228 s.



FARKLI LİNYİTLERİN KISA VE ELEMENTEL ANALİZ VERİLERİNE DAYANARAK ÜST ISIL DEĞERLERİNİN HESAPLANMASI

Aydan AKSOĞAN KORKMAZ

Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Hekimhan Mehmet Emin Sungur MYO, Maden Teknolojisi Programı,
Malatya, TÜRKİYE
aydan.aksogan@ozal.edu.tr

(Geliş/Received: 27.01.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 29.12.2021)

ÖZ: Katı bir yakıtın ısı değeri, birim ağırlıktaki yakıtın tamamen yanması sonucu açığa çıkan ısı biriminin sayısıdır. Bir kömürün ısı değeri, türüne ve organik yapısına karışmış olan yanmayan maddelerin miktarına bağlıdır. Isıl değer, kömür türü yanında, kömür kül ve nem oranı tarafından da belirlenmektedir. Kömürün üst ısı değeri kalorimetre ile, kömürün bir kalorimetre bombası içinde, basınç altında oksijen ile sabit hacimde yakılması ve oluşan ısının ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Literatürde, kısa ve elementel analizlere dayanarak, üst ısı değeri hesaplaması yapabilmek için çeşitli denklemler geliştirilmiştir. Bu çalışmada 10 farklı linyit örneğinin ısı değeri, hem deneysel olarak belirlenmiş hem de analiz verileri yardımıyla farklı denklemler kullanılarak hesaplanmıştır. Her bir kömür için, deneysel ve hesapla elde edilen üst ısı değerleri karşılaştırılmıştır. En iyi regresyon katsayısı değerleri (R^2), kısa analiz ve elementel analiz modelleri için sırasıyla 0.7543 ve 0.5927 olarak belirlenmiştir. Modellerden elde edilen üst ısı değerlerin, deneysel olarak hesaplananlarla uyum içinde olmadığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Linyit, Üst ısı değeri, Kısa analiz, Elementel analiz

Calculation of Higher Heating Values of Different Lignites Based on Proximate and Ultimate Analysis Data

ABSTRACT: The calorific value of solid fuel is the number of units of heat released as a result of the complete burning of the unit weight fuel. The calorific value of coal depends on its type and the amount of non-combustible substances mixed into its organic structure. The calorific value is determined not only by the type of coal but also by the coal ash and humidity. The higher heating value of coal is based on the principle of burning the coal in a calorimeter bomb under pressure with a constant volume of oxygen and measuring the heat generated by the calorimeter. In the literature, based on short and elemental analyzes, various equations have been developed to calculate the higher heating value. In this study, the calorific value of 10 different lignite samples was determined both experimentally and calculated using different equations with the help of analysis data. For each coal, the higher heating values obtained by experimental and calculation were compared. The best regression coefficient results (R^2) were determined as 0.7543 and 0.5927 for the models based on the proximate and ultimate analyses, respectively. It was seen that the higher heating values obtained from the models were not in agreement with the experimentally calculated values.

Keywords: Lignite, Higher heating value, Proximate analysis, Elemental analysis

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Her ne kadar geleneksel bir fosil yakıt olsa da kömür; elektrik üretiminde, çimento sanayisinde ve demir cevherinin eritilmesi için koka dönüşmesi gibi endüstriyel alanlarda hayati bir rol oynamaktadır. Kömürün ısı değeri, hem doğrudan kullanımında hem de diğer yararlı yakıt türlerine dönüştürülmesinde büyük önem taşımaktadır (Feng ve diğ., 2015). Kömürde kimyasal olarak depolanmış enerjinin bir göstergesi olarak ısı (kalorifik) değeri, bir yakıt olarak değerlendirilmesinde önemli bir parametredir (Wen ve diğ., 2017).

Kömürün ısı değeri, karbon ve oksijene bağlı olmayan hidrojen içeriği ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Ayrıca bu değer, kömürün kül, nem, uçucu madde ve sabit karbon içeriklerinden de etkilenmektedir. Kül, kömür yanıcı madde miktarını düşürdüğünden; nem ise, hem yanıcı madde miktarını düşürmesi hem de buharlaşma ısı kaybından dolayı, kömür ısı değerini düşürmektedir (Kemal ve Arslan, 2010).

Kömür yandığı zaman, içerdiği karbon ve hidrojen bileşiklerinin oksitlenmesi sonucu ısı açığa çıkmaktadır. Kalorifik değeri, kömürün birim ağırlığı tamamen yandığında ortaya çıkan ısı miktarı olarak tanımlanmaktadır. Herhangi bir termik santralde, kömürün kalitesini değerlendirmek ve kalorifik değerini tespit etmek amacıyla kısa ve elementel analiz verilerinden faydalanılabilir (Majumder ve diğ., 2008). Bir kömürün ısı değeri, türüne ve organik yapısına karışmış olan yanmayan maddelerin miktarına bağlı olmaktadır.

Bir kömürün ısı değeri, genellikle üst ısı değeri olarak ifade edilmektedir. Deneysel olarak kömürün ısı değerinin kalorimetre ile tayini, kömürün bir kalorimetre bombası içinde, basınç altında oksijen ile sabit hacimde yakılması ve oluşan ısının ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Kalorimetre bombasında yanma sırasında nem önce buharlaşmakta, sonra da sıvı su halinde yoğunlaşmakta ve yoğunlaşma ısını vermektedir. Bu nedenlerle, kalorimetre bombasında yakma yöntemi ile saptanan yanma ısı üst ısı değeri ifade etmektedir. Alt ısı değeri ise, tüm suyun yoğunlaşma ısısının üst ısı değerinden çıkarılması yoluyla bulunmaktadır (Speight, 2005; Kural, 1998; Leonard ve Hardinge, 1991; Setyawati ve diğ., 2015).

Bu yöntem, karmaşık ekipman ve eğitimli bir personel gerektirdiğinden maliyetlidir. Diğer taraftan nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon içerikleri bir kalorimetre bombasından nispeten daha ucuz olan ve basit bir kül fırını kullanılarak kolayca belirlenebilmektedir. Ayrıca, kısa analiz sonuçları gözlemlenen verilerin doğruluğunun genel bir kontrolü olarak da kullanılabilir (Erol ve diğ., 2010). Bu nedenle, kısa analiz verilerine dayanarak kömürün kalorifik değerinin doğru olarak tahmin edilmesi amacıyla çeşitli araştırma grupları tarafından farklı eşitlikler denenmiştir (Akkaya, 2016; Majumder ve diğ., 2008; Parikh ve diğ., 2005; Garcia ve diğ., 2014a; Boylu ve Karaağaçoğlu, 2018; Yin, 2011).

Kısa analiz verilerinden olduğu gibi, elementel analiz verileriyle de üst ısı değeri hesaplanması için korelasyonlar geliştirilmiştir (Callejon-Ferre ve diğ., 2011; Cihanniwala and Parikh, 2002; Garcia ve diğ., 2014b; Kathiravale ve diğ., 2003; Nzihou ve diğ., 2014; Thipkhumthod ve diğ., 2005; Wen ve diğ., 2017).

Üst ısı değerinin (ÜİD) hesaplanması amacıyla geliştirilen korelasyonlar ayrıca kömür yakma, gazlaştırma ve piroliz sürecinin performans modelleme uygulamalarında da yararlı olabilir. Yakıtın temel bileşiminden ÜİD'yi tahmin etmek, ısı sistemleri üzerinde performans modellemesi ve hesaplamalarının temel adımlarından biridir (Feng ve diğ., 2015). Bu nedenle, herhangi bir korelasyonun tahmin doğruluğu ve çok yönlülüğü oldukça önemli olmaktadır.

Bu çalışmada, 10 farklı Türk linyiti (Arguvan, Aşkale, Çayırılı, Elbistan, Ermenek, Gölbaşı, Hazro, Ilgın, Kangal, Sorgun) için mevcut korelasyonlardan bazıları gözden geçirilmiştir. Öncelikle, kömürlerin kısa (nem, kül, uçucu madde, sabit karbon) ve elementel (C, H, N, S, O) analizleri yapılmıştır. Daha sonra, mevcut korelasyonların tahmin doğruluğunu ve çok yönlülüğünü test etmek için, üst ısı değerleri deneysel olarak bir kalorimetre bombasında belirlenmiştir. Deneysel olarak hesaplanan bu üst ısı değerleri, mevcut korelasyonlara göre hesaplananlar ile karşılaştırılmıştır. Hesaplanan değerler ile deneysel değerler grafiğe geçirildiğinde, R² değerlerinin oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir.

MEVCUT MODELLERİN GÖZDEN GEÇİRİLMESİ (REVIEW OF EXISTING MODELS)

Literatürde, kömürün üst ısıl değerlerinin tahmin edilmesi için, kısa ve elementel analiz verilerine dayanan birçok korelasyon geliştirilmiştir. Kısa analiz ve elementel analiz verilerine dayanan bazı referans korelasyonlar sırasıyla Çizelge 1 ve Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 1. Üst ısıl değerinin tahmininde kullanılan kısa analiz verilerine bağlı bazı korelasyonlar*Table 1. Some correlations depending on the proximate analysis data used in the estimation of the high heating value*

No.	Eşitlik	Birim	Referans
E1	<i>Chelgani ve Makaremi</i> $\dot{U}ID = 35,391 - 0,47 M - 0,364 A - 0,028 VM$	MJ/kg	Boylu ve Karaağaçlıoğlu ²⁰¹⁸
E2	<i>Cordero 1</i> $\dot{U}ID = 0,3543 FC + 0,1708 VM$	MJ/kg	Ahmaruzzaman ²⁰⁰⁸
E3	<i>Kathiravale ve diğ.</i> $\dot{U}ID = 0,3080 VM + 0,4536 FC - 4,5421$	MJ/kg	Wen ve diğ. ²⁰¹⁷
E4	<i>Kieseler ve diğ.</i> $\dot{U}ID = 0,4108 FC + 0,1934 VM - 0,0211 A$	MJ/kg	Akkaya ²⁰¹⁶
E5	<i>Küçükbayrak ve diğ.</i> $\dot{U}ID = 76,56 - 1,3 (VM+A) + 7,03 \times 10^{-3} (VM+A)^2$	MJ/kg	Garcia ve diğ. ²⁰¹⁴ Majumder ve diğ. ²⁰⁰⁸
E6	<i>Majumder</i> $\dot{U}ID = - 0,03 A - 0,11 M + 0,33 VM + 0,35 FC$	MJ/kg	Garcia ve diğ. ²⁰¹⁴ Majumder ve diğ. ²⁰⁰⁸
E7	<i>Parikh</i> $\dot{U}ID = 0,3536 FC + 0,1559 VM - 0,0078 A$	MJ/kg	Boylu ve Karaağaçlıoğlu ²⁰¹⁸

HHV: Üst ısıl değer, M: Nem, A: Kül, VM: Uçucu madde, FC: Sabit karbon

Çizelge 2. Üst ısıl değerinin tahmininde kullanılan elementel analiz verilerine bağlı bazı korelasyonlar*Table 2. Some correlations depending on the ultimate analysis data used in the estimation of the high heating value*

No.	Eşitlik	Birim	Referans
E8	<i>Chelgani ve Makaremi</i> $\dot{U}ID = - 0,408 + 1,243 H + 0,348 C - 0,1 N - 0,111 O + 0,112 S$	MJ/kg	Boylu ve Karaağaçlıoğlu ²⁰¹⁸
E9	<i>D’Huart</i> $\dot{U}ID = 0,3391 C + 1,4337 H + 0,0931 S - 0,1273 O$	MJ/kg	Channiwala ve Parikh ²⁰⁰²
E10	<i>Dulong</i> $\dot{U}ID = 4,18 \times (78,4 C + 241,3 H + 22,1 S)$	kJ/kg	Nzihou ve diğ. ²⁰¹⁴
E11	<i>Gumz</i> $\dot{U}ID = 0,3403 C + 1,2432 H + 0,0628 N + 0,1909 S - 0,0984 O$	MJ/kg	Channiwala ve Parikh ²⁰⁰²
E12	<i>Matin ve Chelgani</i> $\dot{U}ID = - 4,542 + 0,431 C + 0,283 S + 0,367 H + 0,645 N$	MJ/kg	Boylu ve Karaağaçlıoğlu ²⁰¹⁸
E13	<i>Mott ve Spooner</i> $\dot{U}ID = 0,336 C + 1,418 H - 0,0145 O + 0,0941 S$	MJ/kg	Kathiravale ve diğ. ²⁰⁰³
E14	<i>Vandralek</i> $\dot{U}ID = 4,18 \times (85 C + 270 H + 26 \times (S - O))$	kJ/kg	Nzihou ve diğ. ²⁰¹⁴

HHV: Üst ısıl değer, H: Hidrojen, C: Karbon, N: Azot, S: Kükürt, O: Oksijen

Bu korelasyonların karşılaştırılması ve geçerliliği ile ilgili çalışmalar birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Kömürün ısıl değerini hesaplayan en eski ve en popüler korelasyonlardan biri, ilk olarak 1800’lerin sonunda ortaya çıkan ve kömürün elementel analizinden elde edilen verilere dayanan Dulong korelasyonudur (Yin, 2011).

Channiwala ve Parikh (2002), katı, sıvı ve gaz yakıtların elementel analizinden ÜİD'nin hesaplanması için birleşik bir korelasyon önermişlerdir. Buldukları korelasyon, ortalama% 1,45'lik bir mutlak hata ve% 0,00'lik bir yanlılık hatası sunmuş ve böylece onun çok yönlülüğünü belirlemiştir.

Parikh ve diğ. (2005), kömür, linyit, her tür biyokütle malzemesi ve kömürden kalıntı türevi yakıtlara kadar tüm katı karbonlu malzemeler için, mevcut korelasyonun türetilmesiyle yeni bir korelasyon önermişlerdir. ÜİD'nin ölçülen değerine göre bu korelasyonun ortalama mutlak hatasını % 3,74 ve yanlılık hatasını % 0,12 olarak belirlemiştir. Bu, benzer türdeki önceki korelasyonlardan çok daha düşüktür.

Ahmaruzzaman (2008), kömür, plastic ve biyokütle çarlarının, kısa analiz verileri yardımıyla ÜİD'lerinin belirlenmesi için bir çalışma gerçekleştirmiştir. En iyi sonuçları, R² değerini 0,965 ve ortalama mutlak ve yanlılık hatasını sırasıyla % 3,07 ve % 0,41 olarak belirlemiştir. Modelden elde edilen ısıl değerlerin, deneysel olarak elde edilen değerlerle uyum içinde olduğu sonucuna varmıştır.

Majumder ve diğ. (2008), kısa analiz korelasyonlarının uygulanabilirliğini Hint kömürleri üzerinde değerlendirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada geliştirilen korelasyonların ya karmaşık olduğu ya da kömürlerin nem ve kül içerikleri gibi önemli değişkenlerin etkisinin göz ardı edildiğini görmüşlerdir. Bu nedenle, kömürün ÜİD'sini tahmin etmek için kısa analiz verilerine dayalı tüm ana değişkenleri kapsayan basit bir korelasyon geliştirmişlerdir. Deneysel veriler ile tahmin edilen veriler arasındaki ortalama mutlak hatayı % 1,49 olarak bulmuşlardır. Hatanın oldukça düşük olmasından dolayı, önerdikleri denklemin geçerliliğini belirlemiştir.

Boylu ve Karaağaçlıoğlu (2018), kısa analiz korelasyonlarından bazılarını kullanarak, kül, uçucu madde, sabit karbon ve maserallerin ÜİD'yi nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmanın sonucunda, kül-ısıl değer ilişkisinin yüksek yaklaşımla kurulabileceğini ve kül içeriği artışına bağlı olarak ÜİD'de lineer bir azalma olduğunu belirlemiştir.

Çizelge 1 ve 2'de kömür, atık ve biyokütle gibi malzemelerin enerji içeriğini tahmin etmek için kullanılan pratik modellerden bazıları verilmiştir. Bu çalışmada, sunulan bu model denklemler, linyit kömürünün üst ısıl değerini tahmin etmek için en uygun yaklaşımı bulmak amacıyla analiz edilmiştir.

MALZEME VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

Bu çalışmada Arguvan (Malatya), Aşkale (Erzurum), Çayırılı (Erzincan), Elbistan (Kahramanmaraş), Ermenek (Karaman), Gölbaşı (Adıyaman), Hazro (Diyarbakır), Ilgın (Konya), Kangal (Sivas) ve Sorgun (Yozgat) linyitleri kullanılmıştır.

Laboratuvara getirilen linyit örnekleri, havada kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra, konileme-dörtleme yöntemiyle azaltılmış ve Jones Riffle örnek bölücüyle yaklaşık 2'şer kg'lık kısımlara ayırdıktan sonra deneylerde kullanılmak üzere kapalı naylon poşetlere konulmuştur. Tüm analizler ve deneyler havada kuru bazda gerçekleştirilmiştir.

Karakterizasyon çalışmaları için linyit örnekleri, laboratuvar tip tek istinat kollu çeneli kırıcıyla 30 mm altına kırıldıktan sonra Fritsch marka çekiçli kırıcı ile 3 mm altına kırılmış, yatay döndürmeli çelik bilyalı değirmen ve Retsch marka halkalı değirmen ile öğütülerek 38 µm boyutunun altına indirilmiştir.

Tüm örneklerin yüzey nemi ASTM D1412'ye göre, oda sıcaklığında sabit tartıma gelene kadar bekletilerek hesaplanmıştır. Bünye rutubeti içeriği ASTM D3173'e göre, 0,25 mm'nin altına öğütülmüş havada kuru kömür numunesinin, sıcaklığı iyi kontrol edilebilen ve içinde kuru hava sirkülasyonu olan bir etüvde 104-110°C'de, 1 saat süreyle bekletildikten sonra, uğradığı ağırlık kaybından yararlanılarak saptanmıştır.

Kül analizi ASTM D3174' e göre, 0,25 mm'nin altına öğütülmüş 1 g'lık kömür numunesinin, yavaş yavaş 700-750°C'ye çıkarılan hava sirkülasyonlu bir fırında ısıtılarak, ağırlığı sabit kalana kadar ($\pm 0,001$ g) bekletilmesiyle yapılmıştır. Kül miktarı, kalan kütlenin tartılması sonucu saptanmıştır.

Uçucu madde içeriği ASTM D3175'e göre, 1g'lık kömür numunesinin kapaklı bir platin krozede, dikey bir boru fırında 950 \pm 20°C'de 7 dakika tutulduktan sonra uğradığı ağırlık kaybından saptanmıştır.

Kömür örneklerinin sabit karbon içerikleri ise; nem, kül ve uçucu madde içerikleri toplamının 100'den çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Linyit örneklerine ait kısa analiz sonuçları Çizelge 3'de verilmiştir.

C, H, N ve S içerikleri elementel analiz yönteminde kullanılan LECO marka CHNS-932 cihazıyla, üst

ısı değerleri ise İKA C1 marka kalorimetre bombasıyla belirlenmiştir. Linyit örneklerine ait elementel analiz sonuçları Çizelge 4’de verilmiştir.

Ayrıca üst değerler, kısa analiz ve elementel analiz sonuçlarından Çizelge 1 ve Çizelge 2’deki korelasyonlar kullanılarak hesaplama yoluyla da belirlenmiştir. Çizelge 3 incelendiğinde, en yüksek ısı değere (26,09 MJ/kg) sahip olan linyitin Çayırılı, en düşük ısı değere (10,78 MJ/kg) sahip olan linyitin ise Elbistan linyiti olduğu görülmüştür.

Çizelge 3. Linyitlerin kısa analiz sonuçları

Table 3. Proximate analysis results of lignites

Linyit	Nem (%)	Kül (%)	Uçucu madde (%)	Sabit C (fark ile) (%)	Üst ısı değeri (MJ/kg)
Arguvan	7,96	37,77	37,66	16,61	11,79
Aşkale	5,60	31,08	25,38	37,94	21,58
Çayırılı	7,16	19,32	38,50	35,02	26,09
Elbistan	7,07	39,65	35,80	17,48	10,78
Ermenek	6,20	23,15	39,75	30,90	17,58
Gölbaşı	14,15	25,30	39,61	20,94	17,35
Hazro	4,66	34,00	30,28	31,06	20,35
İlgın	8,00	20,30	42,62	29,08	12,90
Kangal	5,83	45,66	30,91	17,60	11,97
Sorgun	5,12	39,54	17,20	38,14	21,62

Çizelge 4. Linyitlerin elementel analiz sonuçları*Table 4. Ultimate analysis results of lignites*

Linyit	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (fark ile) (%)
Arguvan	36,80	3,54	0,86	3,88	54,92
Aşkale	42,42	3,67	0,97	3,57	49,37
Çayırılı	69,26	3,98	1,36	1,42	23,98
Elbistan	18,51	2,47	0,30	2,74	75,98
Ermenek	39,49	5,32	0,90	3,94	50,35
Gölbaşı	23,94	2,16	0,74	2,39	70,77
Hazro	40,79	3,95	0,99	3,10	51,17
Ilgın	40,45	2,96	0,68	4,52	51,39
Kangal	32,81	3,80	0,96	2,95	59,48
Sorgun	58,70	3,54	0,87	1,98	34,91

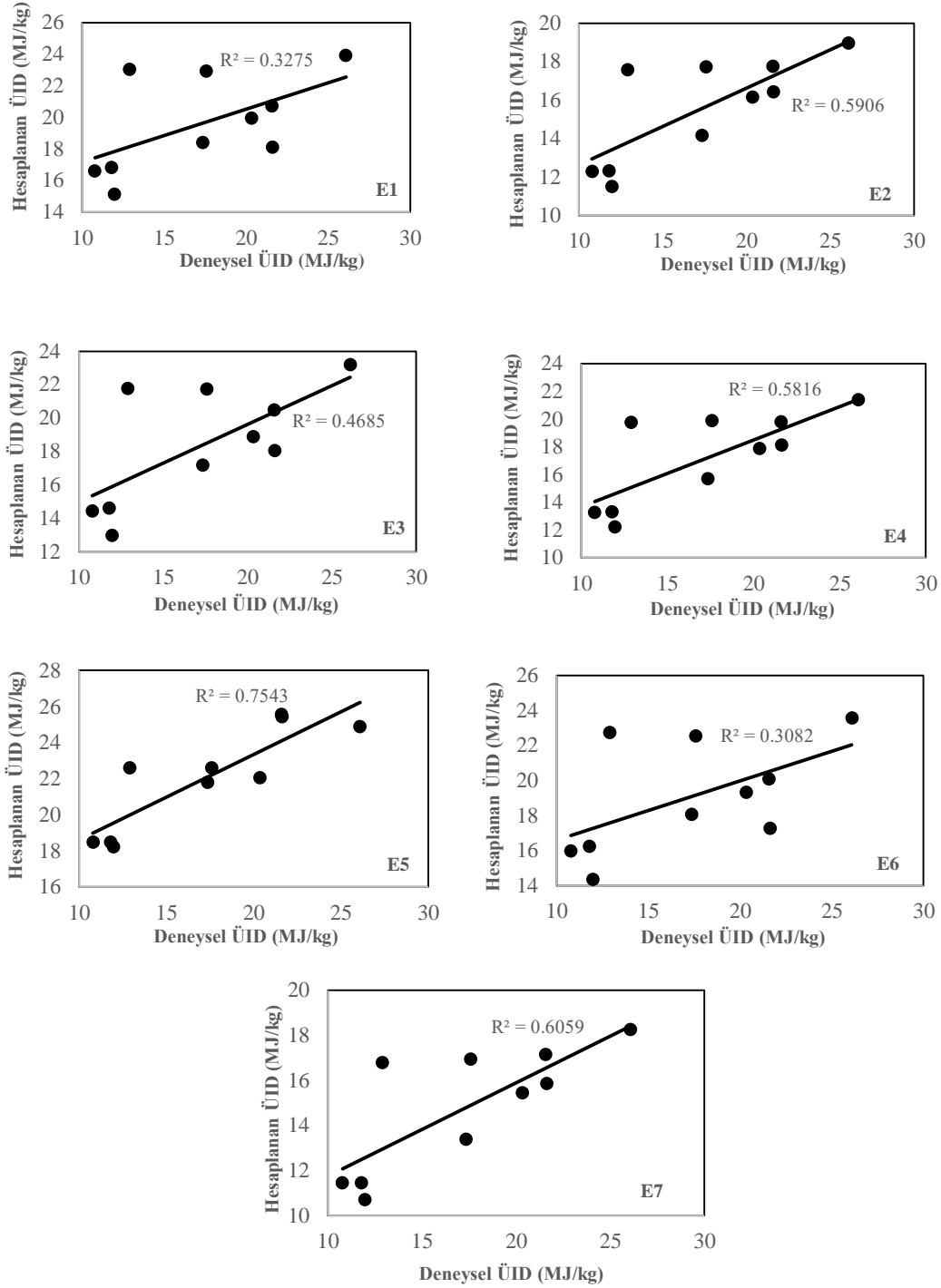
ÜST ISIL DEĞER HESAPLAMALARI (HIGHER HEATING VALUE CALCULATIONS)**Kısa Analiz Verilerine Göre Hesaplama (Calculations According to Proximate Analysis Data)**

Kısa analiz verileri kullanılarak, Çizelge 1'deki 7 farklı korelasyonla (E1-E7) linyit kömürlerinin üst ısıl değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 5). Çizelge 5'de her bir kömür için, deney ile bulunan üst ısıl değere en yakın çıkan hesaplama koyu renk ile gösterilmiştir. Kısa analiz verilerine göre yapılan ısıl değer hesaplamalarında Majumder'e ait 6 nolu eşitliğin (ÜİD = - 0,03 A - 0,11 M + 0,33 VM + 0,35 FC) hiçbir kömür için yakın bir değer vermediği belirlenmiştir ($R^2 = 0,3082$).

Hesapla bulunan ve deneysel olarak tespit edilen üst ısıl değerler arasındaki ilişkiler Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1 incelendiğinde, eşitliklerin R^2 değerlerinin farklı (0,3082-0,7543) aralıklarda olduğu belirlenmiştir. Kullanılan 7 eşitlik içerisinde R^2 değerinin en yüksek olduğu eşitliğin, Küçükbayrak ve diğ.'ne ait olan 5 numaralı eşitlik olduğu görülmüştür (ÜİD = $76,56 - 1,3 (VM+A) + 7,03 \times 10^{-3} (VM+A)^2$).

Çizelge 5. Kısa analiz verilerinden hesaplanan üst ısıl değerleri (MJ/kg)*Table 5. Higher heating values calculated from proximate analysis data (MJ/kg)*

Linyit	Eşitliklerle hesaplanan							Deney ile bulunan
	1	2	3	4	5	6	7	
Arguvan	16,85	12,32	14,59	13,31	18,50	16,23	11,45	11,79
Aşkale	20,74	17,78	20,48	19,84	25,57	20,11	17,13	21,58
Çayırılı	23,92	18,98	23,20	21,42	24,90	23,59	18,23	26,09
Elbistan	16,63	12,31	14,41	13,27	18,49	15,96	11,45	10,78
Ermenek	22,94	17,74	21,72	19,89	22,60	22,56	16,94	17,58
Gölbaşı	18,42	14,18	17,16	15,73	21,80	18,08	13,38	17,35
Hazro	19,98	16,18	18,87	17,90	22,04	19,33	15,44	20,35
İlgın	23,05	17,58	21,78	19,76	22,60	22,75	16,77	12,90
Kangal	15,17	11,52	12,96	12,24	18,24	14,35	10,69	11,97
Sorgun	18,11	16,45	18,06	18,16	25,43	17,28	15,86	21,62



Şekil 1. Deneysel ve hesaplanan üst ısı değerleri arasındaki ilişki (Kısa analiz)

Figure 1. Relationship between experimental and calculated higher heating values (Proximate analysis)

Elementel Analiz Verilerine Göre (According to Ultimate Analysis Data)

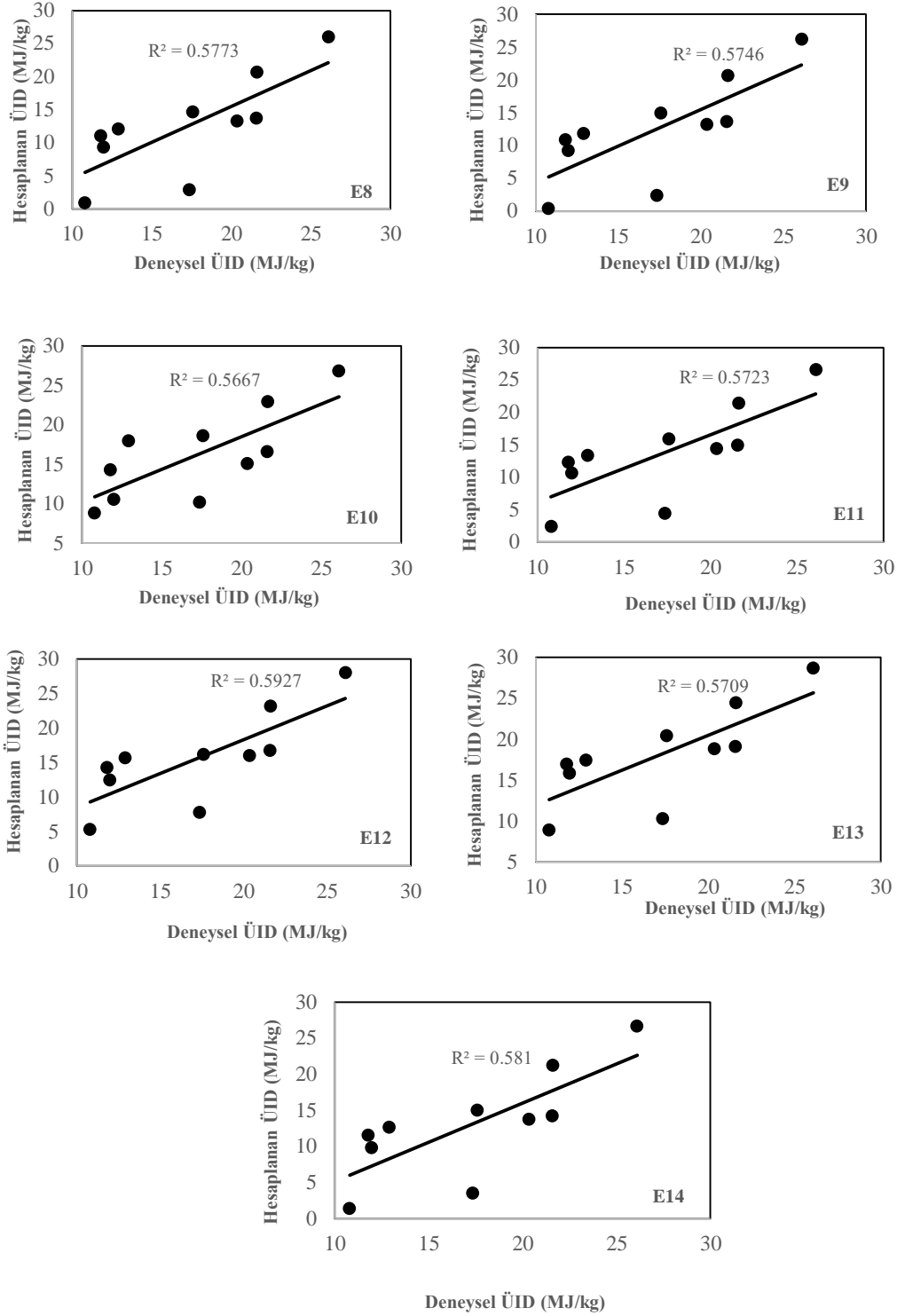
Elementel analiz verileri kullanılarak, Çizelge 2'deki 7 farklı korelasyonla (E8-E14) linyit kömürlerinin üst ısı değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 6). Çizelge 6'da her bir kömür için, deney ile bulunan üst ısı değerine en yakın çıkan hesaplama koyu renk ile gösterilmiştir. Kısa analiz verilerine göre yapılan ısı değer hesaplamalarında D'Huart'a ait 9 nolu eşitliğin ($\text{ÜİD} = 0,3391 C + 1,4337 H + 0,0931 S - 0,1273 O$) hiçbir kömür için yakın bir değer vermediği belirlenmiştir ($R^2 = 0,5746$).

Hesapla bulunan ve deneysel olarak tespit edilen üst ısıl değerler arasındaki ilişkiler Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2 incelendiğinde, eşitliklerin R^2 değerlerinin aynı (0,5667-0,5927) aralıklarda olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 6. Elementel analiz verilerinden hesaplanan üst ısıl değerleri (MJ/kg)

Table 6. Higher heating values calculated from ultimate analysis data (MJ/kg)

Linyit	Eşitliklerle hesaplanan							Deney ile bulunan
	8	9	10	11	12	13	14	
Arguvan	11,05	10,92	14,35	12,31	14,27	16,95	11,52	11,79
Aşkale	13,74	13,69	16,62	14,88	16,72	19,08	14,24	21,58
Çayırılı	26,00	26,27	26,84	26,51	28,05	28,70	26,65	26,09
Elbistan	0,95	0,40	8,81	2,44	5,31	8,88	1,40	10,78
Ermenek	14,71	14,98	18,67	15,91	16,13	20,45	14,99	17,58
Gölbaşı	2,95	2,43	10,24	4,37	7,72	10,31	3,51	17,35
Hazro	13,27	13,27	15,08	14,41	16,00	18,86	13,73	20,35
İlgin	12,08	11,84	18,00	13,29	15,70	17,47	12,62	12,90
Kangal	9,37	9,28	10,57	10,66	12,45	15,83	9,80	11,97
Sorgun	20,68	20,72	22,99	21,37	23,18	24,42	21,27	21,62



Şekil 2. DeneySEL ve hesaplanan üst ısıL değerler arasındaki ilişki (Elementel analiz)

Figure 2. Relationship between experimental and calculated higher heating values (Ultimate analysis)

SONUÇ ve TARTIŞMALAR (RESULTS and DISCUSSIONS)

Bu çalışmada 10 farklı linyit kömürünün kısa (nem, kül, uçucu madde, sabit karbon) ve elementel (C, H, N, S) analizleri yapılmıştır. Üst ısıl değerleri, bir kalorimetre bombası yardımıyla belirlenmiştir. Ayrıca kısa ve elementel analiz verilerinden üst ısıl değeri hesaplamayı sağlayan 14 farklı korelasyon kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Deneysel olarak ve hesapla bulunan üst ısıl değerler arasındaki ilişkiler belirlenmiştir. Kullanılan 14 korelasyondan R² değerinin en yüksek olduğu (0,7543) eşitliğin, Küçükbayrak ve diğ.'ne ait olan kısa analiz verilerine dayalı eşitlik olduğu görülmüştür (ÜİD = 76,56 – 1,3 (VM+A) + 7,03x10⁻³ (VM+A)²).

Yapılan bu çalışmanın sonucunda R² değerlerinin oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Kullanılan kömür örneklerinin kısa ve elementel analizlerinden üst ısıl değerlerinin gerçeğe yakın bir şekilde hesaplanamayacağı sonucuna varılmıştır. Konuyla ilgili farklı linyitler ve/veya farklı korelasyonların denenmesinin faydalı olabileceği düşünülmüştür.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Ahmaruzzaman, M., 2008, "Proximate analyses and predicting HHV of chars obtained from cocracking of petroleum vacuum residue with coal, plastics and biomass", *Bioresource Technology*, Cilt 99, ss. 5043-5050.
- Akkaya, E., 2016, "ANFIS based prediction model for biomass heating value using proximate analysis components", *Fuel*, Cilt 180, ss. 687-693.
- Boylu, F., Karaağaçlıoğlu, İ.E., 2018, "Kömür Bileşenlerinin Kalorifik Değer Üzerindeki Etkisi Üzerine Değerlendirme", *Yerbilimleri*, Cilt 39, Sayı 3, ss. 221-236.
- Callejón-Ferre, A.J., Velázquez-Martí, B., López-Martínez, J.A., Manzano-Agugliaro, F., 2011, "Greenhouse crop residues: Energy potential and models for the prediction of their higher heating value", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Cilt 15, ss. 948-955.
- Channiwala, S.A., Parikh, P.P., 2002, "A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels", *Fuel*, Cilt 81, ss. 1051-1063.
- Erol, M., Haykiri-Acma, H., Küçükbayrak, S., 2010, "Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses data", *Renewable Energy*, Cilt 35, ss. 170-173.
- Feng, Q., Zhang, J., Zhang, X., Wen, S., 2015, "Proximate analysis based prediction of gross calorific value of coals: A comparison of support vector machine, alternating conditional expectation and artificial neural network", *Fuel Processing Technology*, Cilt 129, ss. 120-129.
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A.G., Bueno, J.L., 2014a, "Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data", *Fuel*, Cilt 117, ss. 1130-1138.
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A.G., Bueno, J.L., 2014b, "Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data", *Fuel*, Cilt 117, ss. 1139-1147.
- Kathiravale, S., Yunus, M.N.M., Sopian, K., Samsuddin, A.H., Rahman, R.A., 2003, "Modeling the heating value of Municipal Solid Waste", *Fuel*, Cilt 82, ss. 1119-1125.
- Kemal, M., Arslan, V., 2010, *Kömür Teknolojisi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir, 394.
- Kural, O., 1998, *Kömür Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri*, Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul, 785.
- Leonard, J.W., Hardinge, B.C., 1991, *Coal Preparation (5th Edition)*, Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., Colorado, 1131.
- Majumder, A.K., Jain, R., Banerjee, P., Barnwal, J.P., 2008, "Development of a new proximate analysis based correlation to predict calorific value of coal", *Fuel*, Cilt 87, ss. 3077-3081.
- Nzihou, J.F., Hamidou, S., Bouda, M., Koulidiati, J., Segda, B.G., 2014, "Using Dulong and Vandralek Formulas to Estimate the Calorific Heating Value of a Household Waste Model", *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Cilt 5, Sayı 1, ss. 1878-1883.
- Parikh, J., Channiwala, S.A., Ghosal, G.K., 2005, "A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels", *Fuel*, Cilt 84, ss. 487-494.

- Setyawati, W., Damanhuri, E., Lestari, P., Dewi, K., 2015, "Correlation equation to predict HHV of tropical peat based on its ultimate analyses", *Procedia Engineering*, Cilt 125, ss. 298-303.
- Speight, J.G., 2005, *Handbook of Coal Analysis*, Wiley-Interscience, USA, 222.
- Thipkhunthod, P., Meeyoo, V., Rangsunvigit, P., Kitiyanan, B., Siemanond, K., Rirksomboon, T., 2005, "Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses", *Fuel*, Cilt 84, ss. 849-857.
- Wen, X., Jian, S., Wang, J., 2017, "Prediction models of calorific value of coal based on wavelet neural Networks", *Fuel*, Cilt 199, ss. 512-522.
- Yin, C-Y., 2011, "Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses", *Fuel*, Cilt 90, ss. 1128-1132.



KARIŞTIRMALI BİLYALI DEĞİRMENDE BİYO-DOLGU MALZEMESİ ÜRETİMİNDE ÖĞÜTME YARDIMCILARININ ETKİSİ

¹Diler KATIRCIOĞLU BAYEL , ²Esmatullah WAHİB TOGHAN 

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Niğde, TÜRKİYE
¹dkatircioglu@ohu.edu.tr, ²toghan1993@gmail.com

(Geliş/Received: 29.04.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 30.12.2021)

ÖZ: Bu çalışma ile öğütme yardımcılarının tür ve dozajının öğütme verimi üzerine etkileri incelenmiş olup aynı zamanda atıkların çevre üzerindeki olumsuz etkilerinin verimli kullanım yoluyla azaltılması planlanmıştır. Yapılan kuru öğütme deneylerinde üç farklı gruptan altı tane öğütme yardımcısının, beş farklı dozajının (ağırlıkça, %0, %0,25, %0,5, %1 ve %2) ürün üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Yapılan bu çalışma ile farklı gruplarda yer alan öğütme yardımcısı cins ve miktarının ürün boyutu (d_{80}), boyut dağılımı ve sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu çalışma, doğal kaynakların tükenmesini önlemek, atıkların değerli ve kullanılabilir ürüne dönüştürülmesi konusuna umut verici nitelikte bir çalışma olup aynı zamanda kullanılan öğütme yardımcılarını ile öğütme performansı üzerinde önemli iyileşmelerin sağlandığı görülmüştür. Uygun dozajlarda öğütme yardımcısı kullanılarak yapılan deneylerde, öğütme yardımcısız yapılan deneylere nazaran ürün boyutu, sıcaklık ve boyut dağılımı açısından daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karıştırmalı bilyalı değirmen, Kuru öğütme, Geri dönüşüm, Yumurta kabuğu, Öğütme yardımcıları

The Effect of Grinding Aids in the Production of Bio-Filling Material in Stirred Media Mill

ABSTRACT: With this study, the effects of the type and dosage of grinding were examined on grinding efficiency and at the same time the negative effects of waste on the environment are planned to reduce the through efficient use. In the dry grinding experiments carried out within the scope of the study, five different dosages of six grinding aids from three different groups (by weight, 0%, 0.25%, 0.5%, 1% and 2%) effect on the product has been investigated. With this study, the effect of grinding aid type and amount in different groups on product size (d_{80}), particle size distribution and temperature ($^{\circ}\text{C}$) was investigated. This study is a promising study on the issue of preventing the depletion of natural resources and transforming waste into valuable and usable products and at the same time, it has been observed that significant improvements have been achieved on the grinding performance with the grinding aids used. In the experiments using grinding aid at appropriate dosages, better results were obtained in terms of product size, temperature, and particle size distribution with the product compared to the experiments without grinding aid.

Keywords: Stirred media mill, Dry grinding, Recycling, Eggshell, Grinding aids

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüzde gelişen teknoloji, endüstriden kaynaklanan rekabet ve yeryüzündeki kaynakların hızlı tüketilmesinin sonucu olarak alternatif malzemelere yönelme ihtiyacı gün geçtikçe daha da artmaktadır.

Her ülke genelinde binlerce çevre kirletici maddeler ve gıda atığı vardır. Bu atıklardan biri de yumurta kabuğudur. Yumurta kabuğu atıkları, toksik sızıntı, sera gazı emisyonu, hava kirliliği, toprak ve kaynak suyu kirliliği gibi çevre sağlığını etkileyecek sorunlara yol açabilmektedir. Yumurta zarının içinde bulunan yüksek miktarda protein zaman geçince çürüyerek zehirli hale gelmekte ve çevreye kötü kokular yaymaktadır. İnsan sağlığını tehdit eden bu atıkların bertaraf konusu araştırılması ve değerlendirilmesi gereken bir durum haline gelmiştir (Güneş, 2019).

En yaygın kullanılan inorganik dolgu maddelerinden biri kalsiyum karbonattır (CaCO_3). Bunun nedeni, düşük maliyeti, polimerik bir matristeki sertlik ve iyi parçacık dispersiyonu gibi mekanik özellikleri iyileştirmede sağladığı yüksek kapasitesidir. Doğal kaynakların tükenmesini önlemek, atıkların değerli ve kullanılabilir ürüne dönüştürülmesi konusu üzerinde çalışılması gereken önemli bir konudur. Yumurta kabuğu içindeki birincil mineral içeriği kalsiyum karbonat olup çok fazla miktarda tüketim nedeniyle ciddi bir katı atık sorunu haline gelmiştir. Dünyada hızla gelişen sanayileşme süreci bireyleri daha çok tüketime yönlendirmiş, bunun sonucu olarak da üretilen atık miktarı çok hızlı bir şekilde artmıştır. Bu atığı, geleneksel kalsiyum karbonata benzer bir bileşime sahip olduğu için biyo-dolgu maddesi olarak kullanmak mümkündür. Dolgu malzemesi kullanılması, ürünün fiyatını düşürürken öte yandan da kompozit malzemelerin bazı fiziksel ve mekanik özelliklerini artırmaktadır (Adal, 2018).

Ticari kalitede yumurta kabukları yaklaşık 2,2 g kalsiyum karbonat formunda kalsiyum içerir. Yumurta kabuğunun kalınlığı 300-350 mikrometredir. Kurutulmuş bir yumurta kabuğunun ağırlığı 5-6 g'dır ve yumurtaların dış kabuğu, bir yumurtanın toplam ağırlığının %9-11'ini oluşturmaktadır. Ortalama bir yumurta kabuğu yaklaşık %94-97 kalsiyum karbonat, % 0,3 fosfor, sodyum ve magnezyum ile düşük miktarda potasyum, çinko, manganez, demir, bakır silika, molibden içerir. Çeşitli faktörler, yumurta kabuğu fonksiyonunun genel kalitesini etkileyebilir.

İnsanların faydalanması için yumurta kabuğu iyi bir kalsiyum kaynağıdır. Yumurta kabuğunun yapısı kemik ve dişlerin yapısına benzer olduğu için, vücut tarafından büyük ölçüde kolayca emilmektedir (Karagöz, 2011). Yumurta kabuklarının doğa kirliliği üzerindeki etkisini azaltmak için çeşitli çözümler geliştirilmiştir. Genellikle yumurta kabukları toz halinde kullanılır, toz haline getirilen bu kabuklar doğal bir kalsiyum kaynağıdır. Günümüzde yumurta kabukları, çeşitli sektörlerde katkı maddesi veya hammadde olarak kullanılmaktadır. Tıp ve kozmetik sektörleri yumurta kabuğunun kullanıldığı endüstrilerin başında gelir. Yumurta kabuğu tozu kemik kusurlarında ve kemik güçlendirme süreçlerinde katkı maddesi olarak tercih edilmektedir. Hayvan yemi için de bir katkı maddesi olarak kullanılan yumurta kabuğu ayrıca yüksek kalsiyum, magnezyum ve fosfor içerikli gübre olarak da kullanılabilir (Yoo ve Shieh, 2009; Mohammadi ve diğ., 2014). Kılı ve diğ. (2017) yaptıkları çalışmada yumurta kabuklarından elde edilen kâğıtların kullanılan diğer kâğıtlara göre fiziksel ve optik özellikler bakımından daha dayanıklı ve daha uygun olduğunu tespit etmişlerdir. Kâğıt üretiminde kalsiyum karbonat yerine yumurta kabuğu kullanımı ülke ekonomimize 20 milyon liralık bir gelir sağlayacaktır. Wei ve diğ. (2009) biyodizel üretimi için sert katalizörler hakkında çalışma yapmış, düşük maliyetli katalizör olarak ise yumurta kabuğu kullanılmıştır. Yapılan bu çalışma ile biyodizel üretmek için yumurta kabuğu kullanımının biyodizelin geri dönüşümündeki mali ve çevresel etkiyi önemli ölçüde azaltacağını tespit etmişlerdir. Senthil ve Raj (2015) çalışmalarında yumurta kabuğu polimer kompozitlerinin mekanik özellikleri ve su emme özelliklerini araştırmışlardır. Polyester reçinelerin kalsiyum karbonat ve yumurta kabuğu tozuyla iyi bir kompozit yapısı oluşturduğunu gözlemlemişlerdir.

Boyut küçültme işlemleri, öğütme ortamının kimyasal ve fiziksel şartlarından oldukça fazla etkilenmektedir (Katircioglu-Bayel, 2016; Katircioglu-Bayel, 2019). Kuru öğütmede en sık karşılaşılan sorun ince tanelerin sebep olduğu yavaşlama etkisidir. Öğütme süresi ilerledikçe yaşanan yavaşlama etkisinin nedeni öğütülen tanelerin yüzey alanı arttıkça, moleküller arası Van der Waals ve bölgesel kuvvetlerin taneler arası etkileşimleri arttırması ve akış özelliklerinin değişmesine yol açmasıdır. Bunun sonucunda ise değirmen içinde etkili bir karıştırma işlemi gerçekleştirilememekte ve topaklanan tanelerin yastıklama etkisiyle, öğütülen malzeme öğütücü ortamla yeterince temas edememektedir. (Austin ve diğ., 1984; El-shall ve Somasundaran, 1984; Orumwense ve Forsberg, 1992). Literatürde yapılan çalışmalar topaklanmanın istenmeyen sonucu ile yaşanan bu olumsuz durumu ortadan kaldırmak ya da en azından

azaltmak için ya çok ince boyutta olan tanelerin sistemden uzaklaştırılması, ya da uygun öğütme yardımcılarının kullanılması gerekliliğini işaret etmektedir. Öğütme işleminde bazı kimyasalların kullanılmasının, malzemenin fiziksel kırılması üzerinde yaratacağı pozitif etkiler oldukça önemlidir. Öğütme yardımcılarını tanelerin yüzeylerine kimyasal olarak tutunarak taneler arasında meydana gelen adhezyon kuvvetinin ortadan kaldırılmasına yardımcı olur (Fuerstenau, 1995). Enerji tüketiminin çok fazla olduğu öğütme işlemlerinde yapılacak çok küçük de olsa iyileştirmeler, büyük ekonomik yararlar sağlayacaktır.

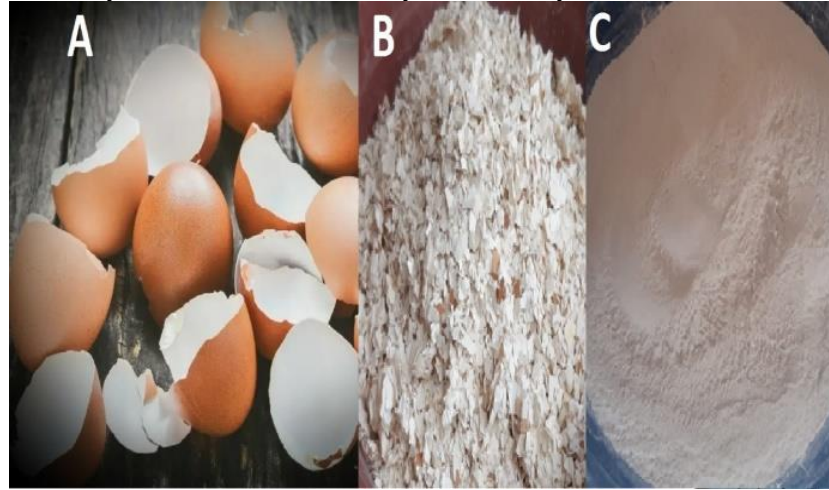
Şimdiye kadar yapılan araştırmalarda biyo-dolgu malzemesi üretiminde farklı gruptan öğütme yardımcılarının değirmen içi sıcaklık ve ürün boyutu üzerinde yarattığı etki incelenmemiş olup, bu çalışma ile literatürdeki boşluğun doldurulması amaçlanmıştır. Ayrıca, doğal kaynakların tükenmesini önlemek, atıkların değerli ve kullanılabilir ürüne dönüştürülmesi konusuna umut verici nitelikte bir çalışma olup aynı zamanda kullanılan öğütme yardımcılarını ile öğütme performansı üzerinde önemli iyileşmelerin sağlandığı görülmüştür.

Uygun dozajda öğütme yardımcısı kullanılarak yapılan deneylerde, öğütme yardımcısız yapılan deneylere nazaran ürün boyutu (d_{80}), sıcaklık ve dağılım genişliği açısından daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

Materyal (Material)

Deneylerde kullanılan yumurta kabuğu (Şekil 1), çeşitli gıda endüstrileri ve restoranlardan temin edilerek kalıntılardan uzaklaştırmak için ön yıkama işlemi yapıldıktan sonra %4'lük NaOH çözeltisinde 24 saat bekletilerek kalıntılarının uzaklaştırılmıştır. Daha sonra kalıntılarının arındırılan yumurta kabuğu etüvde 12 saat boyunca %1-3 rutubet düzeyine ulaşınca kadar 103 ± 2 C° de kurutulmuştur.



Şekil 1. Yıkılmış yumurta kabuğu görünüşü (A); öğütülmeye hazır yumurta kabuğu (B); toz haline gelmiş yumurta kabuğu (C)

Figure 1. Washed eggshell appearance (A); ready-to-grind eggshell (B); powdered eggshell (C)

Yumurta kabuğu örneğinin, XRF cihazı ile tespit edilen kimyasal özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir. Piknometre cihazı ile yapılan yoğunluk tayinleri sonucunda yumurta kabuğu tozlarının yoğunluğu 2540 kg/m³ olarak kaydedilmiştir.

Çizelge 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan yumurta kabuğu tozlarının kimyasal özellikleri (%)

<i>Table 1. Chemical properties of eggshell powders used in experimental studies (%)</i>							
K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	A.Z (1050 C°)
0,043	0,521	51,7	0,011	0,5	0,216	0,091	46,9

Metot (Method)

Bu çalışmada ilk olarak numunelere laboratuvar ölçekli bilyalı değirmende iri öğütme deneyleri yapılmış olup numunelerin kırılma karakteristikleri üzerinde farklı gruplardaki öğütme yardımcılarının etkilerinin tespit edilmesi için dikey karıştırmalı bilyalı değirmende deneyler gerçekleştirilmiştir.

Laboratuvar ölçekli bilyalı değirmen, 20×20 cm iç ölçülere ve 6283 cm³ hacime sahip olup paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Hızı bir devir sayacı ile teçhiz edilmiş olup 60 d/dk' da sabit olarak çalıştırılmıştır. Değirmen, 0.37 kW'lık değişken hızla çalışan bir motora sahip olup, öğütme ortamı olarak 7,65 g/cm³ yoğunluğa ve dört farklı çapa (40×40- 32×32- 20×20- 12×12 mm) sahip paslanmaz çelik silpeps bilyalar kullanılmıştır. Deney şartlarının özeti Çizelge 2'de verilmiştir. Şekilleri ve geometrileri nedeniyle, silpepslerin aynı kütle ve boyuttaki bilyalarla karşılaştırıldığında daha büyük yüzey alanı ve daha yüksek yığın yoğunluğu gibi bazı avantajları vardır.

Çizelge 2. Laboratuvar ölçekli bilyalı değirmende deney şartlarının özeti*Table 2. Summary of test conditions in a laboratory scale ball mill*

Parametreler	Deney şartları
Bilya doluluk oranı, (J)	35
Katı oranı, (fc)	0,125
Boşluk doldurma oranı, (U)	1
Öğütme süresi, dk	20
Öğütme hızı, d/dk (% Nk)	60
Bilya boyut dağılımı	40 mm (%10) 32 mm (%10) 20 mm (%40) 12 mm (%40)
Öğütme yardımcısı (%)	0

Laboratuvar ölçekli bilyalı değirmende iri öğütme deneylerinde bilya doluluk oranı, malzeme yükü ve boşluk doldurma oranı aşağıdaki denklemler ile hesaplanmıştır (Austin ve diğ., 1984).

$$J = \frac{\text{Bilya Miktarı} / \text{Bilya yoğunluğu}}{\text{Değirmen hacmi}} \times \frac{1}{0,64} \quad (1)$$

$$fc = \frac{\text{Malzeme miktarı} / \text{Malzeme yoğunluğu}}{\text{Değirmen hacmi}} \times \frac{1}{0,64} \quad (2)$$

$$Nk = 42,3 / \sqrt{(D - d)} \quad (3)$$

$$U = \frac{fc}{0,36 J} \quad (4)$$

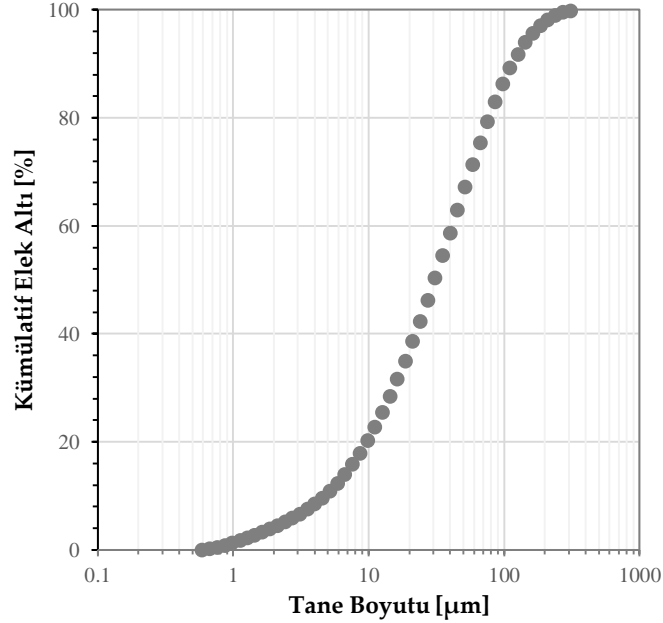
J: Bilya doluluk oranı (bilya yükü)

fc: Malzeme yükü

U: Boşluk doldurma oranı

Nk: Kritik hız

İri boyutta öğütülen yumurta kabuğu tozlarının tane boyut analizi, Malvern Mastersizer 3000 MU Model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). d_{80} boyutu: 78 μm ve d_{50} boyutu: 30,8 μm olarak belirlenmiştir. Elde edilen mikron altı boyuttaki numuneler örnek bölücü yardımıyla deneylerde kullanılacak miktarlara azaltılmıştır.



Şekil 2. Deneysel yumurta kabuğu tozlarının tane boyut dağılımı

Figure 2. Particle size distribution of eggshell powders used in the experiments

Bu çalışmada mikronize öğütme işlemleri Union Process (USA) tarafından üretilen Standart-01 model dikey pinli karıştırmalı değirmende gerçekleştirilmiştir (Şekil 3). Değirmende öğütücü ortamı karıştırmak için dikey bir şaft ve bu şaft üzerine monte edilmiş 4 adet karıştırma kolu vardır. Şaft 0,25 HP gücünde bir motora bağlı olup, şaftın dönme hızı 100-600 d/dk arasında değiştirilebilmektedir. Soğutma amacıyla, öğütme tankı ayrıca bir su ceketini ile donatılmıştır.

Şaft, öğütme tankı içine yerleştirildikten sonra istenilen oranda bilya ve malzeme tanka ilave edilmiş ve değirmen istenilen hızda çalıştırılarak öğütme süresi başlatılmıştır. Deneysel, 5 mm ve 2 mm boyutlarda yüksek yoğunluklu (6000 kg/m^3) ve dayanımı yüksek yttria stabilizeli zirkonyum oksit bilyalar kullanılmıştır. Çizelge 3'te karıştırmalı bilyalı değirmende öğütmede kullanılan deney koşulları verilmiştir.

Değirmenin sıcaklığı soğutma sistemi kullanılarak $25 \pm 1 \text{ C}^\circ$ 'ye ayarlanmıştır. Öğütme sırasında ortaya çıkan ısı, soğutma suyunun öğütme tankının dış çeperi boyunca dolaştırılmasıyla ortadan kaldırılmıştır. Değirmen istenilen hıza geldiğinde üç farklı gruptan altı tane öğütme yardımcısının, beş farklı dozajının (ağırlıkça, %0, %0,25, %0,5, %1 ve %2) ürün üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çizelge 4'de öğütme deneylerinde kullanılan öğütme yardımcısı ve özellikleri verilmiştir. Öğütme deneyleri kesikli şekilde yürütülmüş olup her deneyin sonunda malzeme ve bilyalar tanktan dışarıya boşaltılmış, elek yardımıyla öğünmüş malzeme ile bilyaların birbirinden ayrılması sağlanmıştır.



Şekil 3. Karıştırılmalı bilyalı değirmen ve tankın görünüşü

Figure 3. View of stirred ball mill and tank

Çizelge 3. Karıştırılmalı bilyalı değirmende deney şartlarının özeti

Table 3. Summary of test conditions in stirred ball mill

Parametreler	Deney şartları
Bilya doluluk oranı, (J)	70
Katı oranı, (fc)	0,14
Öğütme süresi, dk	75
Öğütme hızı, d/dk	600
Bilya boyut dağılımı	3 mm (%50) ve 5 mm (%50)

Denklem 5, bilya doluluk oranını (J) hesaplamak için kullanılmaktadır. Sözü geçen bu denklem kapsamında, hacmin 0,4'ü porozite olarak düşünülerek öğütücü ortamın tank içine ne kadar doldurulduğu açıklanır.

$$J = \frac{\text{Bilya miktarı/Bilya yoğunluğu}}{\text{Değirmen hacmi}} \times \frac{1}{0,6} \quad (5)$$

Aynı şekilde, katı oranı (fc) ile doldurulmuş değirmen hacminin oranı Denklem 6 ile açıklanmaktadır.

$$fc = \frac{\text{Malzeme miktarı/Malzeme yoğunluğu}}{\text{Değirmen hacmi}} \times \frac{1}{0,6} \quad (6)$$

Çizelge 4. Öğütme deneylerinde kullanılan öğütme yardımcıları ve özellikleri*Table 4. Grinding aids used in grinding tests and their properties*

Öğütme yardımcı sınıfı	İsim	Molekül formülü	Safılık [%]	Molekül ağırlığı [gr/mol]
Aminler	Trietanolamin (TEA)	C ₆ H ₁₅ NO ₃	>99,0	149,19
	Etanolamin (EA)	C ₉ H ₂₁ NO ₃	>95,0	191,27
Alkoller	Etanol (EtOH)	C ₂ H ₅ OH	>96,0	46,07
	Metanol (MetOH)	CH ₃ OH	>99,0	32,04
Karboksilik asitler	<i>n</i> -Heptanoik asit (HepAc)	C ₇ H ₁₄ O ₂	>96,0	130,18
	<i>n</i> -Undekanoik asit (UndecAc)	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	>97,0	186,30

Deneylerde tank içi sıcaklığı ölçmek için ölçüm aralığı (-50 C° ile +300 C°) DIGITAL termometre cihazı kullanılmıştır. Her deney bittikten sonra bu cihaz dik şekilde tank içine daldırılıp yaklaşık 2 dk içinde durdurularak sıcaklık ölçülmüştür.

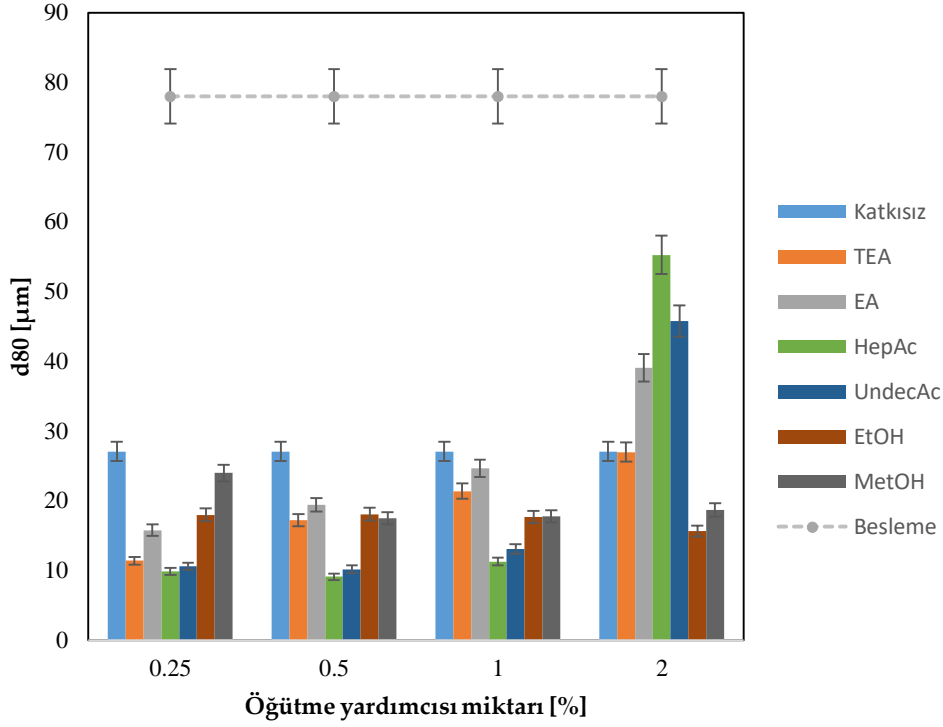
Öğütme deneyleri sonucunda öğünmüş malzemeler standart numune azaltma yöntemlerine göre azaltılarak, tane boyut analizi Lazer Difraktometre yöntemiyle yaş çalışan tane boyutu ölçüm cihazı (Malvern Mastersizer Hydro 3000 MU-Malvern Co., Ltd., UK) ile ortalama tane boyut değerleri tespit edilmiştir. Her öğütme deneyi sonunda, ürünler örnek bölme kurallarına göre azaltılmıştır, azaltılan iki ayrı örnek alınıp, her biri ayrı ayrı analize tabi tutulmuştur. Ölçümler sonunda her bir deney için elde edilen analizlerin ortalamaları not alınarak sonuçların değerlendirilmesinde kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMALAR (FINDINGS AND DISCUSSIONS)

Öğütme Yardımcısı Cins ve Miktarının d_{80} Boyutu Üzerine Etkisi (The Effect of Grinding Aid Type and Amount on d_{80} Size)

Üç farklı gruptan altı farklı öğütme yardımcıının d_{80} boyutu üzerine etkisi Şekil 4'de verilmiştir. Deneylere ait sonuçlar incelendiğinde amin grubu ile yapılan çalışmalarda %0,25 dozajdan sonra öğütme yardımcıının miktarı arttıkça d_{80} boyutlarının arttığı gözlemlenmektedir. Öğütme yardımcıının gerekli olan dozajdan fazla kullanılmasıyla tane boyutunda artmalar gözlenilebilmektedir. Bu olaya ince parçacıkların re-aglomerasyonu olarak bilinen "negatif öğütme" denilmektedir (Hasegawa ve diğ., 2001). Amin grubunda özellikle TEA kullanımı ile d_{80} boyutu açısından EA'ya göre en fazla iyileştirmenin sağlandığı gözükülmektedir. Alkol grubunda ise en fazla iyileşme %2 oranında EtOH kullanımıyla sağlanmıştır.

Öğütme yardımcıları uygun dozajlarda kullanıldığında ürün boyutu kısa sürede azalmaktadır (Choi ve Choi, 2003). Deneylere ait sonuçlar incelendiğinde d_{80} boyutunda en fazla iyileşmenin 9,12 µm boyut ile %0,5 HepAc tarafından sağlandığı gözükülmektedir.



Şekil 4. Öğütme yardımcısı cinsi ve miktarının d_{80} boyutu üzerine etkisi

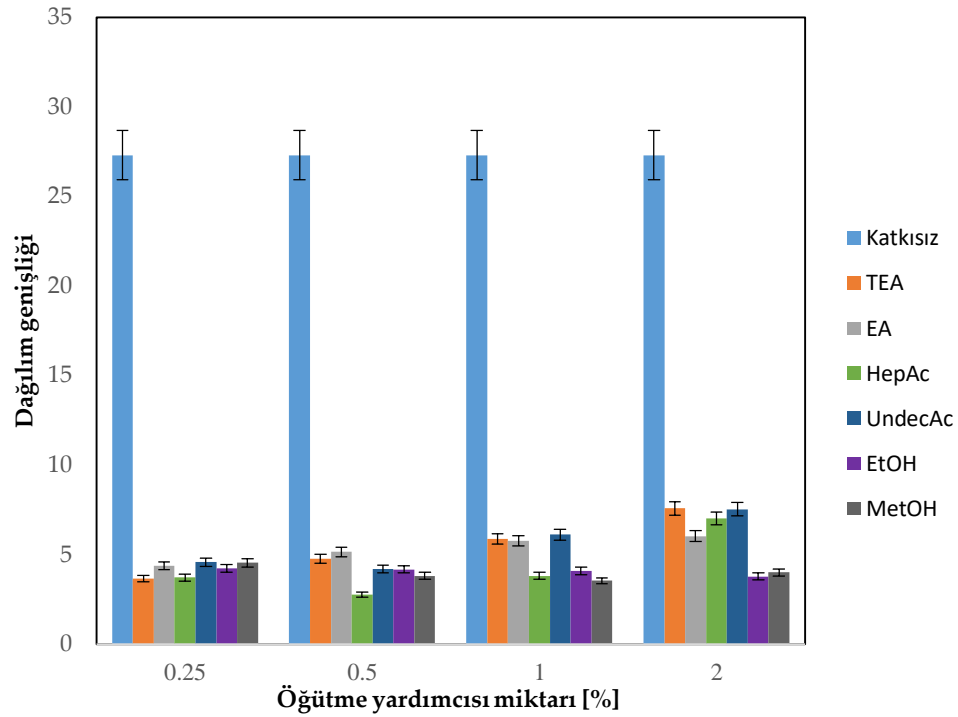
Figure 4. The effect of grinding aid type and amount on d_{80} size

Öğütme Yardımcısı Cins ve Miktarının Dağılım Genişliği Üzerine Etkisi (The Effect of Grinding Aid Type and Amount on the Width of Distribution)

Şekil 5’de üç farklı gruptan altı tane öğütme yardımcısının farklı dozajlarının dağılım genişliği üzerine etkisi gösterilmiştir. Boyut dağılımını tanımlamada birçok farklı metot kullanılmıştır. Kotake ve diğ. (2011) tarafından dağılım genişliği Denklem 7 ile açıklanmıştır.

$$\text{Dağılım genişliği} = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (7)$$

Bütün öğütme yardımcılarında, öğütme yardımcısız yapılan deneye göre dağılım genişliği değerlerinin düşme trendi sergilediği gözükmemektedir. Bunun nedeni, öğütme yardımcılarının dağıtıcı etkisi ile ince tanelerin bilyalar üzerinde birikmesini önler ve böylece bilyalar da her bir taneye mekanik etkilerini daha iyi aktarırlar. En dar boyut dağılımı %0,5 HepAc ile sağlanmıştır. Paramasivam ve Vedaraman (1992) alkoller, organik solventler, inorganik sıvılardan oluşan on dört adet öğütme yardımcısının kalsitin kuru öğütülmesi üzerine etkilerini incelenmiş, ürün inceliğinin arttığı ve topaklanmanın azaldığını tespit etmişlerdir. Bir başka çalışmada ise talkın öğütülmesinde polimerik ve organik iki farklı öğütme yardımcısının etkisi incelenmiş ve ürün inceliğinin arttığı gözlenmiştir (Katircioğlu-Bayel, 2018). Literatürde bu konuda yapılan çalışmalar ile birlikte bu çalışmanın sonuçlarının da uyumlu olduğu görülmektedir.



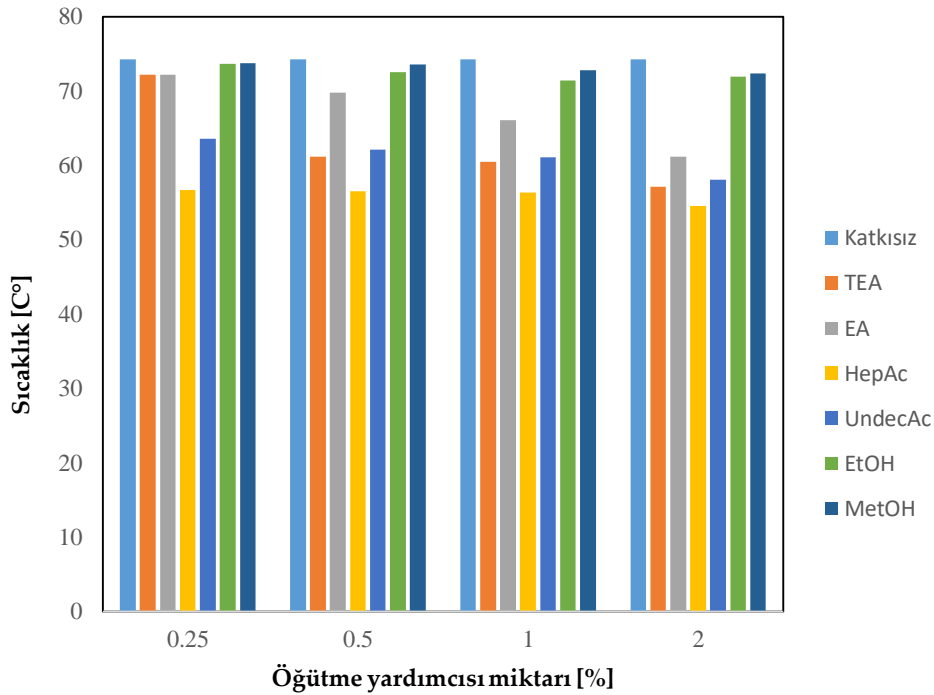
Şekil 5. Öğütme yardımcısı cinsi ve miktarının dağılım genişliği üzerine etkisi

Figure 5. The effect of grinding aid type and amount on the width of distribution

Öğütme Yardımcısı Cins ve Miktarının Sıcaklık Üzerine Etkisi (The Effect of Grinding Aid Type and Amount on Temperature)

Şekil 6 öğütme yardımcısı cinsi ve miktarının değirmenin öğütme sonrası tank içi sıcaklığına etkisini göstermektedir. Değirmende tank içindeki sıcaklık en önemli parametrelerden biri olarak düşünülebilir. Öyle ki termal koşullar öğütme yardımcısının stabilize edici mekanizmasını etkileyebildiği gibi değirmen içi akış özelliklerinde öğütme yardımcısının yarattığı etki farklı oranlarda enerji değişimine yol açar ve böylece ısı üretimi gerçekleşir (Prziwara ve diğ., 2018).

Bu çalışma kapsamında, öğütme yardımcısının cinsinin ve miktarının sıcaklık üzerinde yarattığı etki incelenmek istenmiş ve her deney sonunda tank içi sıcaklık öğütmeden hemen sonra ölçülmüştür. Deneylere ait sonuçlar incelendiğinde bütün öğütme yardımcılarında dozaj arttıkça sıcaklığın azaldığı görülmektedir. Karboksilik asit grubundan HepAc'ın diğer iki gruptaki öğütme yardımcılara kıyasen sıcaklık üzerinde yarattığı çarpıcı etki açıkça gözükmemektedir. Katkısız öğütmede 74,3 C° olan tank içi sıcaklığı %2 HepAc kullanımı ile 54,6 C°'ye kadar düşmüştür. Yine amin grubundan %2 TEA kullanımı ile tank içi sıcaklık 17 C° azalmıştır. Çayırılı ve Gökçen (2018) tarafından yapılan çalışmada deneyler sonunda yapılan sıcaklık ölçümlerinde öğütme yardımcısı miktarı arttıkça değirmen içerisinde sıcaklığın düştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 6. Öğütme yardımcısı cinsi ve miktarının sıcaklık üzerine etkisi

Figure 6. The effect of grinding aid type and amount on temperature

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışma ile öğütme yardımcıların tür ve dozajının öğütme verimi üzerine etkileri incelenmiş olup aynı zamanda atıkların çevre üzerindeki olumsuz etkilerinin verimli kullanım yoluyla azaltılması planlanmıştır. Çalışmada yapılan kuru öğütme deneylerinde üç farklı gruptan altı tane öğütme yardımcısının, beş farklı dozajının (ağırlıkça, %0, %0,25, %0,5, %1 ve %2) ürün üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yapılan bu çalışma ile farklı gruplarda yer alan öğütme yardımcısı cins ve miktarının ürün boyutu (d_{80}), boyut dağılımı ve sıcaklık üzerine etkisi araştırılmıştır.

Ürün boyutu üzerinde en fazla iyileşmenin amin grubundan %0,25 TEA, karboksilik asit grubundan %0,5 HepAc, alkol grubundan %2 EtOH ile sağlandığı tespit edilmiştir. En düşük tank içi sıcaklık, minimum ürün boyutu ve en dar boyut dağılımı karboksilik asit grubundan %0,5 HepAc ile elde edilmiştir.

Bu çalışma, doğal kaynakların tükenmesini önlemek, atıkların değerli ve kullanılabilir ürüne dönüştürülmesi konusuna umut verici nitelikte bir çalışma olup aynı zamanda kullanılan öğütme yardımcıları ile öğütme performansı üzerinde önemli iyileşmelerin sağlandığı görülmüştür. Öğütme yardımcısı kullanılarak yapılan bütün deneylerde, öğütme yardımcısı kullanılmadan yapılan deneylere kıyasen ürün boyutu (d_{80}), boyut dağılımı ve sıcaklık açısından daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Adal, S., 2018, *Yumurta kabuğu tozu kullanılarak mineral madde bakımından zenginleştirilen ekmelerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, M.C.B.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü, Türkiye.
- Austin, L.G., Klimpel, R.R., Luckie, P.T., 1984, *Process engineering of size reduction: Ball Milling*, SME, New York, 561.

- Choi, H.K., Choi, W.S., 2003, "Ultra-Fine grinding mechanism of inorganic powders in a stirred ball mill", *Korean Journal of Materials Research*, Cilt 20, Sayı 3, ss. 554-559. <https://doi.org/10.1007/BF02706924>.
- Çayırılı, S., Gökçen, H.S., 2018, "Kalsitin dik ve yatay karıştırmalı değirmende öğütülmesinde öğütme yardımcısının etkisinin incelenmesi", *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Cilt 7, Sayı 2, ss. 838-847.
- El-shall, H., Somasundaran, P., 1984, "Mechanisms of Grinding Modification by Chemical Additives: Organic Reagents", *Powder Technology*, Cilt 38, ss. 267-273.
- Fuerstenau, D.W., 1995, "Grinding Aids", *Kona*, Cilt 13, ss. 5-18.
- Güneş, A., 2019, *Yumurta kabuğu takviyeleri polimer esaslı kompozitlerin mekanik davranışının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, B.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü, Batman.
- Hasegawa, M., Kimata, M., Shimane, M., Shoji T., Tsuruta, M., 2001, "The effect of liquid additives on dry ultrafine grinding of quartz", *Powder Technology*, Cilt 114, ss. 145-151. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(00\)00290-4](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(00)00290-4). <https://doi.org/10.1080/1023666X.2014.953747>.
- Karagöz, B., 2011, *Yumurta kabuğu, antep fıstığı kabuğu, fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve zeytin çekirdeğinden hazırlanan adsorbanların adsorpsiyon performansları*, Yüksek Lisans Tezi, T.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü.
- Katırcıoğlu-Bayel, D., 2016, *Mineral dolgu malzemesi üretiminde öğütme parametreleri ve ürün kalitesinin kontrolü*, Doktora Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye.
- Katırcıoğlu-Bayel, D., 2018, "The Effect of Grinding Additives on Stirred Media Milling of Talc", *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, Cilt 5, Sayı 7, ss. 36-39.
- Katırcıoğlu-Bayel, D., 2019, "The effect of grinding media performance on wet milling of calcite". *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim Ve Teknoloji Dergisi*, Cilt 7, Sayı 2, ss. 379-386.
- Kıllı, U., Tutuş, A., Çiçekler, M., Özdemir, F., 2017, *Atık ofis kağıtları ve yumurta kabuklarından yazı-tabı kağıdı üretimi*, H.Ü.I. Uluslararası Ar-Ge Proje Pazarı, Şanlıurfa.
- Kotake, N., Kuboki, M., Kiya S., Kanda, Y., 2011, "Influence of dry and wet grinding conditions on fineness and shape of particle size distribution of product in a ball mill", *Advanced Powder Technology*, Cilt 22 Sayı 1, ss. 86-92. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2010.03.015>.
- Mohammadi, M., Lahijani, P., Mohamed, A., 2014, "Refractory dopant incorporated cao from waste eggshell as sustainable sorbent for CO₂ capture; experimental and kinetic studies", *Chemical Engineering Journal*, Cilt 243, ss. 455-464. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.018>.
- Orumwense, O.A., Forssberg, E., 1992, "Superfine and Ultrafine Grinding-A Literature Survey", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Cilt 11, ss. 107-127.
- Paramasivam, R., Vedaraman, R., 1992, "Effect of Physical Properties of Liquid Additives on Dry Grinding", *Powder Technology*, Cilt 70, ss. 43-50.
- Prziwara, P., Breitung-Faes S., Kwade, A., 2018, "Impact of grinding aids on dry grinding performance, bulk properties and surface energy", *Advanced Powder Technology*, Cilt 29, Sayı 2, ss. 416-425. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.11.029>.
- Senthil J., Raj, M., 2015, "Preparation and characterization of reinforced eggshell polymer compositen", *International Journal on Mechanical Engineering and Robotics*, Cilt 3, Sayı 3, ss. 7-17.
- Wei, Z., Xu C., Li, B., 2009, "Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production", *Bioresource Technology*, Cilt 100, ss. 2883-2885.
- Yoo, S., Shieh, S.J., 2009, "Utilization of calcium carbonate particles from eggshell waste as coating pigments for ink jet printing paper", *Bioresource Technology*, Cilt 100, ss. 6416-6421.



TÜRKİYE'DEKİ DEMİRYOLU ENERJİ TÜKETİMİNİN YAPAY SİNİR AĞLARI İLE TAHMİN EDİLMESİ

¹Emre KUŞKAPAN , ²Merve Kayacı ÇODUR , ³Muhammed Yasin ÇODUR 

^{1,3}Erzurum Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum, TÜRKİYE

²Erzurum Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Erzurum, TÜRKİYE

³College of Engineering and Technology, American University of the Middle East, KUWAIT

¹emre.kuskapan@erzurum.edu.tr, ²merve.codur@erzurum.edu.tr, ³Muhammed.Codur@aum.edu.kw

(Geliş/Received: 10.05.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 31.12.2021)

ÖZ: Dünya genelinde hızla tükenen enerji kaynaklarını korumaya yönelik birtakım tedbirler alınmaktadır. Özellikle ulaşım araçlarında enerji verimliliğinin artırılması amacıyla sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönelim giderek artmaktadır. Yapılan bu çalışmada ülkemizdeki demiryolu taşıtlarının son 43 yıldaki hat uzunluğu, yolcu sayısı ve yük miktarı değerleri esas alınarak toplam enerji tüketim miktarları incelenmiştir. Yapay sinir ağları yöntemi ile oluşturulan 5 farklı model için tükenen enerji miktarı ile tahmin edilen enerji miktarları korelasyon katsayıları, R^2 , mutlak hata ve mutlak bağıl hata ölçütleri Levenberg-Marquardt ve Conjugate Gradient Descent algoritmaları kullanılarak karşılaştırılmıştır. Girdi olarak yolcu sayısı ve yük miktarı alınan 3 numaralı modelin doğruluk değerleri ve hata ölçütleri daha iyi çıkmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre enerji tüketim miktarının en çok yük miktarı daha sonra ise yolcu sayısı ile ilişkisi olduğu hat uzunluğu ve yıllardaki değişimin daha az etkili olduğu ortaya konmuştur. Bu çalışmada elde edilen veriler ile gelecek dönemlerdeki demiryollarında taşınması planlanan yolcu sayısı ve yük miktarı kullanılarak harcanabilecek enerji miktarı tespit edilebilecektir. Tespit edilen enerji miktarı sayesinde sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönelim yapılarak önemli miktarda tasarruf sağlanabilecektir.

Anahtar Kelimeler: Enerji tüketimi, Demiryolu ulaştırması, Yapay sinir ağları

Prediction of Railway Energy Consumption in Turkey Using Artificial Neural Networks

ABSTRACT: A number of measures are being taken to protect the rapidly depleted energy resources around the world. The trend towards sustainable energy resources is increasing, especially in order to improve energy efficiency in transportation vehicles. In this study, the total energy consumption amounts of the railway vehicles were examined based on the line length, number of passengers and the amount of cargo in the last 43 years in our country. For 5 different models created by the artificial neural networks method, the amount of consumed energy and estimated energy amounts were compared using the correlation coefficients, R^2 , absolute error and absolute relative error criteria using Levenberg-Marquardt and Conjugate Gradient Descent algorithms. In the model 3, where the number of passengers and the amount of cargo were used as inputs, accuracy values and error criteria were better. According to the results obtained in the study, it was revealed that the amount of energy consumption is mostly related to the amount of load and then the number of passengers, and the change in line length and years is less effective. With the data obtained in this study, it will be possible to determine the amount of energy that can be spent by using the number of passengers planned to be transported on the railways in the future

periods and the amount of cargo. Thanks to the determined amount of energy, a significant amount of savings can be achieved by focusing on sustainable energy resources.

Keywords: *Energy consumption, Rail transport, Artificial neural networks*

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Demiryolu taşımacılığı çevreye duyarlı ve diğer ulaşım türlerine göre daha güvenilir bir ulaşım türüdür. Osmanlı Devleti'nin son dönemlerinde ve Türkiye Cumhuriyeti'nin ilanından itibaren 1950'li yıllara kadar demiryolu taşımacılığına ciddi ölçüde önem vermiştir. Fakat 1948 yılından itibaren devlet, ulaşım politikasında ABD'nin de yönlendirmesi ile kara yollarının inşasına ağırlık vermiştir. Cumhuriyetin ilk yıllarında yolcu taşımacılığının %42'si demiryolu ile sağlanmakta iken, günümüzde bu oran %2'lere düşmüştür. Benzer şekilde cumhuriyetin ilk yıllarında yük taşımacılığının %68'i demiryolu ile sağlanmakta iken bu oran günümüzde %5'lere kadar düşmüştür. Bu durum karayolu taşıtlarının temin edilmesi ve bu taşıtların enerji ihtiyacının karşılanabilmesi sebebiyle dışa bağımlılığı artırmıştır.

Herhangi iki nokta arasında ulaşım sağlanırken çeşitli faktörlere bağlı olarak birden fazla ulaşım seçeneği oluşabilmektedir. Örneğin uzun mesafelerde ulaşım süresi daha önemli ise havayolu ulaşımı tercih edilebilmektedir. Fakat kıtalar arası yolculuklarda maliyet daha önemli ise denizyolu ulaşımı önemli bir seçenek olarak ortaya çıkmaktadır. Orta mesafeli ulaşımlarda ise karayolu veya demiryolu tercih edilebilmektedir. Fakat demiryolu taşımacılığı karayolu taşımacılığına göre enerji tüketimi açısından oldukça avantajlıdır (Cansız ve Ünsalan, 2019; Solak, 2013). Bununla birlikte gelişen teknoloji ile birlikte uzun mesafelerde havayoluna alternatif olabilecek yüksek hızlı trenler de kullanılmaya başlanmıştır. Trenlerin hızı arttığı için enerji tüketimleri de artmış olsa da havayoluna göre ekonomik olarak daha uygun maliyetlidir. Tüm bu durumlar demiryolu taşımacılığını ön plana çıkarmaktadır.

Demiryolu ulaşımının daha iyi planlanabilmesi için geleceğe yönelik bazı tahminler yapılması önemlidir. Bu tahminler; yatırımların belirlenmesi, ortaya çıkacak maliyetlerin öngörülmesi ve enerji politikalarına yön verilmesini sağlamaktadır. Özellikle enerji tüketimi konusunda yapılacak olan tahminler doğrultusunda kullanılan enerji türünün değiştirilmesi, yerli veya sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönelimi artırabilmektedir. Bununla birlikte enerji tüketiminin çeşitli modeller kurularak veya analiz yöntemleri ile incelenerek enerji tüketimin tahmini veya optimizasyonu sağlanabilmektedir (Arıkan ve diğ., 2020; Acampora ve diğ., 2006; Gonzalez-Gil ve diğ., 2014; Liu ve Golovitcher, 2003).

Literatürde demiryolu sistemlerinin enerji tüketimlerini inceleyen çeşitli çalışmalar mevcuttur. Jong ve Chang (2005) Taiwan'da bulunan elektrikli trenlerin yakıt tüketiminin tahmin edilmesi amacıyla simülasyon modeli kurmuşlardır. Bu tahmin modelinde tren dinamikleri kullanılmıştır. Model sonucunda tren yükleri, yolcu sayısı, tren hızı ve çekiş gücü gibi faktörleri içeren bir optimizasyon problemi elde edilmiştir. Wang ve diğerleri (2014) Çin'de ulaşım sektörü için harcanan enerjiyi ulaşım türlerine göre ele almışlardır. Mevcut durum incelenerek 2030 yılı için harcanacak olan enerji tüketimini tahmin etmişlerdir. Zhao ve diğerleri (2017) ise demiryolu taşıtlarında enerji tüketimini en aza indirmek amacıyla tren yörüngesi ve zaman çizelgesini barındıran bir optimizasyon algoritması geliştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlarda optimizasyon işleminin enerji tüketimini önemli ölçüde azaltılabileceği ortaya konmuştur. Bai ve diğ., (2014) Çin demiryolu hatlarında meydana gelen enerji tüketiminin tahmin edilebilmesi için bulanık tahmine dayalı bir kontrol yaklaşımı gerçekleştirmişlerdir. Yapılan analiz sonucunda demiryolu taşıtlarının istasyonlardaki çalışma süresinin azaltılarak ciddi düzeyde enerji tasarrufu sağlanacağı belirtilmiştir. Coiret ve diğ., (2017) demiryolu taşıtlarının yokuş yukarı veya aşağı yönde hareketlerinin olması durumunda oluşacak enerji tüketim farklılıklarını sayısal modellerle incelemişlerdir. Zhang ve diğerleri (2019) Çin'de yer alan Pekin ve Şangay kentleri arasındaki demiryolu hattındaki enerji tüketimini incelemişlerdir. Enerji tüketiminin azaltılabilmesi için zaman çizelgesi ile ilişkili bir optimizasyon algoritması kurmuşlardır. Çalışma sonucunda ise optimizasyon işleminin uygulanması durumunda enerji tüketiminin ciddi oranda azaltılabileceği tahmin edilmiştir. Sakin (2019) yapay sinir ağları, çok değişkenli lineer regresyon ve logaritmik regresyon yöntemlerini kullanarak

demiryollarında enerji tüketim tahminini yapmıştır. Hata değerleri ve korelasyon katsayısı açısından yapay sinir ağlarının diğer yöntemlere göre daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Ren ve diğ., (2020) demiryollarında harcanan enerji miktarını veri madenciliği yöntemleriyle analiz etmişlerdir. Analiz sonuçları ile gerçek değerlerin birbiri ile uyumlu olduğu ortaya konmuştur. Buna göre istatistiksel analize dayalı değişkenlerin enerji tüketiminin incelenmesinde doğru şekilde uyarlanabileceği yorumu yapılmıştır.

Yapılan bu çalışmada ise ülkemizdeki demiryolu enerji tüketiminin yıllara göre değişimi incelenmiştir. Mevcut çalışmalar genellikle tek tren için veya birkaç yılı kapsayacak şekilde farklı koşullarda meydana gelen enerji tüketimini ele alırken bu çalışma uzun yıllara ait verileri ve tüm demiryolu hattındaki enerji tüketimini ele almıştır. 1977-2019 yılları arasında demiryolu hat uzunluğu, yıllık yolcu sayısı, yük miktarı ve toplam enerji tüketim verileri kullanılarak harcanan enerji miktarı tahmin edilmiştir. Bu girdiler enerji tüketiminde en etkili faktörler olarak düşünüldüğü için 1977'den beri her yıl kayıt altına alınmıştır. Tahmin işleminde yapay sinir ağları yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemin tercih edilmesindeki amaç; geleneksel yöntemlere kıyasla daha doğru sonuçlar ortaya koymasıdır. Enerji tüketiminin tahmin edilmesi ülkemizin enerji politikalarını yönlendirmesi adına önemlidir. Bu sayede enerji tüketim miktarı esas alınarak enerji kaynağı türleri arasında değişiklikler yapılabilir ve böylece yerli ve sürdürülebilir kaynaklara yönelim artabilir. Bu açıdan çalışmanın içeriğinin politika uygulayıcılara bir yön gösterici olacağı düşünülmektedir.

MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

Çalışma alanı (Study area)

Çalışmada Türkiye'deki demiryolu hatları ve bu hatlara ait yolcu, yük ve enerji verileri kullanılmıştır. Ülkemizdeki demiryolu taşımacılığını düzenleyen, işleten ve kontrol eden resmi kurum Türkiye Cumhuriyeti Devlet Demiryolları (TCDD)'dir. TCDD 2020 yılı itibariyle 11590 km konvansiyonel hat ve 1213 km yüksek hızlı hat olmak üzere toplam 12803 km ulusal demiryolu ağı üzerinde işletmecilik yapmaktadır. Bu hatlar üzerinde son bir yılda yaklaşık 246 bin yolcu taşınmıştır. Yine bu hatlar üzerinde son bir yılda yaklaşık 34 bin ton yük taşınmıştır. Konvansiyonel hatların yaklaşık %39'u, yüksek hızlı demiryolu hatlarının ise tamamı elektrikli (TCDD, 2021). Aşağıda Şekil 1'de Türkiye'ye ait demiryolları ağı ve hatların özelliklerini içeren harita yer almaktadır.



Şekil 1. Türkiye Demiryolları haritası.

Figure 1. Railways map of Turkey.

Demiryolu ulaşım ağlarına yapılan yatırımların artırılması ve hizmet kalitesinin yükselmesi ile son yıllarda demiryolunu tercih eden kişi sayısında ciddi artış olmuştur. Benzer şekilde yük taşımacılığında demiryoluna talep zaman zaman dalgalanmalar yaşasa da genel olarak artış eğilimindedir. Demiryolu ulaşımına talepteki bu artış, TCDD yetkililerini hat sayısının artırılmasına ve yol ağlarının genişletilmesine yönlendirmektedir. Bu kapsamda da demiryolu ulaşımına yapılan yatırımların artırılması sağlanmaktadır. Demiryolu ulaşımındaki bu hareketlilikler enerji tüketiminin de artmasına sebep olmaktadır. Enerjinin daha verimli kullanılabilmesi ve yatırımların daha etkili şekilde yapılabilmesi için enerji tüketim değerlerinin iyi şekilde incelenmesi gereklidir. Ülkemizde enerji tüketiminin %19.8'i ulaştırma sektörüne aittir. Demiryollarında yolcu taşımacılığında, 1 yolcu için kilometre başına ortalama 101 kcal enerji tüketilmektedir. Yük taşımacılığında ise 1 ton yük için kilometre başına ise ortalama 320 kcal enerji harcanmaktadır. Demiryolu karayoluna göre yaklaşık 4 kat, havayoluna göre 20 kat daha az enerji tüketmektedir (ÇŞB, 2021).

Yapay sinir ağları (Artificial neural networks)

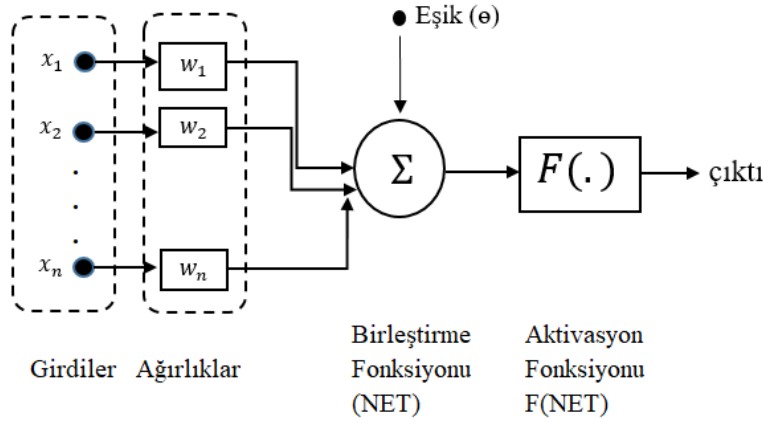
Yapay sinir ağları, insan beyninin ağ yapısını, hatırlama ve öğrenme özelliklerini örnek olarak oluşturulan matematiksel modellerin kullanıldığı bilgisayar sistemleridir. Yapay zekâ teknolojisinin her geçen gün daha fazla gelişmesi ve kullanımının artması yapay sinir ağlarının uygulama alanlarını da geliştirmiştir. Özellikle var olan veriler kullanılarak görülmemiş çıktılar için bilgi üretebilme özelliği sayesinde analiz, sınıflandırma, tahmin, tanıma, yorumlama ve ilişkilendirme gibi konularda oldukça kullanışlıdır (Çodur ve Tortum, 2009; Erdoğan ve Kaya, 2020).

İnsan sinir hücresinin çalışma prensibi ile çalışan bir yapay sinir ağı hücresi; girdiler ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$), ağırlıklar ($w_1, w_2, w_3, \dots, w_n$), birleştirme fonksiyonu, aktivasyon fonksiyonu ve çıktı (y) olmak üzere beş temel bileşenden oluşur (Haykin 1999). Şekil 2'de yapay bir sinir hücresinin elemanları verilmiştir. Girdiler yapay sinir hücresine dış ortamdan gelen bilgileri gösterirken ağırlıklar ise gelen bilginin etkisini ve önemini göstermektedir. Dış ortamdan alınan girdiler ağırlıkları ile hücreye bağlanarak net girdi değeri hesaplanır. Net girdi değerinin hesaplanmasında çeşitli metodlar vardır. Bu çalışmada; her bir girdi, o girdiyi işlem elemanına bağlayan ağırlık değeriyle (w_{ij}) çarpılarak, Eşitlik 1'de verilen toplama fonksiyonu aracılığıyla birleştirilmiştir.

$$net_j = \sum_i x_i w_{ij} + b_j \quad (1)$$

Hücreye gelen net girdi değeri aktivasyon fonksiyonunda işlenerek hücrenin bu girdiye karşı üreteceği çıktı değeri hesaplanır. Bu çalışmada, yapay sinir ağları da çok katmanlı algılayıcı modelinde yaygın olarak kullanılan ve yapılan denemeler neticesinde en iyi sonucu veren Sigmoid fonksiyonu kullanılmıştır. Bu fonksiyon Eşitlik 2’de verilmiştir.

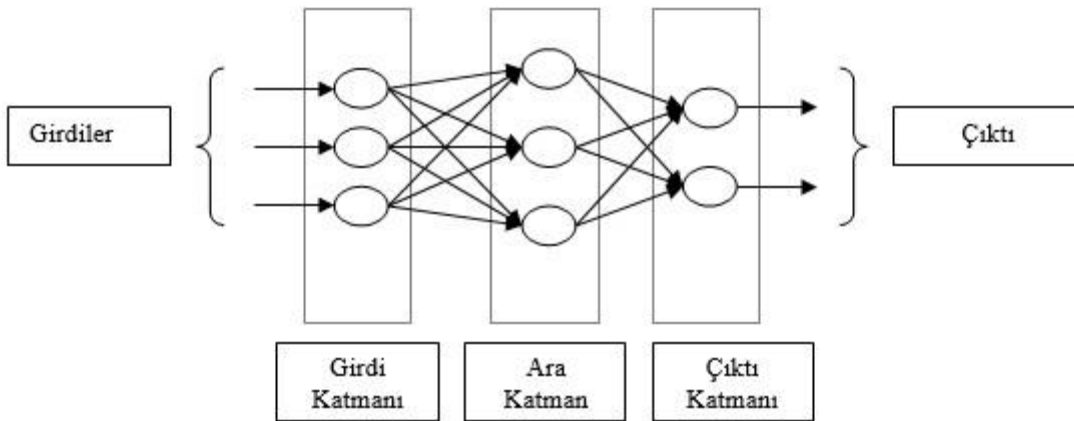
$$F(net) = \frac{1}{1+e^{-net}} \quad (2)$$



Şekil 2. Yapay sinir hücresi

Figure 2. Artificial neuron

Yapay sinir ağları mimari olarak giriş katmanı, ara (gizli) katman ve çıkış katmanı olmak üzere üç ana katmandan oluşmaktadır. Bilgiler girdi katmanından ağa iletdikten sonra ara katmanda ağırlık değerleri kullanılarak çıktı katmanına gönderilir. Bir yapay sinir ağı tek bir katmandan oluşuyorsa tek katmanlı sinir ağı, birçok gizli katmandan ve nöronlardan oluşuyorsa çok katmanlı sinir ağı denmektedir (Çodur ve Tortum, 2015; Veri bilimi okulu, 2021). Günümüzde, farklı kullanım alanlarına uygun birçok yapay sinir ağı modeli geliştirilmiştir. Bu ağ yapıları içerisinde en yaygın kullanım alanı bulan ve çalışmamızda da kullanılan çok katmanlı ileri beslemeli yapay sinir ağlarıdır. Aşağıda Şekil 3’de çok katmanlı ileri beslemeli bir yapay sinir ağlarının genel yapısı gösterilmektedir.



Şekil 3. Çok katmanlı ileri beslemeli yapay sinir ağları

Figure 3. Multilayer feedforward ANN

Yapay sinir ağları yapısının temel amacı beklenen değer ile çıktı değeri arasındaki hatayı minimum yapacak ağı kurulmasıdır. Bu bağlamda oluşturulan modellerin performanslarının incelenmesinde çeşitli ölçütler yer almaktadır. Bunlardan ilki olan korelasyon katsayısı, bağımsız değişkenler arasındaki

ilişkinin yönünü ve büyüklüğünü ifade eder. R^2 değeri ise deneysel verilerin doğrusal bir eğriye ne kadar iyi uyduğunu ortaya koyan bir ölçüttür. Mutlak hata (MH) değeri iki sürekli değişkenin arasındaki farkın ölçüsüdür. Diğer bir ifade ile her gerçek değer ile veriye en uygun çizgi arasındaki ortalama dikey mesafedir (Kuşkapan ve Çodur, 2021; Qi ve diğ., 2020). Mutlak bağıl hata (MBH) ise gerçek ve tahmin edilen çıktı değerleri arasındaki farkın seçilen çıktı sayısına bölünmesiyle hesaplanır (Jalali ve Nouri, 2008; Fang ve diğ., 2011). A_j ; gerçek değerler, e_j ; gerçek değer ile tahmin edilen değerlerin farkının mutlak değeri üzere MH ve MBH ölçütleri aşağıdaki Eşitlik 3 ve 4'deki gibi hesaplanır.

$$MH = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n |e_j| \quad (3)$$

$$MBH = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{|e_j|}{|A_j|} \quad (4)$$

Yapay sinir ağları analizi yapılırken iki farklı algoritma kullanılmıştır. Bunlardan ilki olan Levenberg-Marquardt (LM) algoritması doğrusal olmayan en küçük kareler problemlerini çözmek için kullanılır. Sönümlü en küçük kareler yöntemi olarak da adlandırılmaktadır. Bu algoritma sistem kaynaklarını diğer algoritmalara göre daha fazla kullanmasına karşın ağırlık eğitimi daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Algoritmada; birim matrisi I , kombinasyon katsayısı μ , Jacobian matrisi J , hata vektörü e olmak üzere ağırlık vektörü w aşağıda Eşitlik 5'teki gibi hesaplanmaktadır (Çırak, 2012; Bilski ve diğ., 2020).

$$\Delta w = (J^T J + \mu I)^{-1} J^T e \quad (5)$$

Yapay sinir ağları için kullanılan diğer yöntem ise Conjugate Gradient Descent (CGD) algoritmasıdır. Bu algoritma; LM algoritmasına benzer ağırlıklandırılmalarla birleştiren pratik bir yaklaşım geliştirmiştir. Ardışık güncelleme vektörlerinin birbirine dik olmasını amaçlamaktadır. CGD için iki faktör arasındaki farkın karesine bağlı olarak değişen hata fonksiyonu Eşitlik 6'da verilmektedir. Burada $e(t)$ değeri iki etmeden oluşan ağırlık farklarını ifade ederken $E(t)$ değeri hatayı minimize etmeyi amaçlamaktadır (Kavuran, 2020; Kavuran ve diğ., 2017; Wei ve diğ., 2020).

$$E(t) = \frac{1}{2} e(t)^2 \quad (6)$$

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA (RESEARCH FINDINGS and DISCUSSION)

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında ele alınan yöntemler ile birlikte tahmin parametrelerinde de farklılıklar görülmektedir (He ve diğ., 2010; Solak, 2013; Wang ve diğ., 2014; Sakin 2019). Mevcut literatür ışığında eldeki veriler değerlendirilerek girdi parametreleri üzerinde bir takım deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda yıllara bağlı hat uzunluğu, yolcu sayısı ve yük miktarı parametrelerinin çalışmada girdi parametreleri olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Çıktı parametresi olarak toplam enerji tüketim miktarı ele alınmıştır. Bahsi geçen model parametrelerinin etkinliklerinin belirlenmesi ve birbirleriyle etkileşimlerinin tanımlanması çalışmanın önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Dolayısıyla bu aşamada demiryolu enerji tüketimini tahmin etmek için 5 farklı yapay sinir ağı modeli oluşturulmuş ve modellerde kullanılan girdi parametrelerine ilişkin genel bilgiler Çizelge 1'de verilmiştir. Çalışma boyunca yapay sinir ağı modellerinin çözümünde Matlab 2020b programı, Intel i7 3.40 GHz işlemci 8 GB belleğe sahip bilgisayar kullanılarak sonuçlar elde edilmiştir.

Verilerin ağı sunulması aşamasında 1977-2019 yılları arasındaki veriler rasgele bir şekilde %70'i eğitim, %15'i doğrulama ve %15'i test olarak ayrılmıştır. Ağı eğitimi öncesi girdi ve çıktı verileri 0-1 aralığında normalize edilmiştir. Her bir model için çıktı aynı olsa da girdiler ve ara katmanları farklı sayıdadır. Ara katman sayısı nöron giriş ve çıkış sayısından bağımsızdır. Ara katman sayısına göre de nöron sayıları da farklı olabilir. Ara katman sayısında ve bu katmanlardaki nöron sayısındaki artış

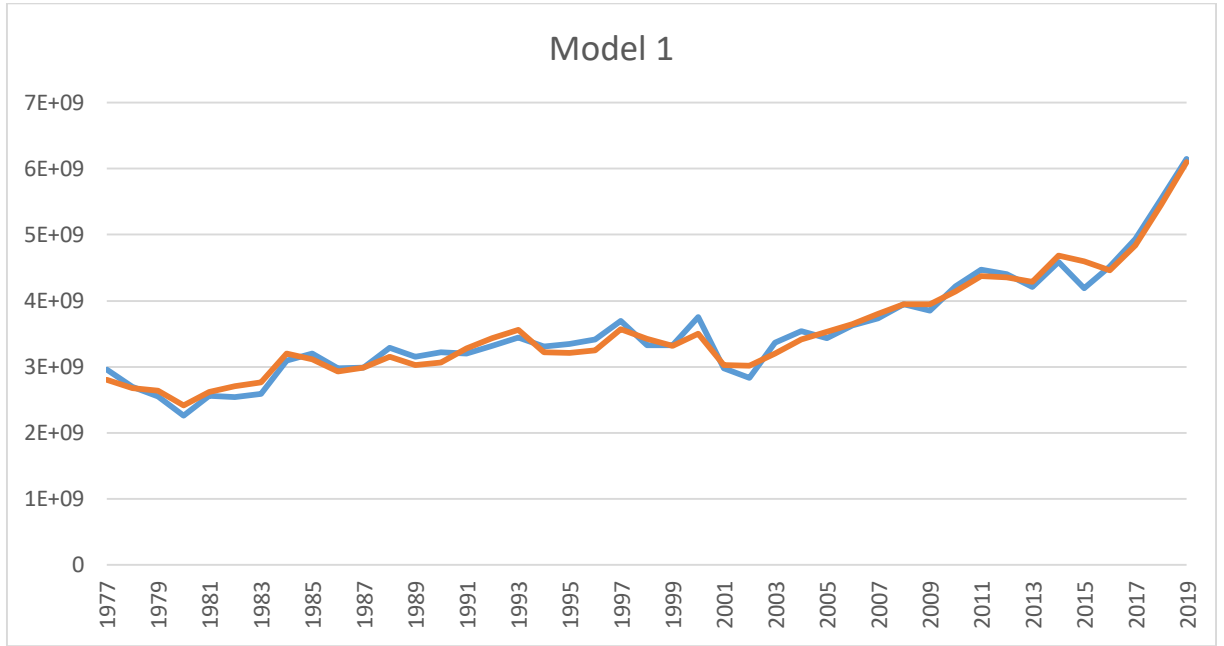
hesaplama süresine de etki edebilmektedir. Bununla birlikte meydana gelebilecek çıktılar da farklı olabilmektedir. Ağın çıktı üretebilmesi için genel yapısının belirlenmesi gerekir. Ara katmanlardaki nöronların aralığının belirlenmesi, genel yapay sinir ağı yapılarının belirlenmesinde son derece önemli bir bölümdür. Bu katmanlar dış ortamla doğrudan etkileşime girmese de, nihai çıktı üzerinde inanılmaz bir etki içerirler. Nöron sayılarının belirlenmesi için kesin bir kural olmamakla beraber genellikle belirli bir sayıdan başlanarak aşamalı artırma ile uygun sayı belirlenir. Bu sebeple ilk olarak her bir model için en uygun ağ yapısının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için eğitim aşamasında ara katman sayısı 2 ile 11 arasındaki tüm değerler için modeller 3'er kez çalıştırılmıştır. Dolayısıyla çalışmanın eğitim aşamasında toplam 150 deneme (5 model x 10 ara katman x 3 tekrar) yapılmıştır. Bu denemeler sonucu belirlenen en iyi ağ yapıları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Yapay sinir ağı için oluşturulan modeller ve detayları

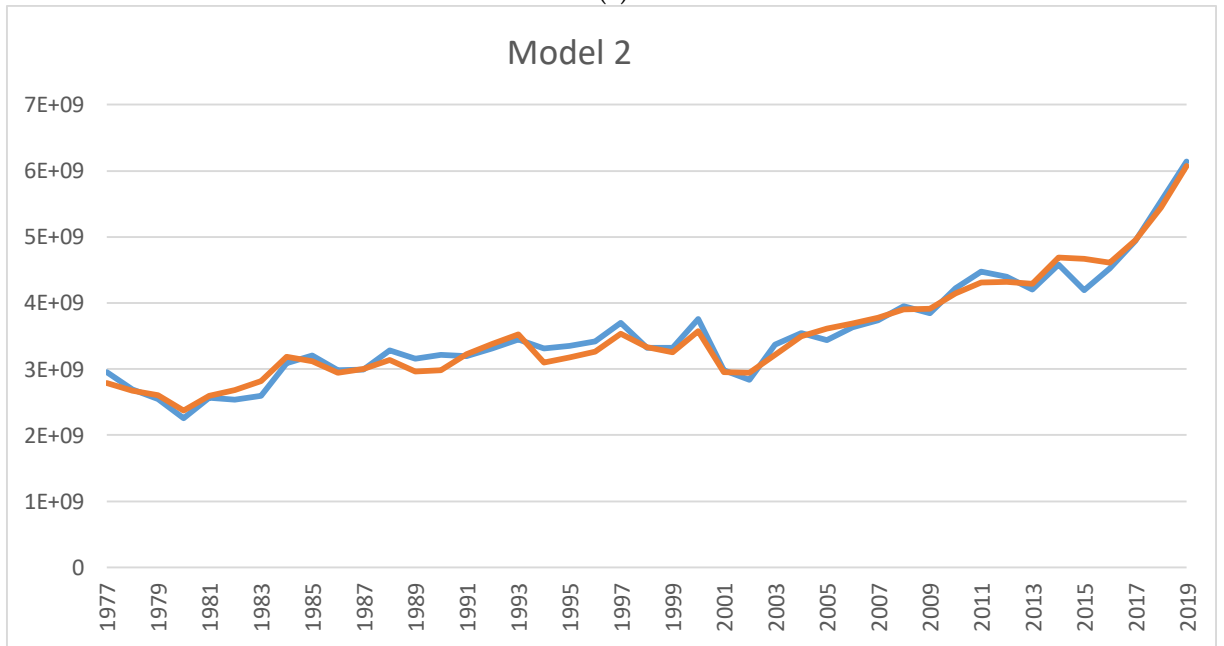
Table 1. Models created for ANN and their details

Sıra Numarası	Model Numarası	Girdiler	Ağ Yapısı	Çıktı
1	Model 1	Yıllar- Hat Uzunluğu-Yolcu Sayısı-Yük Miktarı	4*5*1	
2	Model 2	Hat Uzunluğu-Yolcu Sayısı-Yük Miktarı	3*3*1	
3	Model 3	Yolcu Sayısı-Yük Miktarı	2*5*1	Toplam enerji tüketimi
4	Model 4	Hat Uzunluğu-Yolcu Sayısı	2*7*1	
5	Model 5	Hat Uzunluğu-Yük Miktarı	2*4*1	

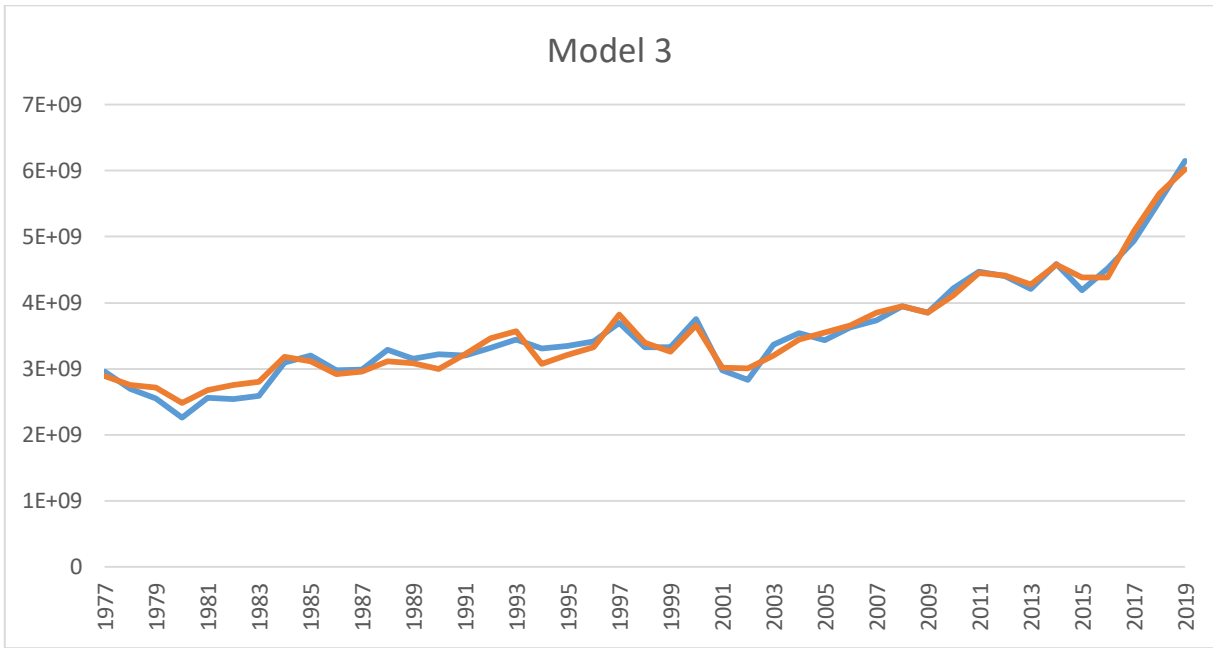
Her bir model için farklı algoritma uygulanabilmesi mümkündür. Bu çalışmada bir ve ikinci modellerde; LM, üç, dört ve beşinci modellerde ise CGD algoritmaları kullanılmıştır. Algoritmaların da çeşidine göre elde edilecek sonuçlar farklı olabilmektedir. Aşağıda Şekil 4'te verilen grafiklerde yapay sinir ağları kullanılarak her bir model yapısı ile elde edilen tahminler ile gerçek çıktılar ortaya konmuştur. Grafiklerdeki mavi çizgiler gerçek değerleri ifade ederken, turuncu çizgiler yapay sinir ağları tarafından tahmin edilen değerleri göstermektedir.



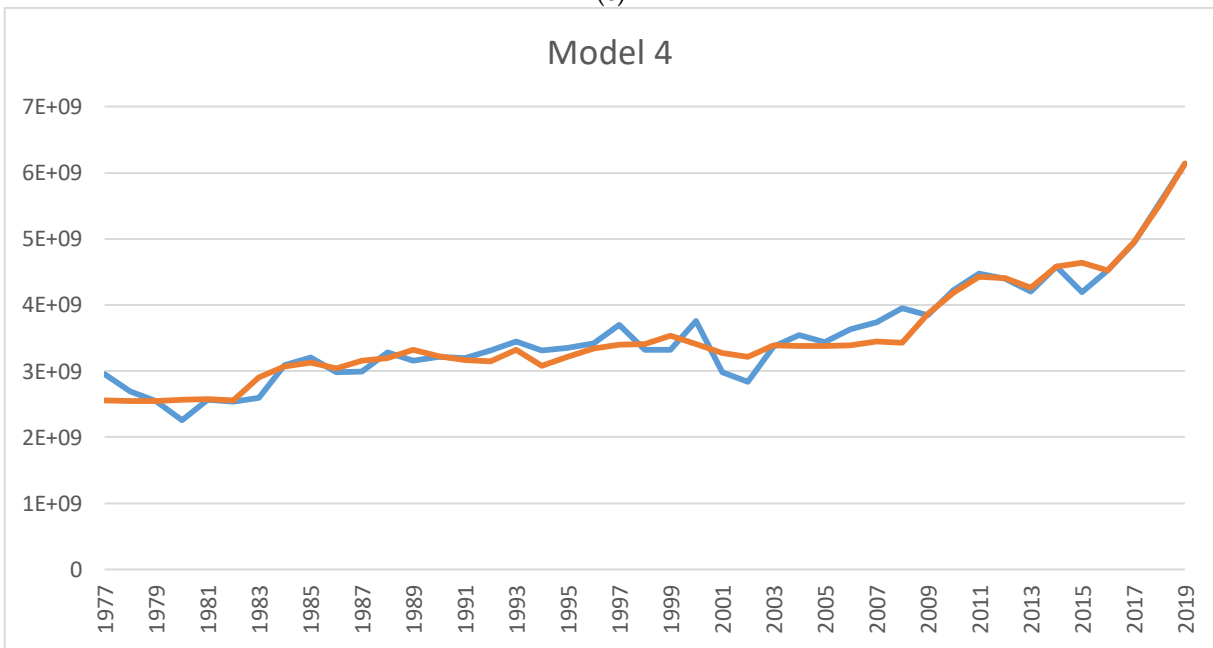
(a)



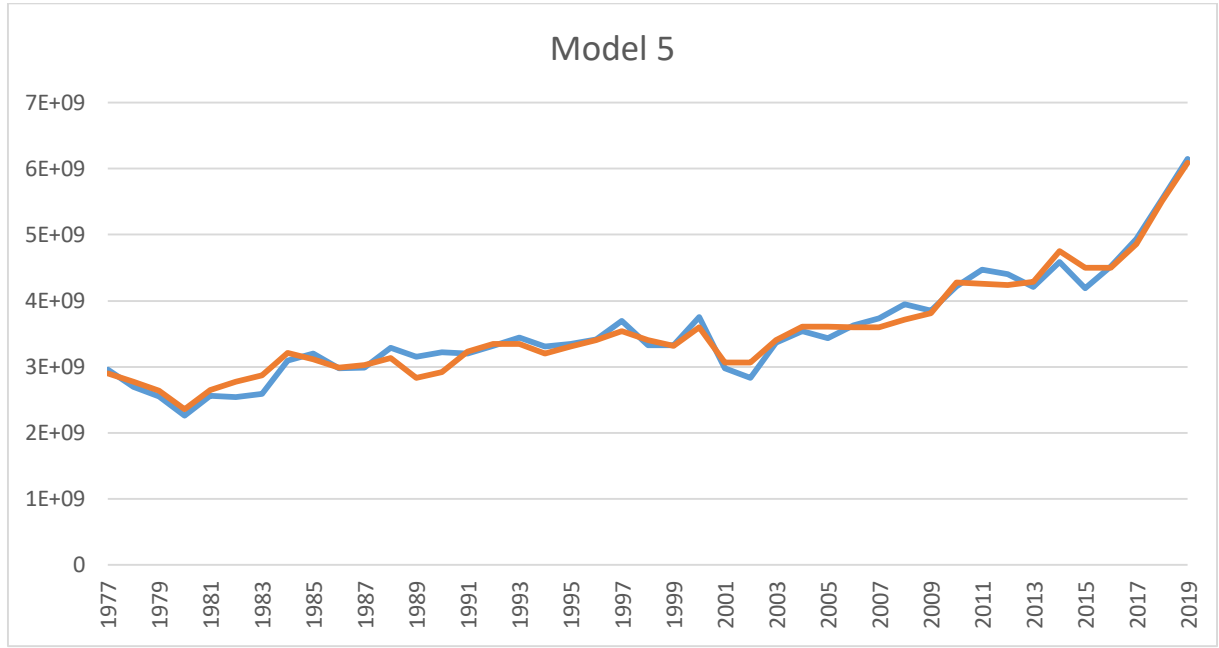
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 4. Her bir model için gerçek değerler ve yapay sinir ağı tarafından elde edilen değerler

Figure 4. Real values and obtained by ANN values for each model

Grafikler incelendiğinde yapay sinir ağı tarafından elde edilen değerlerin gerçek değerlere oldukça yakın olduğu görülmektedir. Özellikle ilk üç modele ait tahminlerin oldukça başarılı olduğu görülmektedir. 4 numaralı modelde gerçek değerler ile tahmin edilen değerlerin daha az benzerlikte olmuştur. Tahmin değerleri ile gerçek değerlerin uyum durumunu daha iyi tespit edebilmek için korelasyon katsayıları ve R^2 değerlerini incelemek gereklidir. Korelasyon katsayısı bağımlı değişken ile bağımsız değişken arasındaki ilişkinin gücünü gösterir. R^2 değeri ise modelin genel performansını ortaya koymaktadır. Her iki ölçüt de maksimum 1 değerini alabilmektedir. Bu yüzden hem korelasyon katsayısı hem de R^2 değerinin en büyük olduğu model daha başarılı olmaktadır. Bununla birlikte MH ve MBH değerleri hata terimleri olduğu için bu değerlerin düşük çıkması istenmektedir. Bir modelin başarısı için bu değerlerin 0'a yaklaşması istenmektedir. Aşağıda Tablo 2'de her bir modele ait elde edilen korelasyon katsayısı, R^2 , MH ve MBH değerleri verilmektedir.

Çizelge 2. Modeller için korelasyon katsayıları ve R^2 değerleri

Table 2. Correlation coefficients and R^2 values for models

	Model 1	Model 2	Model 3	Model 4	Model 5
Korelasyon Katsayısı	0,987001	0,985300	0,987910	0,968830	0,983915
R^2 değeri	0,973091	0,970372	0,974697	0,936417	0,965800
MH	106645972	107936103	105984244	141899345	112777819
MBH	0,031581	0,032401	0,031501	0,043382	0,033682

Tablodaki değerler incelendiğinde tüm modeller hem korelasyon katsayısı açısından hem de R^2 açısından 1 değerine oldukça yakındır. 3 numaralı model en yüksek doğruluğa ve en düşük hata değerine sahiptir. Bununla birlikte 1 numaralı model de 3 numaralı modele oldukça yakın değerlerde çıkmıştır. Daha

sonra en iyi değerlere sahip olan model ise 2 numaralı modeldir. Bu üç model de incelendiğinde girdiler kısmında hem yolcu hem yük miktarı yer almaktadır. Yolcu ve yük miktarının enerji tüketimi ile doğrudan ilişkili olduğu ortaya konmaktadır. 3 numaralı modelde bu iki ölçüt girdi olarak yer almakta iken 1 ve 2 numaralı modellerde birinde yıllar ve hat uzunluğu diğerinde ise sadece hat uzunluğu da yolcu ve yük miktarına ilaveten girdiler kısmında yer almaktadır. Fakat bu iki ölçüt modelin doğruluk değerlerini bir miktar düşürmüştür. 4 ve 5 numaralı modellerde ise hat uzunluğuna ek olarak bir modelde yolcu sayısı diğerinde ise yük miktarı girdiler arasında yer almaktadır. Bu iki ölçütün birlikte girdi olmaması modelin doğruluk değerini düşürmüştür. Öte yandan 4 numaralı modelin doğruluk değeri daha düşük olduğu da düşünüldüğünde enerji tüketiminde yolcu sayısına göre yük miktarının daha etkili olduğu söylenebilmektedir.

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada ülkemizde son 43 yılda demiryolu hatlarına ilişkin hat uzunluğu, yolcu sayısı ve yük miktarına ait değişimler incelenmiştir. Yapay sinir ağında 5 farklı model için yıl, hat uzunluğu, yolcu sayısı ve yük miktarı değerleri farklı kombinasyonlarda girdi olarak kullanılmıştır. Bir yolcu için kilometre başına harcanan enerji ve 1 ton yük için kilometre başına harcanan enerji miktarları esas alınarak tüm yıllara ait enerji değerleri çıktı olarak alınmıştır. Yapay sinir ağları ile oluşturulan modellerde farklı girdi ve ara katman sayıları kullanılarak yıllara göre enerji değerleri tahmin edilmiş ve bu değerler gerçek değerler ile kıyaslanmıştır. Daha sonra modellere ait korelasyon katsayısı, R^2 , MH ve MBH değerleri hesaplanmış ve birbirleriyle karşılaştırılmaları sonucu en iyi modelin üçüncü model olduğu görülmektedir. Üçüncü modelde kullanılan girdiler enerji tüketimini tahmin etmede diğer modellere göre daha başarılı olmuştur. Öte yandan 4 ve 5 numaralı modeller incelendiğinde ise yük miktarının yolcu sayısına göre enerji tüketim miktarının tahmininde daha etkili olduğu ortaya konmuştur.

Bu çalışma, dünyada hızla tükenen enerji kaynaklarının daha verimli kullanılabilmesi adına önemli sonuçlar ortaya koymaktadır. Ülkemizin gelecek yıllarda demiryolu hatlarına yatırımda özellikle yolcu taşımacılığında sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönelmesi önemli miktarda enerji tasarrufu sağlayabilecektir. Buna ilaveten bu çalışma verileri; demiryolu hatlarında gelecek yıllarda tahmini olarak taşınması planlanan yolcu ve yük miktarları belirlendiği takdirde ihtiyaç duyulan enerji miktarı tespit edilip buna yönelik önlemler alınmasına olanak sağlamaktadır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Acampora, G., Landi, C., Luiso, M., Pasquino, N., "Optimization of Energy Consumption in A Railway Traction System", *International Symposium on Power Electronics, Electrical Drives, Automation and Motion, Speedam*, 1121-1126, May 2006.
- Arıkan, Y., Şen, T. A., Çam, E., 2020, "Raylı Araçlarda Enerji Verimliliği Çalışması", *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, Cilt 7, Sayı 1, ss. 223-235.
- Bai, Y., Ho, T. K., Mao, B., Ding, Y., Chen, S., 2014, "Energy-efficient locomotive operation for Chinese mainline railways by fuzzy predictive control", *IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems*, Cilt 15, Sayı 3, ss. 938-948.
- Bilski, J., Kowalczyk, B., Marchlewska, A., Zurada, J. M., 2020, "Local Levenberg-Marquardt Algorithm for Learning Feedforward Neural Networks", *Journal of Artificial Intelligence and Soft Computing Research*, Cilt 10, Sayı 4, ss. 299-316.
- Cansız, Ö. F., Ünsalan, K., 2019, "Demiryolu Yük Taşımacılığının Çok Türü Rotalara Etkisinin Vaka Analizi ile İncelenmesi: Hatay-Van", *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, Cilt 8, Sayı 3, ss. 921-931.
- Coiret, A., Vandanjon, P. O., Bosquet, R., Jullien, A., 2017, "Energy consumption induced by operation phase of railways and road infrastructures", *2nd International Conference on Road and Rail Infrastructure*, 693-699.
- Çırak, G., 2012, *Yükseköğretimde Öğrenci Başarılarının Sınıflandırılmasında Yapay sinir ağları ve Lojistik*

- Regresyon Yöntemlerinin Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Çodur, M. Y., Tortum, A., 2009, "Modelling Car Ownership in Turkey Using Neural Networks", *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Transport*, Cilt 162, Sayı 2, ss. 97-106.
- Çodur, M. Y., Tortum, A., 2015, "An Artificial Neural Network Model for Highway Accident Prediction: A Case Study of Erzurum, Turkey", *Promet Traffic & Transportation*, Cilt 27, Sayı 3, ss. 217-225.
- ÇŞB (Çevre Şehircilik Bakanlığı), Sektörlere Göre Toplam Enerji Tüketimi, <https://cevreselgostergeler.csb.gov.tr/sectorlere-gore-toplam-enerji-tuketimi-i-85800>, ziyaret tarihi: 20 Eylül 2021.
- Erdoğan, M., Kaya, İ., 2020, "A New Approach for Rule Estimation of Fuzzy Inference System: A Case Study for Public Transport Maintenance System", *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Cilt 8, Sayı 4, ss. 906-915.
- Fang, X., Xu, Y., Zhou, Z., 2011, "New Correlations of Single-Phase Friction Factor for Turbulent Pipe Flow and Evaluation of Existing Single-Phase Friction Factor Correlations", *Nuclear Engineering and Design*, Cilt 241, Sayı 3, ss. 897-902.
- González-Gil, A., Palacin, R., Batty, P., Powell, J. P., 2014, "A Systems Approach to Reduce Urban Rail Energy Consumption", *Energy Conversion and Management*, Cilt 80, ss. 509-524.
- Haykin, S., 1999, "Neural Networks – A Comprehensive Foundation", *Prentice Hall*, 2. Edition, New Jersey.
- He, J.C., Wu, W.H., Xu Y.Q., 2010, "Energy consumption of locomotives in China railways during 1975–2007", *Journal of Transport Systems Engineering and Information Technology*, Cilt 10, ss. 22–7.
- Jalali, G. Z. M., Nouri, R. E., 2008, "Prediction of Municipal Solid Waste Generation by Use of Artificial Neural Network: A Case Study of Mashhad", *International Journal of Environmental Research*, Cilt 2, Sayı 1, ss. 13-22.
- Jong, J. C., Chang, E. F., 2005, "Models for Estimating Energy Consumption of Electric Trains", *Journal of the Eastern Asia Society for Transportation Studies*, Cilt 6, ss. 278-291.
- Kavuran, G., Ateş, A., Alagoz, B.B., Yeroğlu, C., 2017, "An Experimental Study on Model Reference Adaptive Control of TRMS by Error-Modified Fractional Order MIT Rule", *Control Engineering and Applied Informatics*, Cilt 19, Sayı 4, ss. 101–111.
- Kavuran, G., 2020, "Uyarlanabilir Onaylaşım Algoritması Tabanlı Senkronize Duffing Osilatörünün Donanımsal Gerçeklemesi", *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Cilt 32, Sayı 1, ss. 57-67.
- Kuşkapan, E., Çodur, M. Y., 2021, "Examination of Aircraft Accidents That Occurred in the Last 20 Years in the World", *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Cilt 9, Sayı 1, ss. 174-188.
- Liu, R. R., Golovitcher, I. M., 2003, "Energy-efficient Operation of Rail Vehicles", *Transportation Research Part A: Policy and Practice*, Cilt 37, Sayı 10, ss. 917-932.
- Qi, J., Du, J., Siniscalchi, S. M., Ma, X., Lee, C. H., 2020, "On Mean Absolute Error for Deep Neural Network Based Vector-to-Vector Regression", *IEEE Signal Processing Letters*, Cilt 27, ss. 1485-1489.
- Ren, J., Zhang, Q., Liu, F., 2020, "Analysis of factors affecting traction energy consumption of electric multiple unit trains based on data mining", *Journal of Cleaner Production*, Cilt 262, 121374.
- Sakin, R., 2019, *Ulaştırma Sistemlerinde Enerji Analizi Parametrelerinin Tahmin Edilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İskenderun Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Solak, A. O., 2013, "Türkiye'de Ulaştırma Sektörü Enerji Tüketiminin Azaltılması: Bir Senaryo Yaklaşımı", *International Journal of Economic & Social Research*, Cilt 9, Sayı 1, ss. 125-141.
- TCDD, Faaliyet Raporu, <https://www.tcddtasimacilik.gov.tr/uploads/images/Strateji/TCDD-Tasimacilik-2019-Faaliyet-Raporu.pdf>, ziyaret tarihi: 17 Şubat 2021.
- Veri Bilimi Okulu, Yapay Sinir Ağı (Artificial Neural Network) Nedir? <https://www.veribilimiokulu.com/yapay-sinir-agiartificial-neural-network-nedir/>, ziyaret tarihi: 26 Şubat 2021.
- Wang, Y. F., Li, K. P., Xu, X. M., Zhang, Y. R., 2014, "Transport Energy Consumption and Saving in China", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Cilt 29, ss. 641-655.

- Wei, Y., Zhao, M. M., Hong, M., Zhao, M. J., Lei, M., 2020, "Learned Conjugate Gradient Descent Network for Massive MIMO Detection", *IEEE Transactions on Signal Processing*, Cilt 68, ss. 6336-6349.
- Zhang, H., Jia, L., Wang, L., Xu, X., 2019, "Energy Consumption Optimization of Train Operation for Railway Systems: Algorithm Development and Real-World Case Study", *Journal of Cleaner Production*, Cilt 214, ss. 1024-1037.
- Zhao, N., Roberts, C., Hillmansen, S., Tian, Z., Weston, P., Chen, L., 2017, "An Integrated Metro Operation Optimization to Minimize Energy Consumption", *Transportation Research Part C: Emerging Technologies*, Cilt 75, ss. 168-182.



SERPANTİN KANAL YAPISINA SAHİP SİLİNDİRİK BİR PEM YAKIT PİLİNİN SAYISAL OLARAK İNCELENMESİ

¹Tunahan GÜNDÜZ , ²Tolga DEMİRCAN 

Kırıkkale Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kırıkkale, TÜRKİYE
¹tunahan.gunduz06@gmail.com, ²tolgademircan@kku.edu.tr

(Geliş/Received: 01.10.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 10.01.2022)

ÖZ: Bu çalışmada, serpantin kanala sahip tek hücreli silindirik bir yakıt pili sayısal olarak incelenmiştir. Bu amaçla bir kanallı serpantin (1S) gaz akış kanal yapısına sahip silindirik yakıt pili geometrisi oluşturulmuştur. Gaz akış kanalının performansa olan etkisinin daha iyi incelenebilmesi için serpantin kanalların dönüşleri arasındaki mesafe 2, 4, 6 ve 8 mm olacak şekilde değiştirilerek 4 farklı model geometrisi oluşturulmuştur. Bu model geometrilerinden model 3 için, anot ve katot giriş debileri değiştirilerek 3 farklı çalışma durumu ele alınmıştır. Tüm model geometrileri ve tüm çalışma durumları için, hücre voltajı 0.45V ile 0.90V aralığında değiştirilerek 10 farklı hücre voltajında sayısal analizler tekrarlanmıştır. Bu kapsamda 60 farklı simülasyon tamamlanmıştır. Yapılan analizlerin sonucunda, hücre voltajının azalması ile akım yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. Serpantin kanalın dönüşleri arasındaki mesafenin artmasıyla akım yoğunluğunun ve basınç düşüşünün azaldığı tespit edilmiştir. Yüksek hücre voltajlarında serpantin kanalın dönüşleri arasındaki mesafenin artmasıyla güç yoğunluğunun fazla değişmediği, düşük hücre voltajlarında ise azaldığı belirlenmiştir. Anot ve katot kanallarına giren gaz debilerinin artışı ile akım yoğunluğunun ve basınç düşüşünün arttığı gözlemlenmiştir. Ancak 0.7V'dan yüksek hücre voltajlarında, anot ve katot giriş debilerinin artmasıyla güç yoğunluğunun fazla değişmediği, 0.7V'dan düşük voltajlarda ise gaz giriş debisinin artışı ile arttığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Silindirik yakıt pili, PEM, 1S serpantin kanal, Kanal tasarımı

Numerical Analysis of a Cylindrical PEM Fuel Cell with Serpentine Channel Structure

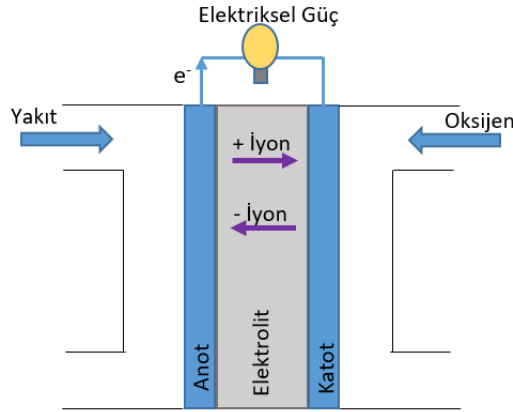
ABSTRACT: In this study, a cylindrical fuel cell with the serpentine channel is numerically investigated. For this purpose, a fuel cell geometry with cylindrical geometry and 1S serpentine gas flow channel structure is created. To better investigate the effect of the gas flow channel on the performance, the distance between serpentine channel turns are changed as 2, 4, 6 and 8 mm and 4 different model geometries are created. For Model 3 among these model geometries, the anode and cathode inlet flow rates are changed and 3 different operating states are considered. For all model geometries and all operating states, the cell voltage is changed in the 0.45V-0.90V range and numerical analysis are repeated for 10 different cell voltages. Accordingly, 60 different simulations are completed. It is found that the current density value increased with the decreased cell voltage. It is determined that the pressure difference and current density decreased with increased serpentine channel turning distances. It is found that for high cell voltages, the power density value is relatively unchanged for the increased distances between serpentine channel turns and this value increased for low cell voltages. As the gas inlet flow rate of the anode and cathode channels increased, it is found that the current density and the pressure difference increased. However, for cell voltages above 0.7V, it is determined that the power density value is relatively unchanged with increased anode and cathode gas inlet flows and increased with has inlet flow rate for values below this cell voltage.

Keywords: Cylindrical fuel cell, PEM, 1S serpentine channel, Channel design

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüz dünyasında enerjiye olan talep sürekli olarak artmaktadır. Bu artan talebin karşılanabilmesinde doğal enerji kaynaklarından faydalanılmaktadır. Enerji kaynakları, yenilenemez ve yenilenebilir olmak üzere iki ana başlıkta sınıflandırılabilir. Yenilenemez enerji kaynakları (fosil kaynaklar vb.) uzun yıllardır kullanılıyor olmasına rağmen kıt kaynaklardır. Bu kaynakların gelecek yıllarda tükeneceği ve sürekli artan enerji talebine yetişemeyeceği aşikârdır. Aynı zamanda yenilenemez enerji kaynaklarından enerji edilmesi sırasında açığa bir takım zararlı gazlar çıkmakta ve bu gazlar hava kirliliğine, küresel ısınmaya sebep olabilmektedir. Tüm bu sebeplerden dolayı, uzun yıllar tükenmeyen ve daha çevreci olan yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim sürekli olarak artmaktadır. Güneş, rüzgar, hidrolik, biyokütle, jeotermal, dalga ve hidrojen enerjileri yenilenebilir enerji kaynakları olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmada, hidrojen enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülebilmesi için kullanılan yakıt pilleri üzerine yoğunlaşmaktadır.

Yakıt pilleri, hidrojen veya hidrojen bakımından zengin olan yakıtların kimyasal enerjilerini kullanarak, hiçbir şekilde yanma reaksiyonu gerçekleştirilmeden elektrokimyasal bir reaksiyon sonucu direkt olarak elektrik enerjisi elde edilmesini sağlayan cihazlardır. Yakıt pillerinin birçok farklı çeşidi bulunmakla beraber, PEM (Proton Exchange Membrane) yakıt pilleri düşük sıcaklıkta çalışması, yüksek verimle çalışması, taşınabilir olması gibi özelliklerinden dolayı ön plana çıkmaktadır. Bir PEM yakıt pilinin çalışma prensibinin şematik gösterimi Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. PEM yakıt pilinin çalışma prensibinin şematik gösterimi.

Figure 1. Schematic representation of the working principle of the PEM fuel cell.

PEM yakıt pilini oluşturan parçalar; anot ve katot akım toplayıcı plakaları (bipolar plakalar), anot ve katot gaz akım kanalları, anot ve katot gaz difüzyon tabakaları, anot ve katot katalizörleri ve membrandır. Çalışma sıcaklığı, çalışma basıncı, giriş gazlarının debisi, giriş gazlarının nemliliği, bipolar plaka geometrisi, sıvı suyun uzaklaştırılması vb. parametreler olmak üzere, PEM yakıt pilinin performansını etkileyen birçok farklı parametre bulunmaktadır. Literatür incelendiğinde, bu parametrelerin yakıt pilinin performansı üzerindeki etkilerini inceleyen birçok çalışma bulunmaktadır. Bu kapsamda ilgili literatür detaylı bir şekilde incelenmiş, bazı önemli çalışmalar aşağıda açıklanmıştır.

Karacan (2019) PEM yakıt pili için düşük ağırlıklı akış plakası geliştirebilmek adına sayısal ve deneysel çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmada akış alanı tasarımının maliyet ve üretilebilmesi gibi kriterlere bakılarak paslanmaz çelik (304L) kullanılması gerektiği sonucuna varmıştır. Elde etmiş olduğu sonuçlardan yola çıkarak sektörde kullanılan diğer ürünlere göre ağırlık ve hacimde önemli azalmalar olduğunu belirtmiştir. Daşdemirli (2019) PEM yakıt pillerinde çalışma parametrelerinin performansa olan etkisini sayısal olarak incelemiştir. Analizlerinde gaz akış alanına yerleştirilen farklı yarıçaplarda ki engellerin, sıcaklığın ve basıncın yakıt pili performansına olan etkisine yoğunlaşmıştır. Sonuç olarak, basıncın artmasıyla akım değerlerinin arttığını, düşük sıcaklıklarda ise akım değerlerinin düştüğünü ve gaz akış kanallarında engeller olan modelin engelsiz modele göre yaklaşık %7,2 oranında daha fazla

verimli olduğunu belirtmiştir. Dalğış (2019) PEM yakıt pilini deneysel olarak incelemiştir. Yapmış olduğu deneyde anot tarafından giren hidrojen ve katot tarafından giren oksijenin debisini ve sıcaklığını sabit tutarak nem oranlarını kademeli şekilde arttırarak ölçüm yapmıştır. Arttırılan nem değerine bağlı olarak performansın arttığını gözlemlemekle birlikte, belli bir değerden (%60) sonra sabit kalıp düşüşe geçtiğini gözlemlemiştir. Emiroğlu (2019) bir PEM yakıt pilinde, geometrinin değişiminin soğutma performansına olan etkisini sayısal ve deneysel olarak incelemiştir. Deneysel olarak elde ettiği sonuçları HAD analizi ile doğrulayarak deneyde kullanılan geometriden farklı geometriler tasarlamış ve analizlerini gerçekleştirmiştir. Deneysel verilerden yola çıkarak, katot kısmındaki ısı yükünü fazla olduğunu gözlemlemiş ve katot kısmına yapılacak soğutmanın daha etkili olacağı sonucuna varmıştır. Daha dar kanal kullanımının, daha yüksek soğutma performansına sahip olduğunu belirlemiştir.

Yılmaz (2018) bir PEM yakıt pilinin bipolar plakasındaki gaz akış kanalının desen tasarımının performansa olan etkisini sayısal ve deneysel olarak incelemiştir. Çalışmasında paralel serpantin tip (PS), pin tip (PN), paralel tip (PT), üç kanallı serpantin tip (3S) ve özel dalga tip (DT) gaz akış kanal desenleri olmak üzere beş farklı desen kullanmıştır. Elde edilen polarizasyon eğrilerine bakılarak en iyi performans sonucu 3S gaz akış kanalı desende iken en kötü performansı da PN tip akış kanalına sahip plaka verdiğini belirtmiştir. Özdoğan (2018) PEM yakıt pillerinde, çalışma parametrelerinin, kanal boyutlarının ve kanal kesit geometrilerinin pil performansı üzerindeki etkilerini sayısal olarak incelemiştir. Çalışmasının sonucunda, giriş basıncının artması ile pil performansının arttığını gözlemlemiştir. Hava debisinin artmasıyla (hidrojen debisi sabit tutularak) elde edilen güç miktarının arttığını belirtmiştir. Üçgen kesit geometrisine sahip kanalın performansının dörtgen, trapez ve yarım elips kesit geometrisine sahip kanalların performansından daha iyi olduğu çıkarımında bulunmuştur. Özdemir (2012) serpantin kanala sahip bir PEM yakıt hücresini sayısal olarak incelemiştir. Yapmış olduğu analizlerde membran kalınlığının artışının yakıt pili performansını azalttığını, sıcaklığın, basıncın, nemliliğin ve kanal genişliğinin artmasıyla yakıt pilinin performansının arttığını gözlemlemiştir. Aynı zamanda anot ve katot gazlarının zıt yönde akmasının yakıt pilinin performansı üzerinde olumlu etki bıraktığını belirtmiştir. Bilgili (2011) akış kanalları içerisinde bulunan yarı silindirik engellerin performansa olan etkisi üzerine çalışmıştır. Analizlerini iki farklı membran elektrot çifti (MEÇ), engel yerleştirilmemiş yakıt pili modeli ve akış kanalı içerisine yarı silindirik engellerin yerleştirildiği yakıt pili modelinde yapmıştır. Çalışmasının sonucunda daha ince katalizör tabakasına ve membrana sahip MEÇ-1 in yakıt pili performansına etkisinin daha iyi olduğunu tespit etmiştir. Blokların toplam kesit alanı sabit kalacak şekilde engel sayısı arttırıldığında, maksimum akım yoğunluğunun değerinde %14,5'e varan iyileşme elde edildiğini belirtmiştir. Carcadea ve diğ. (2021) geniş aktif alana sahip bir PEM yakıt hücresinde, akış kanallarının geometrik boyutlarının hücre performansı üzerindeki etkilerini sayısal olarak incelemiş ve yaptıkları deneyle doğrulamışlardır. Çalışmalarında 200 cm² aktif alana sahip serpantin kanallı yakıt pili için farklı gaz akış alanları ve kanal derinlikleri için incelemeler yapmışlardır. Analizler sonucunda en iyi akış alanına sahip modelin 14 kanallı serpantin tip olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca kanal derinliğinin azalmasıyla akım yoğunluğunun arttığını tespit etmişlerdir.

Susemdiran ve diğ. (2020) yarı silindirik katot akım toplayıcı bir silindirik PEM yakıt hücresinin geliştirilmesi üzerine deneysel çalışmalar yapmışlardır. Anot akım toplayıcı olarak pirinç tüp kullanmışlardır. Katot akım toplayıcı imalatı için ise pirinç boru kullanmışlardır. Pirinç boruya hava giriş kanalları işlendikten sonra ortadan ikiye kesilerek içi boş iki adet yarı silindirik parça elde etmişlerdir. Daha sonra anot tüpün üstüne membran elektron çiftini sararak katot boruları kapatmışlardır. Sonuç olarak silindirik PEM yakıt pillerinin geliştirilmesi adına olumlu sonuçlar elde etmişlerdir. Ersan ve diğ. (2010) gazların nemlendirilmesinin PEM yakıt hücresi yığının potansiyeline olan etkilerini deneysel olarak incelemişlerdir. Deneylerinde yakıt olarak hidrojen ve kuru havayı kullanmışlardır. Sonuç olarak, maksimum potansiyelin elde edilmesinde hem anot tarafının hem de katot tarafının nemlendirilmesi gerektiğini gözlemlemişler ve optimum hava/yakıt oranını 57/20 olarak belirlemişlerdir. Abdel-Rehim (2019) elektromanyetik alanın, düşük elektromanyetik alan yoğunluğunda PEM yakıt hücresi yığınının performansına olan etkilerini incelemek için deneysel çalışmalar yapmıştır. Bu kapsamda 25 cm² aktif alana sahip on tane özdeş yakıt hücresi yığınının oluştuğu bir PEM yakıt pili kullanmıştır. Yapmış olduğu

deneylerin sonucunda PEM yakıt pillerinin elektrik üretiminin manyetik alan uygulanarak arttırılabileceğini tespit etmiştir. Sonuç olarak, PEM yakıt pillerinde manyetik alan kuvveti arttıkça, çıkış volt değerinin arttığını gözlemlemiştir. Aynı zamanda yakıt pili manyetik alana maruz kaldığında verimliliğinin yaklaşık %10 oranında arttığını belirtmiştir. Arıç ve diğ. (2019) iki hücreli PEM yakıt pilini sayısal olarak incelemişlerdir. Bu amaçla 1S serpantin kanala sahip tek hücreli ve iki hücreli yakıt pili modeli oluşturmuşlardır. Analizlerinin sonucunda, yakıt pilinin hücre sayısının artmasıyla elde edilen gücünde arttığını ama bu artışın doğru orantılı olmadığını gözlemlemiştir. Bu durumu yakıt pilinin hücre sayısının artmasına paralel olarak, gerçekleşen kayıplarda da artış olmasından dolayı gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

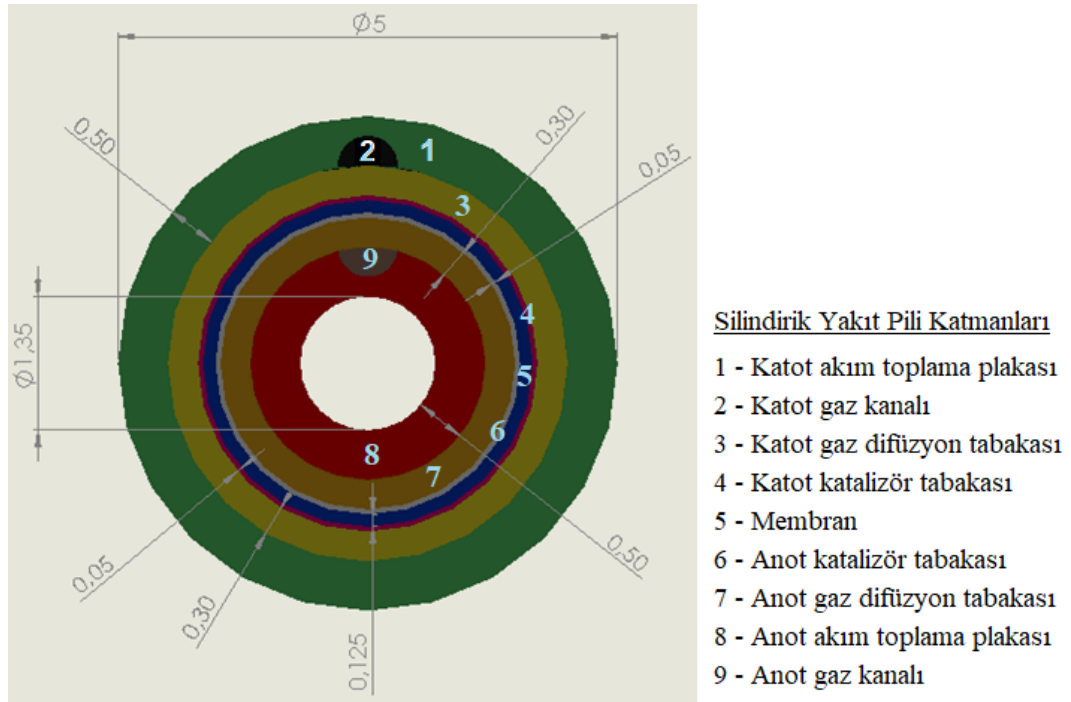
Park ve Li (2007) serpantin kanal yapısına sahip bir PEM yakıt pilinde çapraz akışın performans üzerindeki etkisini deneysel ve sayısal olarak incelemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda, gaz difüzyon tabakasının geçirgenliği ve kalınlığının çapraz akışı etkilediğini gözlemlemiştir. Bu durumun basınç düşüşümü üzerinde önemli etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Kumar ve diğ. (2020) serpantin kanallı konik akış kanalına sahip bir PEM yakıt hücresinin performansını deneysel olarak incelemişlerdir. Çalışmalarında normal serpantin tip kanala sahip yakıt hücresi ve serpantin kanalın içerisinde koniklik oluşturulan yakıt hücresi için deneyler gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda, konik kanala sahip serpantin akış alanını kullanılan yakıt hücresinin akım değerinde, normal serpantin akış alanı kullanılan yakıt hücresinin akım değerine göre % 15'lik bir artış gözlemlemiştir. Nguyen ve diğ. (2004) serpantin gaz akış kanallarına sahip bir PEM yakıt hücresinin üç boyutlu hesaplamalı akışkanlar dinamiği modelini oluşturmuşlar ve sayısal olarak incelemişlerdir.

Karvelas ve diğ. (2016) anot yatağı geometrisinin PEM yakıt hücrelerinin hidrolik davranışına etkisini sayısal olarak incelemişlerdir. Bunun için iç-içe, paralel ve serpantin olmak üzere üç temel model oluşturmuşlar ve simülasyonlar yapmışlardır. Sonuç olarak, serpantin geometrideki basınç kaybının diğer iki modele göre daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. İç-içe ve paralel geometrilere akış hız dağılımının düzgün olmadığını ve Re sayısı arttıkça düzensizliklerin daha da arttığını belirtmişlerdir. Perng ve diğ. (2009) akış kanalına enlemesine olarak yerleştirilen dikdörtgen bir silindirin, PEM yakıt hücresi performansına olan etkilerini incelemek için sayısal çalışmalar yapmışlardır. Bu kapsamda boşluk oranını (a) 0.05-0.3 aralığında ve genişlik-yükseklik oranını (WR) ise 0.66-1.66 aralığında değiştirerek analizler yapmışlardır. Çalışmalarının sonucunda, dikdörtgen silindirin yakıt akış kanalına enine bir şekilde yerleştirilmesi ile, yakıt pilinin hücre performansının önemli ölçüde arttığını gözlemlemiştir. Silindir genişliğinin hücre performansı üzerinde önemli bir etkisinin olduğunu belirtmişlerdir. En iyi hücre performans artışının 0.2 boşluk oranında gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Literatürde bulunan PEM yakıt pili ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, çalışmaların büyük bir kısmının düzlemsel geometriye sahip PEM yakıt pillerinin üzerine olduğu görülmektedir. Bu çalışmalarda, düzlemsel geometriye sahip PEM yakıt pillerinin çalışma sıcaklığının, çalışma basıncının, giriş gazlarının debilerinin, giriş gazlarının nemliliğinin, bipolar plaka geometrilerinin vb. birçok parametrenin, çalışma performansı üzerindeki etkilerine yoğunlaşıldığı gözlemlenmiştir. Ancak literatürde silindirik geometriye sahip PEM yakıt pilleri ile alakalı çalışma sayısının oldukça az olduğu görülmüştür. Bu sebeple bu çalışmada, silindirik bir yakıt pili için anot ve katot akım toplama plaka geometrileri ile serpantin gaz akış kanalı birlikte kullanılarak özgün modeller oluşturulmuştur. Bu sayede düzlemsel mimarideki yakıt pillerine alternatif olması ve ileride yapılabilecek silindirik mimarideki yakıt pillerinin gelişimine ve literatüre katkıda bulunulması amaçlanmıştır. Bundan dolayı bu çalışmada, silindirik geometriye sahip PEM yakıt pillerinin performansını etkileyen farklı parametreler birlikte ele alınmıştır. Silindirik serpantin gaz akış alanına sahip farklı model geometrileri oluşturularak, farklı debi ve voltajlar için analizler gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla, bu çalışmanın literatürdeki mevcut çalışmalardan en temel farkının, yaygın olarak kullanılan düzlemsel akım toplama plakaları yerine silindirik geometrideki akım toplama plakaların kullanılmasıdır. Ayrıca bu çalışma kapsamında, silindirik anot ve katot akım toplama plakaları ile serpantin kanal yapısının birlikte kullanılması çalışmanın diğer bir özgün yönü olduğu söylenebilir.

MODELLERİN TANITIMI VE MATEMATİKSEL FORMÜLASYON (MODEL DEFINITION AND MATHEMATICAL FORMULATION)

Bu çalışmada silindirik 1S serpantin akış kanallarına sahip bir PEM yakıt pili incelenmiştir. Bu kapsamda Şekil 2’de katmanları Çizelge 1’de ise geometrik özellikleri verilen değerler kullanılarak, silindirik PEM yakıt pili için ana model geometrisi oluşturulmuştur. Bu ana model geometride, serpantin kanalın dönüşleri arasında ki mesafe değiştirilerek 4 farklı model geometri belirlenmiştir. Bu model geometriler için farklı parametrelerin değişimi ele alınarak, incelenen PEM yakıt pilinin performansının artırılabilmesi, optimum çalışma parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.



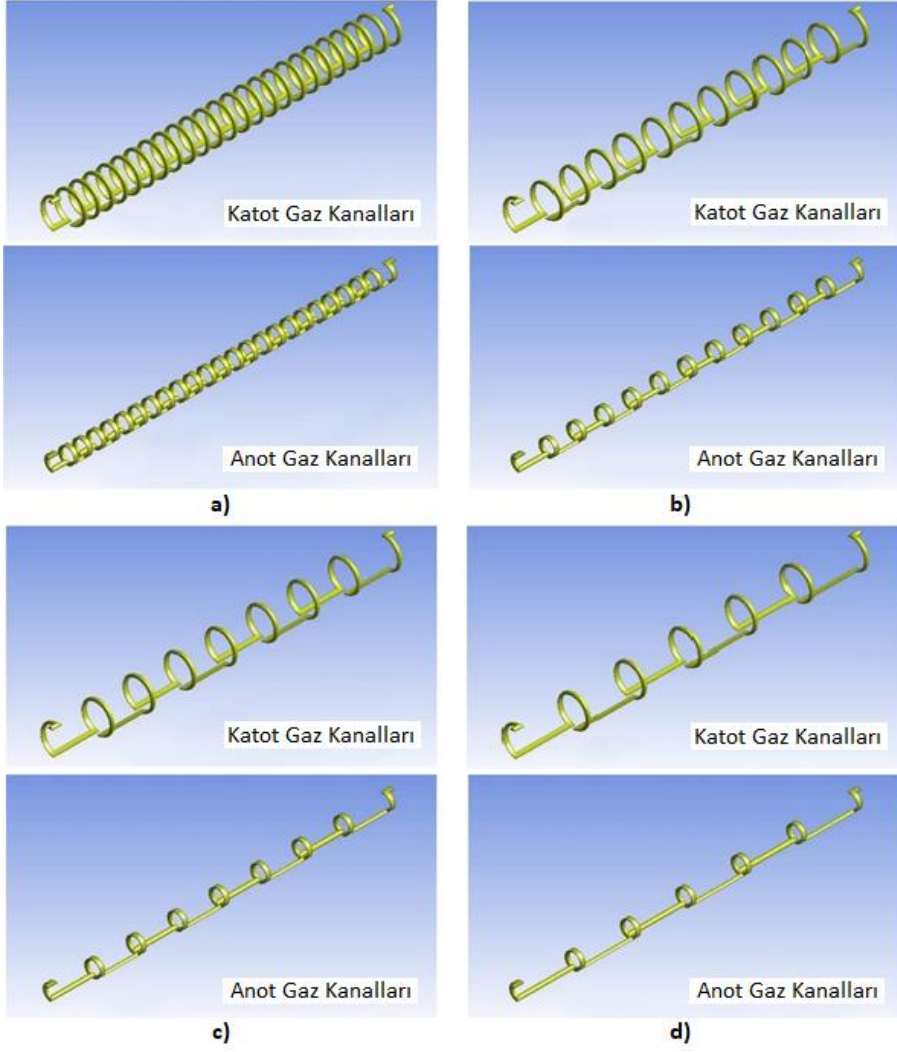
Şekil 2. Silindirik yakıt pilinin katmanları

Figure 2. Layers of a cylindrical fuel cell

Çizelge 1. Yakıt pilinin geometrik özellikleri

Table 1. Fuel cell geometric properties

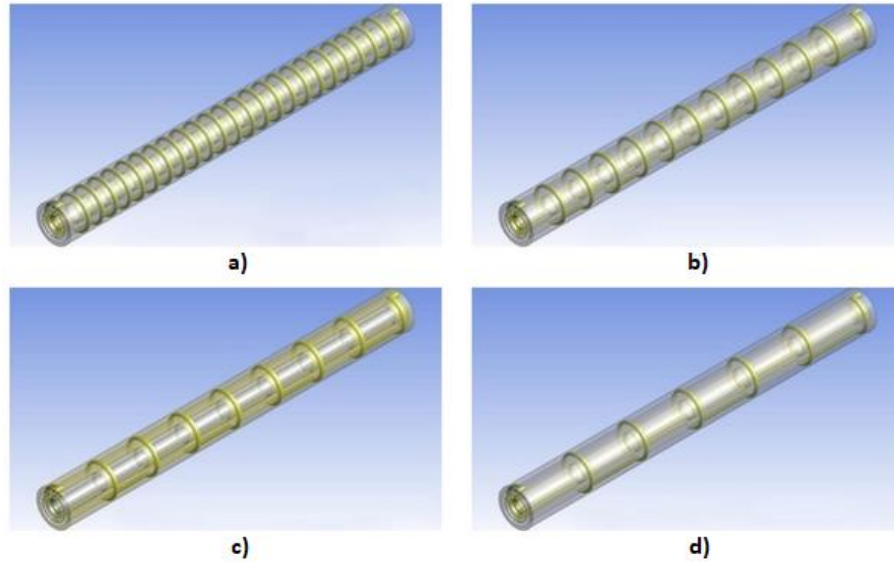
Boyutlar	1S Serpantin
Anot gaz kanalı kesit alanı (mm ²)	0,1337
Katot gaz kanalı kesit alanı (mm ²)	0,14587
Anot akım toplama plakası iç çapı (mm)	1,35
Anot akım toplama plaka kalınlığı (mm)	0,5
Katot akım toplama plakası dış çapı (mm)	5
Katot akım toplama plaka kalınlığı (mm)	0,5
Gaz difüzyon tabaka kalınlığı (mm)	0,3
Katalizör tabaka kalınlığı (mm)	0,05
Membran malzemenin kalınlığı (mm)	0,125
Yakıt pili uzunluğu (mm)	50



Şekil 3. Katot ve Anot gaz kanalları a) Model 1, b) Model 2, c) Model 3, d) Model 4.

Figure 3. Cathode and Anode gas channels a) Model 1 b) Model 2 c) Model 3 and d) Model 4.

Bu kapsamda silindirik PEM yakıt pilinin serpantin kanallarının dönüşleri arasında ki mesafe 2, 4, 6 ve 8 mm olacak şekilde değiştirilerek sırasıyla Model 1, Model 2, Model 3 ve Model 4 geometrileri oluşturulmuştur. Dönüşler arasındaki mesafenin değiştirilmesi, modellerin serpantin sarım sıklığının değişmesine sebep olmuştur. Oluşturulan bu 4 farklı modelin katot ve anot serpantin gaz kanalları Şekil 3'de, izometrik görünümü ise Şekil 4'de verilmektedir.



Şekil 4. Yakıt pilinin izometrik görünümü a) Model 1, b) Model 2, c) Model 3, d) Model 4.

Figure 4. Fuel cell isometric view a) Model 1, b) Model 2, c) Model 3, d) Model 4.

Bu silindirik PEM yakıt pili modelleri geliştirilirken, yakıt pilinin kararlı halde çalıştığı, reaksiyona giren reaktantların (hidrojen ve hava) ideal gaz davranışı gösterdiği, elektrokimyasal tepkimeler sonucu oluşan suyun tek fazlı ve gaz fazında olduğu, membranın tümüyle nemlendirildiği, protonik iletkenliğinin sabit olduğu, difüzyon tabakalarındaki ve akım toplayıcı plakalardaki ohmik kayıpların ise ihmal edildiği kabulleri yapılmıştır. PEM yakıt pilinin incelemesinde kullanılan akışkanların termofiziksel özellikleri Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Termofiziksel özellikler (Bilgili, 2011)

Table 2. Thermophysical properties (Bilgili, 2011)

Fiziksel özellik	H ₂	O ₂	H ₂ O (su buharı)
Özgül ısı (J/kg.K)	14283	919,31	2014
Viskozite (kg/m.s)	8,411x10 ⁻⁶	1,919x10 ⁻⁵	1,34x10 ⁻⁵
Isı iletim katsayısı (W/m.K)	0,1672	0,0246	0,0261
Molekül ağırlığı	2,01594	31,9988	18,01534
Elektrik iletkenliği (ohm.m) ⁻¹	1x10 ⁻¹⁶	1x10 ⁻¹⁶	1x10 ⁻¹⁶

Diferansiyel Denklemler (Differential Equations)

Bu çalışma kapsamında incelenen problemin temel korunum denklemlerinin genel halleri aşağıda verilmiştir.

Kütle korunumu

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon\rho\vec{v}) = S_m \quad (1)$$

Burada ρ , ε ve v sembolleri sırasıyla yoğunluğu, gözenekliliği ve akışkanın hızını temsil etmektedir. S_m kaynak terimi ise, sürekli faza ilave olan kütleği temsil etmektedir. (Özdoğan 2018, Bilgili 2011, Bilgili ve Sivrioğlu, 2016)

Momentum korunumu

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho\varepsilon\vec{v}) + \nabla \cdot (\rho\varepsilon\vec{v}\vec{v}) = -\varepsilon\nabla p + \nabla \cdot (\varepsilon\mu\nabla\vec{v}) + \vec{S}_u \quad (2)$$

Burada p , μ ve \vec{S}_u terimleri ise sırasıyla statik basıncı, moleküler viskoziteyi ve dış kuvvetleri temsil etmektedir. (Özdoğan 2018, Bilgili 2011, Bilgili ve Sivrioğlu, 2016)

Türlerin korunumu

$$\frac{\partial(\varepsilon C_i)}{\partial t} + \nabla(\varepsilon \vec{v} C_i) = \nabla(D_i \nabla C_i) + S_i \quad (3)$$

Burada C_i , D_i ve S_i sembolleri sırasıyla konsantrasyonu, difüzyon katsayısını ve kaynak terimini göstermektedir. (Özdoğan 2018, Celtek ve Bilgili, 2021, Bilgili ve Sivrioğlu, 2016)

Enerji korunumu

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon h) + \nabla \cdot (\rho \varepsilon \vec{v} h) = \nabla \cdot (k \nabla T) + S_h \quad (4)$$

Burada h entalpiyi, k etkin ısı iletim katsayısını, T sıcaklığı, S_h ise enerji kaynak terimini temsil etmektedir. (Bilgili ve Sivrioğlu, 2016)

Yüklerin korunumu

Elektronlar için yükün korunumu denklemi Eşitlik 5'de görülmektedir.

$$\nabla \cdot (\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s) = S_e \quad (5)$$

Protonlar için yükün korunumu denklemi ise Eşitlik 6'da verilmektedir.

$$\nabla \cdot (\sigma_m^{eff} \nabla \phi_m) = S_i \quad (6)$$

Bu denklemlerde görülen ϕ_s katı faz potansiyelini, ϕ_m membran potansiyelini, σ_s^{eff} efektif elektrik iletkenliğini, σ_m^{eff} ise membranın iyonik iletkenliğini temsil etmektedir. (Özdoğan 2018, Celtek ve Bilgili, 2021)

Sınır Şartları (Boundary conditions)

Bu çalışmada, anot ve katot kanallarının girişlerinde kütle giriş (mass flow inlet), çıkışlarında ise basınç çıkış (pressure outlet) sınır şartı belirlenmiştir. Membran-katalizör tabakası, gaz difüzyon tabakası-katalizör tabakası ve gaz difüzyon tabakası-gaz kanalı tabakaları temas yüzeylerinde ise gözenekli tabaka geçiş (porous jump) sınır şartı tanımlanmıştır. Geri kalan tüm yüzeyler için duvar (wall) sınır şartı tanımlanmıştır. Anot ve katotun yüzeylerinin sabit sıcaklıkta tutulduğu düşünülmüştür. Bu kapsamda literatüre (Bilgili, 2011) uygun olarak belirlenen çalışma parametreleri Çizelge 3'te verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü üzere, anot giriş debisi 3×10^{-7} , 6×10^{-7} ve $1,2 \times 10^{-6}$ kg/s, katot giriş debisi ise $2,5 \times 10^{-6}$, 5×10^{-6} ve 1×10^{-5} kg/s olacak şekilde değiştirilerek, farklı giriş debileri için analizler yapılmıştır.

Çizelge 3. Çalışma parametreleri

Table 3. Operating parameters

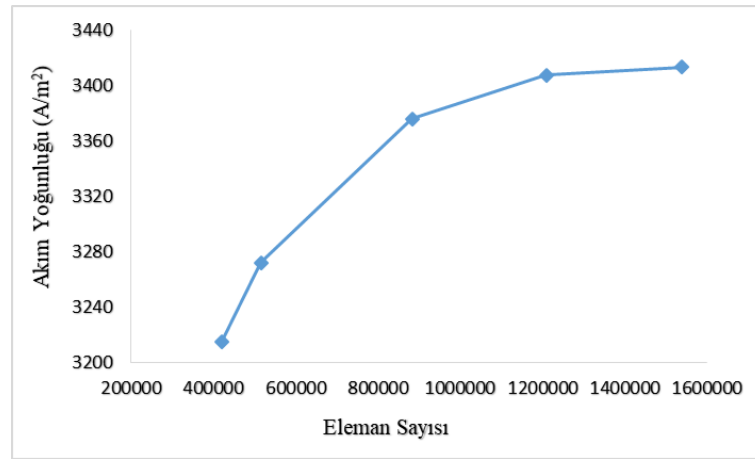
Parametre	Değer
Anot giriş debisi (kg/s)	3×10^{-7} , 6×10^{-7} ve $1,2 \times 10^{-6}$
Anot hidrojen kütle kesri (y_{H_2})	0,8
Anot su kütle kesri (y_{H_2O})	0,2
Katot giriş debisi (kg/s)	$2,5 \times 10^{-6}$, 5×10^{-6} ve 1×10^{-5}
Katot oksijen kütle kesri (y_{O_2})	0,2
Katot su kütle kesri (y_{H_2O})	0,1
Yakıt pili çalışma sıcaklığı (K)	353
Yakıt pili çalışma basıncı (kPa)	200

SAYISAL YÖNTEM (NUMERICAL METHOD)

Bu çalışma kapsamında incelenen PEM yakıt pili model geometrileri için, süreklilik, momentum, enerji, tür ve elektrokimyasal denklemleri belirlenen sınır şartları yardımı ile Fluent paket programının PEMFC modülü kullanılarak sayısal olarak çözülmüştür. Bu kapsamda, basınç denklemlerinin ayrıştırılmasında Standart yöntem, diğer denklemlerin ayrıştırılmasında ise Birinci Dereceden Upwind yöntemi kullanılmış ve SIMPLE algoritması yardımıyla sayısal analiz yapılmıştır.

Optimum Ağ Yapısının Belirlenmesi (Determining the Optimum Mesh Structure)

Yapılan sayısal analizlerden elde edilecek olan sonuçların, problemin ağ yapısından bağımsızlığını belirleyebilmek amacıyla farklı eleman sayılarına sahip 5 farklı ağ yapısı için analizler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, Model 3 geometrisinde 0.75V değeri için farklı ağ yapılarından elde edilen veriler Şekil 5’de örnek olarak verilmektedir.



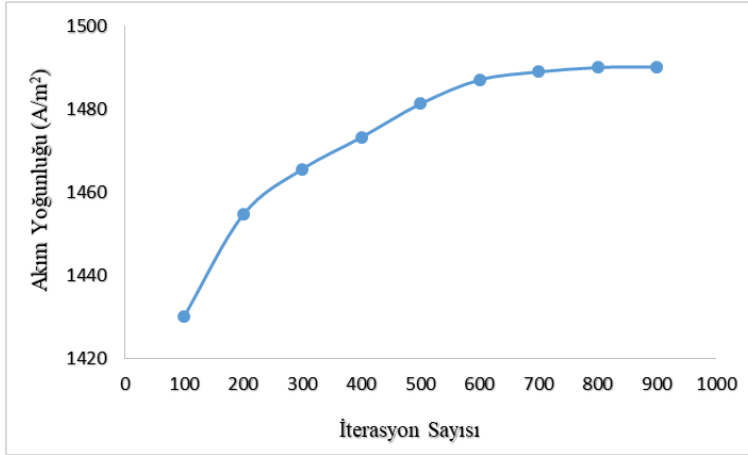
Şekil 5. Model 3 ve $V_{hücre}=0.75V$ için, akım yoğunluğunun ağ yapısındaki eleman sayısı ile değişimi

Figure 5. For Model 3 and $V_{cell}=0.75V$, the change of current density with the number of elements in the mesh structure

Şekil incelendiğinde, ağ yapısında bulunan eleman sayısının artışı ile akım yoğunluğunun hızla arttığı, ancak 1209791 eleman sayısından sonra artan eleman sayısı ile akım yoğunluğunun fazla değişmediği gözlemlenmiştir. Bundan dolayı, Model 3 geometrisi için ağ yapısının optimum eleman sayısı 1209791 olarak belirlenmiş ve bu geometri için yapılan tüm analizlerde kullanılmıştır. Benzer prosedür uygulanarak, Model 1, Model 2 ve Model 4 geometrileri için optimum eleman sayıları sırasıyla 1669104, 1415112 ve 1038893 olarak belirlenmiştir.

Optimum İterasyon Sayısının Belirlenmesi (Determining the Optimum Number of Iterations)

Bu çalışma kapsamında yapılacak olan analizlere başlamadan önce, örnek bir analiz yapılarak optimum iterasyon sayısı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, Model 3 geometrisinde 0.75V değeri için örnek bir analiz yapılmış ve farklı iterasyon sayıları için elde edilen sonuçlar Şekil 6’da birlikte verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, 600 iterasyon sayısından sonra akım yoğunluğunda anlamlı bir değişim olmadığı tespit edilmiştir. Bundan yararlanarak, bu çalışma kapsamında yapılan analizler eğer daha önce yakınsamadı ise 600 iterasyon sayısında kesilmiştir. Ek olarak giren ve çıkan kütlelerin birbirine eşit olup olmadığı kontrolü yapılarak, analiz sonuçları alınmıştır. Yapılan analizlerde, yakınsama kriteri enerji denklemi için 10^{-6} diğer denklemler için ise 10^{-3} olarak belirlenmiştir.

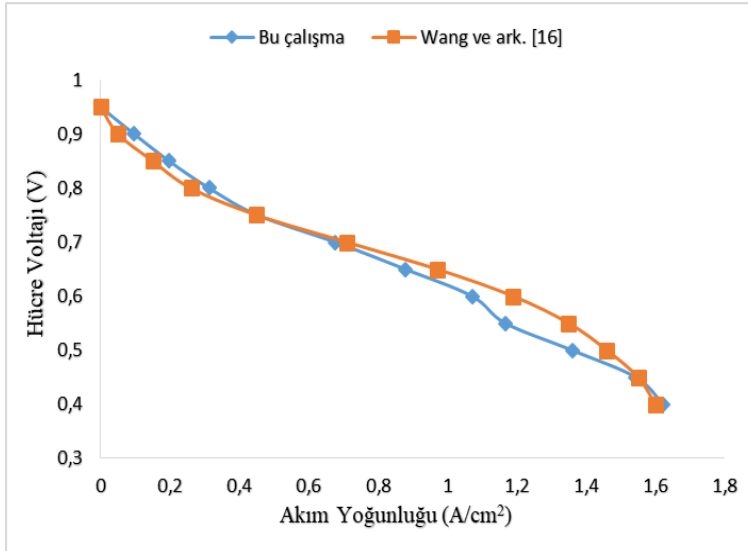


Şekil 6. Model 3 ve $V_{\text{hücre}}=0.75V$ için, akım yoğunluğunun iterasyon sayısı ile değişimi.

Figure 6. For Model 3 and $V_{\text{cell}}=0,75V$, the change of current density with the number of iterations.

Sayısal Yöntem ve Sonuçların Doğruluğunun Test Edilmesi (Validation of Numerical Method and Results)

Bu çalışmada kullanılan sayısal yöntemin ve yapılan analizlerden elde edilen sonuçların güvenilirliğinin test edilebilmesi amacı ile literatürde bulunan Wang ve diğ. (2003) tarafından yapılmış olan deneysel bir çalışma kullanılmıştır. Bu amaçla ilgili çalışmanın geometrisi ve sınır şartları aynen kullanılarak sayısal bir analiz yapılmış ve elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sayısal sonuçlar ile Wang ve diğ. (2003) tarafından yapılan deneysel çalışmanın sonuçları Şekil 7'de birlikte verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere, her iki çalışmadan da elde edilen sonuçlar birbirleri ile uyumludur. Bundan dolayı bu çalışma kapsamında kullanılan sayısal yöntemin ve elde edilen sonuçların doğruluğunun kabul edilebilir bir seviyede olduğu söylenebilir.



Şekil 7. Bu çalışmadan elde edilen sonuçların Literatür (Wang ve diğ., 2003) ile karşılaştırılması.

Figure 7. Comparison of the results of this study with literature (Wang ve diğ., 2003).

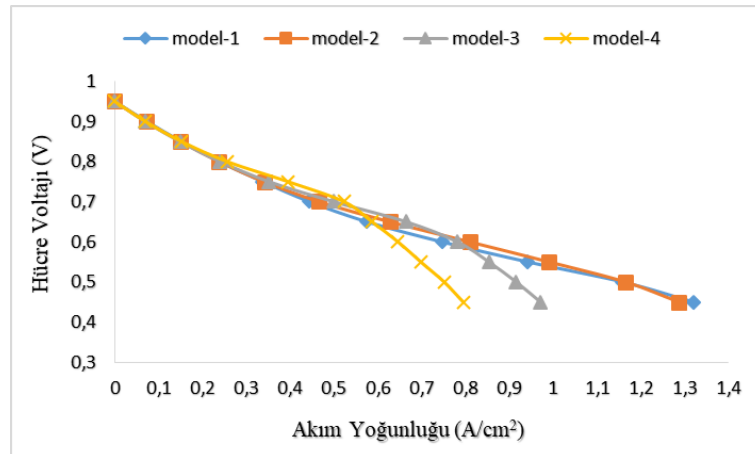
SONUÇLARIN İRDELENMESİ (DISCUSSIONS)

Bu çalışma kapsamında yapılan analizler yardımıyla, serpantin gaz kanallarının dönüşleri arasındaki mesafenin ya da başka bir ifade ile dönüş sayısının, silindirik yakıt pilinin performansı üzerinde ki etkileri

incelenmiştir. Bunlara ek olarak, model 3 geometrisi için, 3 farklı anot ve katot debisi kullanılarak sayısal analizler yapılmış ve giriş debisinin yakıt pili performansına olan etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan tüm bu analizlerden elde edilen grafiklerin bir kısmı, aşağıda iki farklı alt bölümde verilerek irdelenmiştir

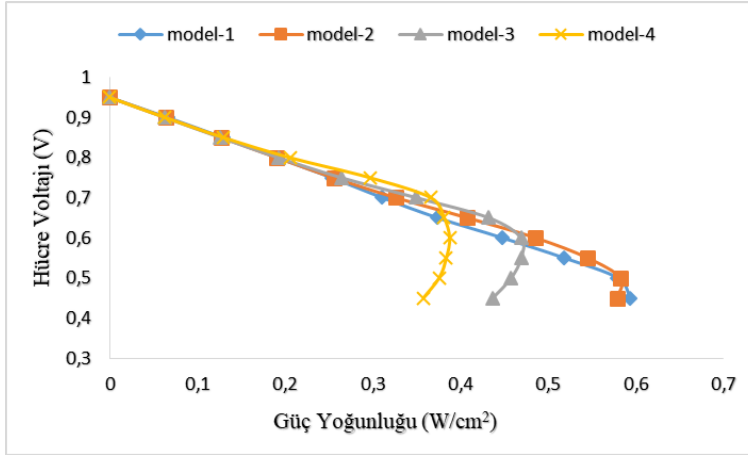
Serpantin Kanalın Dönüşleri Arasındaki Mesafenin Etkisi (The Effect of Distance Between Turns of Serpentine Channel)

Silindirik geometriye sahip bir PEM yakıt pilinde serpantin kanalın dönüşleri arasındaki mesafenin performans üzerindeki etkisi, oluşturulan 4 farklı model geometri yardımıyla irdelenmiştir. Yapılan analizlerden elde edilen veriler ışığında, farklı model geometrileri için hücre voltajının akım yoğunluğu ile değişimini gösteren polarizasyon eğrileri Şekil 8'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere, her bir model geometrisi için çizilen eğriler benzer bir profil göstermektedir. Genel olarak incelenen tüm modellerde, artan hücre voltajı ile akım yoğunluğu azalmaktadır. Ancak tüm model geometrileri için çizilen eğriler birlikte değerlendirildiğinde, serpantin kanalın dönüşleri arasındaki mesafenin artmasıyla akım yoğunluğunda düşüş gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu kapsamda, 0.45V hücre voltajı için en yüksek akım yoğunluğu Model 1'de 1.3197 A/cm² olarak, aynı voltaj değerinde en düşük akım yoğunluğu ise Model 4'de 0.7946 A/cm² olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla 0.45V hücre voltajı için incelenen parametre aralığında, serpantin kanalın dönüşleri arasındaki mesafenin artmasıyla akım yoğunluğunun yaklaşık olarak % 39.7 azaldığı söylenebilir.



Şekil 8. Farklı model geometrileri için polarizasyon eğrileri

Figure 8. Polarization curves for different model geometries

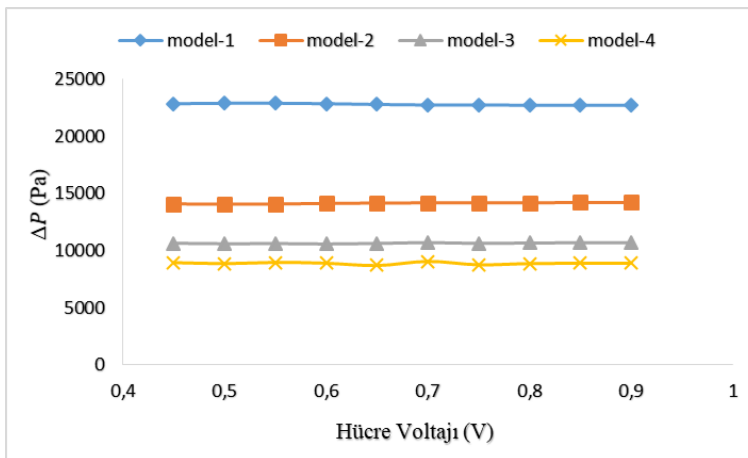


Şekil 9. Farklı model geometrileri için güç yoğunluğu eğrileri

Figure 9. Power density curves for different model geometries

Farklı model geometrileri için, hücre voltajının güç yoğunluğu ile değişimini gösteren eğriler ise Şekil 9'da verilmektedir. Şekil incelendiğinde, farklı modeller için çizilen güç yoğunluğu eğrilerinin genel olarak birbirine benzer bir yapıda olduğu görülmektedir. Yüksek Hücre voltaj değerlerinde, tüm modeller için çizilen güç yoğunluğu eğrileri birbirine yakın değer almaktadır. Ancak 0.45V hücre voltajı için, Model 1'de 0.5939 W/cm² güç yoğunluğu elde edilirken, aynı voltaj değerinde Model 4'te ise 0.3576 W/cm² güç yoğunluğu elde edilebilmiştir. Dolayısıyla yüksek hücre voltajlarında serpantin kanalın dönüşleri arasındaki mesafenin artmasıyla güç yoğunluğunun değerinin az değiştiği, düşük voltajlarda ise azaldığı söylenebilir.

Farklı model geometrileri için, gaz kanallarının girişi ile çıkış arasında ki basınç düşüşünün hücre voltajı ile değişimi Şekil 10'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde hücre voltajı değişiminin basınç düşümü üzerindeki etkisinin önemsiz olduğu görülebilir. Modeller arasında karşılaştırılma yapıldığında ise, serpantin kanalının dönüşleri arasındaki mesafe azaldıkça basınç düşüşünün arttığı görülmektedir. Bu durum, dönüşler arasındaki mesafenin azalması ile serpantin kanalında bulunan dönüş sayısının artması kaynaklıdır. Kanalda bulunan dönüş sayısının artması yerel basınç kaybını arttırmıştır. Şekil 10'da, en yüksek basınç düşüşünün dönüşler arasındaki mesafenin en az olduğu Model 1'de gerçekleştiği görülmektedir.

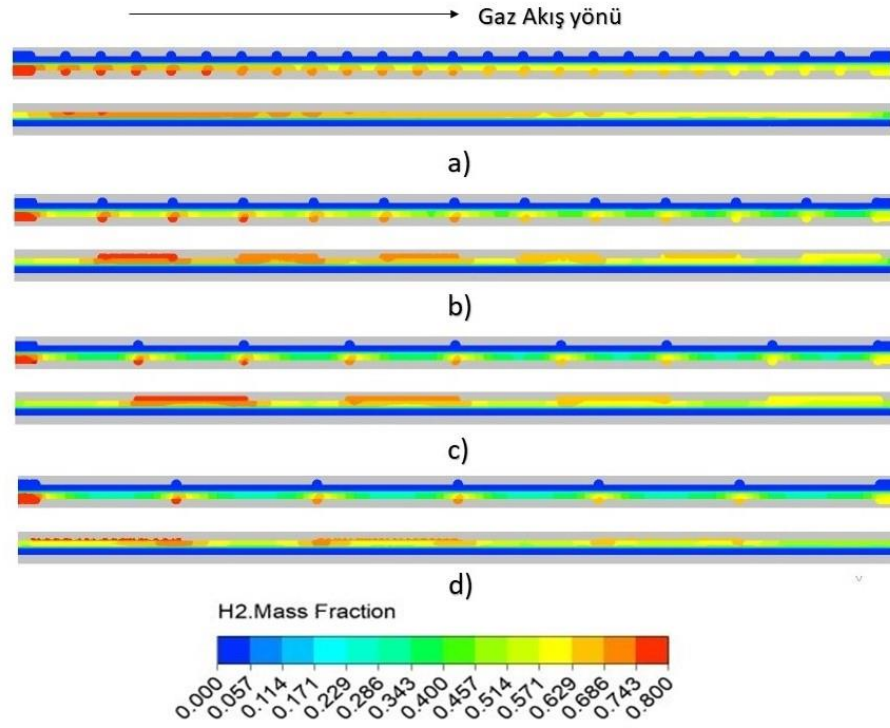


Şekil 10. Farklı model geometrileri için, basınç farkının hücre voltajı ile değişimi.

Figure 10. Change of pressure difference with cell voltage for different model geometries.

Hücre voltajı 0.45V olduğu durumda farklı model geometrileri için, hidrojen kütle kesri oranlarının akış yönü boyunca değişimi Şekil 11'de birlikte verilmiştir. Şekildeki dağılımlar incelendiğinde, tüm

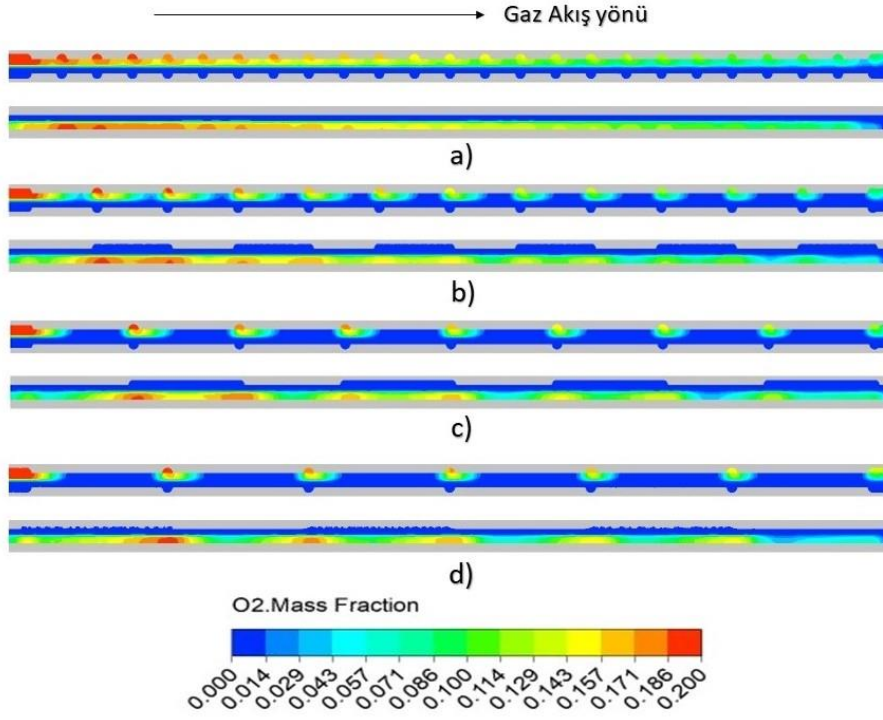
modellerde gaz kanalı boyunca akış yönünde hidrojen kütle kesrinin azalış gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu durum, yakıt pilinde akış boyunca reaksiyon gerçekleşmesine bağlı olarak hidrojenin kullanıldığını göstermektedir. Tüm modellerin gaz kanalı girişindeki hidrojen kütle kesri oranı 0.8 olacak şekilde sabittir. Ancak modellerin gaz kanalı çıkışındaki hidrojen kütle kesri oranları ise Model 1, Model 2, Model 3 ve Model 4 için sırasıyla 0.594, 0.5972, 0.5982 ve 0.6199 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, serpantin gaz kanalının dönüşleri arasındaki mesafe arttıkça hidrojen kullanımının azaldığı söylenebilir.



Şekil 11. Hücre voltajı 0.45V için hidrojen kütle kesrinin yakıt pili boyunca değişimi a) Model 1, b) Model 2, c) Model 3, d) Model 4.

Figure 11. For 0.45V cell voltage, hydrogen mass fraction change along the fuel cell a) Model 1, b) Model 2, c) Model 3, d) Model 4.

Hücre voltajı 0.45V olduğu durumda farklı model geometrileri için, oksijen kütle kesri oranlarının akış yönü boyunca değişimi ise Şekil 12'de birlikte verilmiştir. Şekil incelendiğinde, tüm model geometrilerinde benzer olarak oksijen kütle kesrinin gaz kanalı akış yönü boyunca azaldığı görülmektedir. Bu durum yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyona bağlı olarak oksijenin kullanıldığının bir göstergesidir. Tüm model geometrileri için, gaz kanalı girişindeki oksijen kütle kesri oranı 0.2 olarak sabit bir değerdedir. Ancak gaz kanalı çıkışındaki oksijen kütle kesri oranı ise modellere göre farklılık göstermektedir. Bu değer Model 1, Model 2, Model 3 ve Model 4 için sırasıyla 0.0736, 0.0857, 0.1063 ve 0.1356 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, serpantin gaz kanalının dönüşleri arasında ki mesafe arttıkça oksijen kullanımının azaldığı söylenebilir.



Şekil 12. Hücre voltajı 0.45V için oksijen kütle kesrinin yakıt pili boyunca değişimi a) Model 1, b) Model 2, c) Model 3, d) Model 4.

Figure 12. For 0.45V cell voltage, oxygen mass fraction change along the fuel cell a) Model 1, b) Model 2, c) Model 3, d) Model 4.

Debi Miktarının Etkisi (The Effect of the Flow Rate)

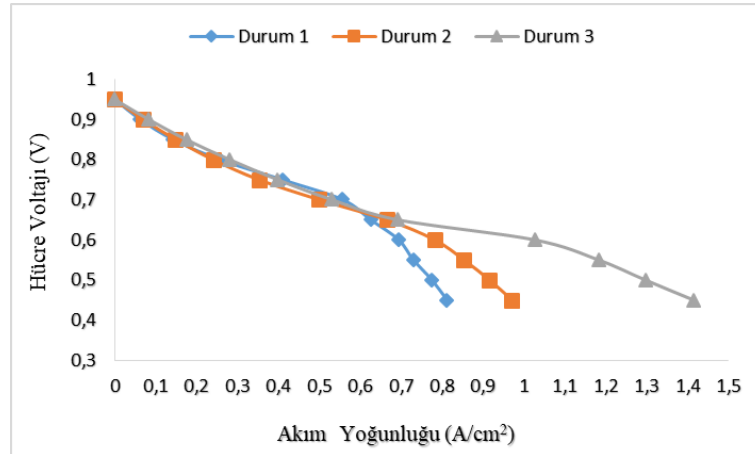
Silindirik geometriye sahip bir PEM yakıt pilinde giriş debilerinin, performans üzerindeki etkisi, Model 3 geometrisi yardımıyla irdelenmiştir. Bu kapsamda anot kanalına giren hidrojenin ve katot kanalına giren havanın debileri Çizelge 4'deki gibi ayarlanarak 3 farklı çalışma durumu belirlenmiştir.

Çizelge 4. Anot ve katot giriş debileri

Table 4. Anode and cathode inlet flow rates

Anot	Katot	Durum
3×10^{-7} kg/s	$2,5 \times 10^{-6}$ kg/s	Durum 1
6×10^{-7} kg/s	5×10^{-6} kg/s	Durum 2
$1,2 \times 10^{-6}$ kg/s	1×10^{-5} kg/s	Durum 3

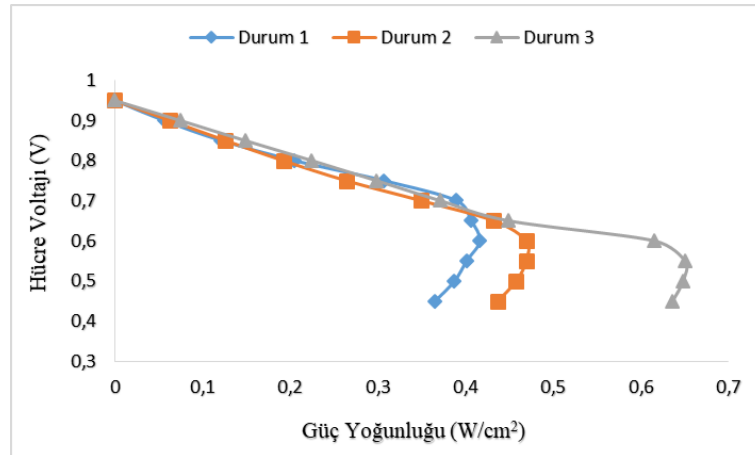
Farklı anot ve katot giriş debileri için hücre voltajının akım yoğunluğu ile değişimini gösteren polarizasyon eğrileri Şekil 13'de görülmektedir. Şekil incelendiğinde, her bir çalışma durumu için çizilen eğrilerin birbirine benzer bir profil oluşturduğu görülmektedir. Tüm durumlar için, hücre voltajının artması ile akım yoğunluğu azalmaktadır. Ancak anot ve katot kanallarına giren gaz debilerinin artışı ile akım yoğunluğu da artış göstermektedir. Bu kapsamda, 0.45V hücre voltajı için en yüksek akım yoğunluğu değeri Durum 3'de 1.414 A/cm^2 olarak, en düşük akım yoğunluğu değeri ise Durum 1'de 0.8121 A/cm^2 olarak gözlemlenmiştir. Dolayısıyla 0.45V hücre voltajı için incelenen parametre aralığında, katot ve anot kanallarına giren gaz debisinin artması ile akım yoğunluğunun yaklaşık olarak % 74.1 arttığı söylenebilir.



Şekil 13. Model 3 geometrisinde, farklı anot ve katot giriş debileri için polarizasyon eğrileri

Figure 13. Polarization curves for different anode and cathode inlet flow rates for Model 3 geometry

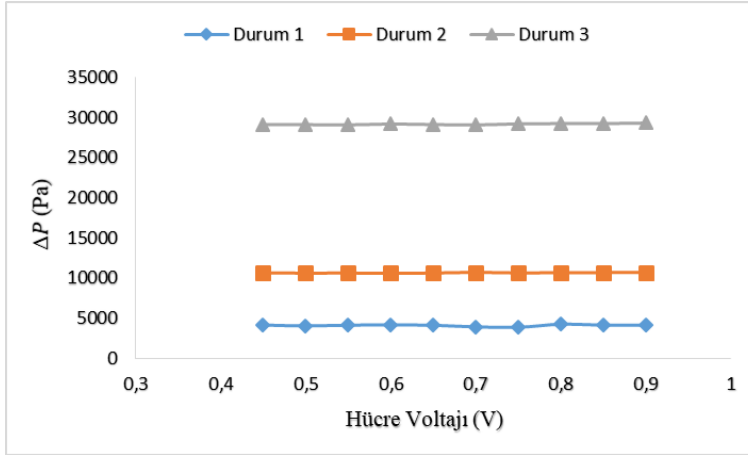
Farklı anot ve katot gaz giriş debileri için, hücre voltajının güç yoğunluğu ile değişimini gösteren eğriler ise Şekil 14'de birlikte görülmektedir. Farklı gaz giriş debileri için çizilen güç yoğunluğu eğrileri birbirine benzer bir yapı oluşturmaktadır. Hücre voltajı 0.7V ve üzeri değerlerinde tüm durumlar için çizilen güç yoğunluğu eğrileri birbirine yakın değer almaktadır. Ancak bu değerlerin altında ki voltajlarda birbirinden farklılık göstermektedir. Genel olarak tüm durumlarda, hücre voltaj değeri 0.6V civarına gelene kadar güç yoğunluğu artmakta, bu değerden sonra hücre voltajı arttıkça güç yoğunluğu azalmaktadır. Şekilden de görüldüğü üzere 0.45V hücre voltajı için, Durum 3'te 0.6363 W/cm² güç yoğunluğu elde edilirken, aynı voltajda Durum 1'de ise 0.3654 W/cm² güç yoğunluğu elde edilebilmiştir. Dolayısıyla 0.7V'dan yüksek hücre voltajlarında, anot ve katot gaz giriş debilerinin artmasıyla güç yoğunluğunun fazla değişmediği, 0.7V'dan düşük hücre voltajlarında ise gaz giriş debisinin artışı ile güç yoğunluğunun arttığı söylenebilir.



Şekil 14. Model 3 geometrisinde, farklı anot ve katot giriş debileri için güç yoğunluğu eğrileri

Figure 14. Power density curves for different anode and cathode inlet flow rates for Model 3 geometry

Farklı anot hidrojen giriş debileri ve katot hava giriş debileri için, gaz kanallarının girişi ile çıkışı arasında ki basınç düşüşünün hücre voltajı ile değişimi Şekil 15'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, diğer tüm parametreler sabit iken hücre voltajı değişiminin basınç düşümü üzerindeki etkisinin az olduğu görülebilir. Farklı çalışma durumları karşılaştırıldığında ise, anot ve katot kanallarına gaz giriş debileri arttıkça, basınç düşüşünün de arttığı görülmektedir.



Şekil 15. Model 3 geometrisinde, farklı anot ve katot giriş debileri için basınç düşüşünün hücre voltajı ile değişimi

Figure 15. Pressure difference change for different anode and cathode inlet flow rates with cell voltage for Model 3 geometry

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada 1S serpantin gaz akış kanallarına sahip silindirik bir PEM yakıt pili sayısal olarak incelenmiştir. Bu kapsamda, serpantin kanalların dönüşleri arasındaki mesafe değiştirilerek 4 farklı model geometri oluşturulmuştur. Bu model geometriler için, farklı hücre voltajları ve farklı gaz giriş debileri için analizler yapılarak, bu parametrelerin incelenen silindirik yakıt pilinin çalışma performansı üzerinde ki etkileri irdelenmiştir. Analizlerden elde edilen veriler ışığında, düşük hücre voltajlarında daha yüksek akım yoğunluğu elde edildiği görülmüştür. Diğer tüm parametreler sabit tutulurken, serpantin kanalın dönüşleri arasındaki mesafenin artmasıyla akım yoğunluğunun ve basınç düşüşünün azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, yüksek hücre voltajlarında serpantin kanalın dönüşleri arasındaki mesafenin artmasıyla güç yoğunluğunun fazla değişmediği, düşük hücre voltajlarında ise azaldığı belirlenmiştir. Diğer tüm parametreler sabit tutulurken, anot ve katot kanallarına giren gaz debilerinin artışı ile akım yoğunluğunun ve basınç düşüşünün arttığı belirlenmiştir. Ayrıca yaklaşık 0.7V'dan yüksek hücre voltajlarında, anot ve katot gaz giriş debilerinin artmasıyla güç yoğunluğunun az miktarda değiştiği, 0.7V'dan düşük hücre voltajlarında ise gaz giriş debisinin artışı ile arttığı gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Abdel-Rehim, A.A., 2019, "The Influence of Electromagnetic Field on the Performance and Operation of a PEM Fuel Cell Stack Subjected to a Relatively Low Electromagnetic Field Intensity", *Energy Conversion and Management*, Cilt 198, 111906.
- Arıç, T., Bilgili, M., Özsunar, A.K., 2019, "İki Hücreli PEM Yakıt Pili Yığının Sayısal Analizi", *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, Cilt 7, Sayı 4, ss. 999-1011.
- Bilgili, M., 2011, *Akış Kanalları İçerisindeki Yarı Silindirik Blokların Pem Yakıt Pili Performansına Etkisinin Üç Boyutlu Analizi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Bilgili, M., Sivrioğlu, M., 2016, "3D Numerical Analysis of PEM Fuel Cell at Different MEA Thicknesses and Operating Pressure Conditions", *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, Cilt 31, Sayı 1, ss. 51-63.
- Carcadea, E., Ismail, M.S., Ingham, D.B., Patularu, L., Schitea, D., Marinoiu, A., Lon-Ebrasu, D., Mocanu, D., Varlam, M., 2021, "Effects of Geometrical Dimensions of Flow Channels of a Large-Active-Area PEM Fuel Cell: A CFD Study", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 46, Sayı 25, ss. 13572-13582.

- Cellek, M.S., Bilgili, M., 2021, "Stokiyometri Oranının İki Hücreli Pem Yakıt Hücresi Yığını Performansına Etkisinin İncelenmesi", *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, Cilt 9, Sayı 1, ss. 134-147.
- Dalğış, B.F., 2019, *Pem Yakıt Hücresinde Hidrojen Gazındaki Nem Oranına Bağlı Olarak Elektrik Üretimindeki Değişimin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Batman Üni., Batman.
- Daşdemirli, Y., 2019, *Pem Yakıt Pillerinde Çalışma Parametrelerinin Performansa Etkisinin Sayısal Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Karabük.
- Emiroğlu, Ü., 2019, *Hava Soğutmalı PEM Yakıt Pili'nin Plaka Geometrisinin Soğutma Performansına Etkisinin Deneysel ve Sayısal Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Ersan, K., Ar, İ., Tukek S., 2010, "Effect of Humidification of Gases on First Home Constructed PEM Fuel Cell Stack Potential", *G.U. Journal of Science*, Cilt 23, Sayı 1, ss. 61-69.
- Karacan, K., 2019, *Pem Yakıt Pilleri İçin Düşük Ağırlıklı Akış Plakası Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde.
- Karvelas, E.G., Koubogiannis, D.G., Hatziaepostolou, A., Sarris, I.E., 2016, "The Effect of Anode Bed Geometry on the Hydraulic Behaviour of PEM Fuel Cells", *Renewable Energy*, Cilt 93, ss. 269-279.
- Kumar, R. R., Suresh, S., Suthakar, T., Singh, V. K., 2020, "Experimental Investigation on PEM Fuel Cell using Serpentine with Tapered Flow Channels", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 45, Sayı 31, ss. 15642-15649.
- Nguyen, P. T., Berning, T., Djilali, N., 2004, "Computational Model of a PEM Fuel Cell with Serpentine Gas Flow Channels", *Journal of Power Sources*, Cilt 130, ss. 149-157.
- Özdemir, B., 2012, *Serpantin Kanallı Pem Yakıt Hücresinin Sayısal Analizi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Özdoğan, M., 2018, *Polimer Elektrolit Membran (Pem) Yakıt Pillerinin Performans Karakteristiklerinin Sayısal İncelenmesi*, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Park, J., ve Li, X., 2007, "An Experimental and Numerical Investigation on the Cross Flow through Gas Diffusion Layer in a PEM Fuel Cell with a Serpentine Flow Channel", *Journal of Power Sources*, Cilt 163, Sayı 2, ss. 853-863.
- Perng, S., Wu, H., Jue, T., Cheng, K., 2009, "Numerical Predictions of a PEM Fuel Cell Performance Enhancement by a Rectangular Cylinder Installed Transversely in the Flow Channel", *Applied Energy*, Cilt 86, ss. 1541-1554.
- Suseendiran, S.R., Pearn-Rowe, S., Rengaswamy, R., 2020, "Development of Cylindrical Pem Fuel Cells With Semi-Cylindrical Cathode Current Collectors", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 45, Sayı 17, ss. 10549-10558.
- Wang, L., Husar, A., Zhou, T., Liu, H., 2003, "A Parametric Study of PEM Fuel Cell Performances", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 28, ss. 1263-1272.
- Yılmaz, C., 2018, *Bipolar Plaka Gaz Akış Kanalı Desen Tasarımının PEM Yakıt Pili Performansına Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.



MS HASTALIĞININ TEDAVİSİNE YÖNELİK YENİ SFİNGOSİN-1-FOSFAT RESEPTÖR MODÜLATÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

¹Birsen HUYLU , ²Gozde YALCIN OZKAT 

¹Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Rize, TÜRKİYE

²Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Rize,
TÜRKİYE

¹birsen_huylu20@erdogan.edu.tr, ²gozde.yalcin@erdogan.edu.tr

(Geliş/Received: 24.09.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 10.01.2022)

ÖZ: Hesaplamalı ilaç tasarımı; ilaç geliştirme prosesini hızlandırmakla birlikte maliyeti de düşürerek tıp mühendisliğinin önde gelen alanlarından birine dönüşmüştür. MS hastalığı ölümle sonuçlanmasının yanı sıra, hastalarda yaşam kalitesini düşürmesi nedeniyle de ilaç geliştirme çalışmaları için büyük bir hedef olmayı sürdürmektedir. Sfingosin-1-fosfat reseptörü 1 (S1P1) bir G protein kapılı reseptördür ve MS hastalığının semptomlarının ekspresyonuna ve ilerlemesine yol açan önemli bir mekanizmada etkindir. Bu durum S1P1'i ilaç geliştirme çalışmaları için önemli bir hedef haline getirmektedir. Literatürde S1P1 modülasyonu hakkında ön klinik ve klinik çalışmalar tespit edilmiş olmasına rağmen seçiciliği yüksek modülatörlere rastlanmamıştır. Çalışmamız kapsamında BindingDB veri tabanı vasıtasıyla ulaşılan S1P1 modülatörlerine PharmaGist Web sunucusu vasıtasıyla farmakofor modelleme çalışmasına uygulanmıştır. Bu yöntem ligandların esnek bir biçimde üst üste çakıştırılması prosesi temeline dayanmaktadır. Ardından Autodock Vina programıyla moleküler kenetleme işlemi gerçekleştirilmiş, sonuçlar literatürdeki S1P1 antagonisti ile kıyaslanmıştır. PharmaGist'den alınan en iyi farmakofor modellerine göre ZINCPharmer veri tabanı üzerinden 80 molekül elde edilmiş bu moleküllere *in siliko* ADME/Toksikoloji işlemi uygulanmıştır. ADME/toksikoloji incelemesi ile elde edilen 4 molekül ZINC00390492, ZINC67740009, ZINC19847253 ve ZINC19847241'dir. Bütün moleküllerin bağlanma profili literatüre ve ML5 antagonistine benzer olarak belirlenmiştir ancak özellikle ZINC00390492 molekülünün bağlanma afinitesi (-8.6 kcal/mol) ML5 antagonistinin bağlanma afinitesinden (-8.4 kcal/mol) düşük bulunmuştur. Sonuç olarak bu çalışma ile ZINC00390492 molekülünün MS Hastalığının tedavisi için önder bir bileşik olabileceği hesaplamalı çalışmalar ile ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Farmakofor Modelleme, Hesaplamalı İlaç Tasarımı, MS Hastalığı, Moleküler kenetleme, Sfingosin-1-fosfat reseptörü 1 (S1P1)

Development of New Sphingosine-1-Phosphate Receptor Modulators for the Treatment of MS Disease

ABSTRACT: Computational drug design; has turned into one of the leading fields of medical engineering by speeding up the drug development process and reducing the cost. MS Disease continues to be a major target for drug development studies, as it results in death and reduces the quality of life in patients. Sphingosine-1-phosphate receptor 1 (S1P1) is a G protein-coupled receptor and is active in an important mechanism that leads to the expression and progression of the symptoms of MS. This makes S1P1 an important target for drug development studies. Although preclinical and clinical studies on S1P1 modulation have been identified in the literature, modulators with high selectivity have not been found. Within the scope of our study, pharmacophore modeling was applied via the PharmaGist Web server to S1P1 modulators accessed through the BindingDB database. This method is based on the process of flexible

superposition of ligands. Then, molecular docking was performed with the Autodock Vina program, and the results were compared with the S1P1 antagonist in the literature. According to the best pharmacophore models of PharmaGist, 80 molecules were obtained from the ZINCPharmer database, and *in silico*, ADME/Toxicology was implemented to these molecules. The 4 molecules obtained by ADME/toxicology examination are ZINC00390492, ZINC67740009, ZINC19847253, and ZINC19847241. The binding profiles of all molecules were determined to be similar to the literature and the ML5 antagonist, but the binding affinity (-8.6 kcal/mol) of the ZINC00390492 molecule was found to be less than the binding affinity of the ML5 antagonist (-8.4 kcal/mol). As a result, with this study, it has been demonstrated by computational studies that the ZINC00390492 molecule can be a promising therapeutic agent for the treatment of MS Disease.

Keywords: *Pharmacophore Modeling, Computational Drug Design, MS Disease, Molecular Docking, Sphingosine-1-phosphate receptor 1 (S1P1)*

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Multipl Skleroz (MS), merkezi sinir sistemini etkileyen, kronik, inflamatuvar, demiyelinizan ve nörodejeneratif bir hastalıktır. MS, genetik olarak duyarlı bireylerde merkezi sinir sisteminde kendi antijenlerini hedefleyen T hücreleri tarafından başlatılan bir otoimmün hastalık olarak kabul edilmektedir (Wan, 2020). MS patolojisinin karakteristik özellikleri: demiyelinize kortikal plaklar ve kesilmiş aksonlar, apoptotik nöronlar ve atrofi ile azalmış nöronal yoğunluk, yaygın gri madde patolojisi ve nörodejenerasyondur (Friese ve diğ.,2014; Hauser ve Cree, 2020).

MS patogenezi, hastalığın birçok klinik ve patolojik özelliğini taklit eden deneysel otoimmün ensefalomyelit (EAE) model hayvanların son yıllarda klinik çalışmalarda sıklıkla kullanılmasıyla elde edilen bilgiler sayesinde çoğunlukla aydınlatılmıştır. MS/EAE ile yapılan çalışmalar sayesinde, patojenik Th17 hücrelerinin, miyeloid hücrelerin ve B hücrelerinin rollerinin anlaşılmasının yanı sıra nöroinflamasyonu kontrol eden sitokin ve kemokin sinyalleşmelerinin belirlenmesi (Moser ve diğ., 2020), potansiyel ve klinik olarak onaylanmış hastalık modifiye edici ajanların geliştirilmesini sağlamıştır. Nörodejenerasyona yol açtığı ve MS’de etkin olduğu bilinen bir diğer husus ise kronik inflamasyondur. Kronik inflamasyon, reaktif oksijen türlerine ve reaktif nitrojen türlerine yol açarak mitokondriyal hasar riskini artırmaktadır (Matthews, 2019). Reaktif oksijen ve nitrojen türleri, özellikle peroksinitrit, mitokondriyal solunum zincirinin işlevini de bozarak elektron sızıntısına ve oksidatif hasarın daha da yayılmasına yol açar (Murphy, 2009). Hem ortaya çıkan enerji dengesizliği hem de demiyelinizasyon, birçok iyon kanalının aktivasyonuna, işlev bozukluğuna ve yanlış dağılımına yol açarak nörotoksisteye neden olmaktadır. Bunun yanında, MS hastalığının seyrinin henüz aydınlatılmamış birçok yönü vardır (Wan, 2020).

MS Hastalığının yönetimi, antiinflamatuvar ve antidejeneratif bileşiklerin kullanımına dayanmaktadır. Tedaviler, bağışıklık fonksiyonunun baskılanması veya modülasyonu yoluyla MS’in seyrini değiştirmektedir. Yapılan çalışmalar, T hücrelerinin deneysel otoimmün ensefalomyelitte kritik bir rol oynadığını göstermiştir; Birincil lenfoid organlarda (sfingosin-1-fosfat [S1P] reseptör modülatörleri (fingolimod, siponimod ve ozanimod) adezyonu bloke ederek (natalizumab) MSS’ne lenfosit erişimini engellemek suretiyle etki göstermektedir (Massacesi ve diğ.,1995).

Anti-CD20 aracılı B hücrelerinin yok edilmesi, MS’ de sessiz ilerlemeyi sınırlamış ve sakatlık ilerlemesini azaltmada yüksek başarı göstermiştir. Ocrelizumab, olgun B hücrelerinin yüzeyindeki CD20 molekülüne karşı bir monoklonal antikordur, 2017 yılında onaylanmıştır ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Ocrelizumab, MS hastalarında nükslere ve sessiz ilerlemeye karşı oldukça etkilidir ve yeni hücrelerin gelişimini durdurmada önemli faydalara sahip olduğu belirlenmiştir (Hauser ve diğ., 2017). Bir monoklonal antikor olan Natalizumab, lenfositlerin yüzeyinde eksprese edilen ve endotelden MSS’ne geçişte rol oynayan bir yapışma molekülü olan a4b1 integrinin bir inhibitörüdür (Rudick ve diğ., 2006). Natalizumab, MS hastalarında nüksleri azaltmada ve hastalık ilerlemesini yavaşlatmada oldukça

etkilidir (Brandstadter and Katz Sand, 2017). *In vitro* çalışmalarda, dimetil fumaratın sitokin üretimi üzerinden immün modülatör özelliklere sahip olduğu gösterilmiştir, ayrıca, anti-oksidatif stres hücre mekanizmasını etkilediği keşfedilmiştir.

Sfingosin-1-fosfat reseptörü 1 (S1P1), bağışıklık sistemi modülasyonu için önemli bir tıbbi hedefdir; reseptörün agonizmi, lenfosit trafiği, endotel gelişimi ve bütünlüğünü, vasküler düzenleme, kemotaksis gibi birçok süreci modüle etmektedir (Marciniak ve diğ., 2020).), S1P1, sfingosin-1'e bağlanan ve sfingosin-1 tarafından aktive edilen 5 G protein kapılı reseptörden (GPCR) biridir. Literatürde, otoimmün hastalıklarda semptomların giderilmesi için S1P ile indüklenen S1P1 agonizmini kullanılmıştır (Lee ve diğ., 1998; Toman ve Spiegel, 2002; Brinkmann, 2007). S1P1 reseptörünün hem fizyolojik hem de farmakolojik eksojen ligandlar yoluyla aktivasyonu, lenfosit re sirkülasyonunun inhibisyonu ile sonuçlanır. Bu fizyolojik etki, tekrarlayan-düzelen multipl sklerozun (RRMS) klinik tedavisi için onaylanan seçici olmayan S1P agonist ön ilacı FTY720'nin (fingolimod) geliştirilmesinde kullanılmıştır (Hanson ve diğ., 2012). Fingolimod, RMS için onaylanan ilk oral tedavidir. Sekonder lenfoid organlardan lenfositlerin çıkışını önleyen, otoreaktif lenfositlerin MSS'ne sızmasını engelleyen bir S1P1 modülatörüdür (Calabresi ve diğ., 2014). Siponimod, tekrarlayan MS formları için onaylanmış seçici bir S1P modülatörüdür (Kappos ve diğ., 2018). Ozanimod, aktif sekonder progresif MS (SPMS) tedavisi için onaylanmış bir sfingozin-1-fosfat (S1P1 ve S1P5) reseptör agonistidir (Wan, 2020). EAE ile yapılan çalışmalarda ozanimodun enflamatuvar markör iNOS, IL-1 β ve TNF'nin ekspresyonunu azalttığı ve lenfositleri modüle ederek EAE sırasında sinaptotoksik etkiyi azalttığı bulunmuştur.

Çalışmada *in siliko* farmakofor modelleme, sanal tarama ve moleküler kenetleme yöntemleri kullanılarak; S1P1 reseptörünü modüle eden, yüksek selektiviteye sahip yeni bir ilaç molekülünün tespit edilmesi amaçlanmıştır.

YÖNTEM (METHOD)

Farmakofor Modelleme (Pharmacophore Modeling)

Çalışmada kullanılacak ligandların belirlenmesi için BindingDB (Chen ve diğ., 2001) veri tabanı kullanılmıştır. BindingDB veri tabanında sfingozin 1-fosfat reseptörü 1'i inhibe eden moleküller tespit edilmiştir. Burada 5512 tane molekül tespit edilmiş, bu moleküllerden IC50 değeri belli olmayanlar silinerek 408 molekül kalmıştır. Moleküller PharmaGist (Dror ve diğ., 2009) Web aracına yüklenerek farmakofor analizi yapılmıştır.

Sanal Tarama (Virtual Screening)

Hipotezler ZINCPharmer (Koes ve Camacho, 2012) web aracına yüklenerek benzer ortak özelliklere sahip yeni moleküller bulunmuştur. 18.3 milyon bileşiğin 176 milyon konformeri bu web aracı vasıtasıyla taranmaktadır. Çalışmamız kapsamında hipotezlere uygun moleküller taranıp düşük Kök Ortalama Kare Hatası (RMSD) değeri, düşük moleküler ağırlık ve yüksek döndürülebilir bağ sayısı (Rbnds) gözetilerek moleküller seçilmiştir.

In siliko ADME/Toksikoloji Analizi (*In silico* ADME/Toxicology Analysis)

4 hipotezin 20'şer molekülü, toplamda 80 ligand molekül için SwissADME (Daina, ve diğ., 2017) kullanılarak Absorbsiyon, Dağılım, Metabolizma, Ekskresyon (ADME) ve Toksikoloji değerlendirmesi yapılmıştır. ADME-Toksikoloji değerlendirmesinde Lipinski kurallarına uygun olacak şekilde ligandlar belirlenerek; moleküler ağırlık, logP değerleri, H-bağı akseptör ve donör sayıları, CYP2D6 inhibisyonu ve kan beyin bariyerinden geçiş özellikleri araştırılmıştır.

Reseptör ve Ligandların Hazırlanması (Preparation of Receptor and Ligands)

RCSB PDB protein veri bankası (www.rcsb.org) kullanılarak sfingosin 1-fosfat reseptörünün en uygun 3 boyutlu protein yapısı seçilmiştir (PDB ID: 3V2Y (Hanson ve diğ., 2012)). 3 boyutlu yapıdaki reseptör protein *Homo sapiens* ve *Escherichia Virus T4*'ten izole edilmiştir, *Spodoptera frugiperda* ekspresyon sisteminde eksprese edilmiştir. Proteinin kristal yapısı, X-RAY Kırınım Kristalografi Metodu kullanılarak belirlenmiştir ve 2.80 Å çözünürlük değerine sahiptir. Protein Veri Bankasından indirilen reseptör protein monomer formdadır. Discovery Studio Visualizer 2020 (Dassault Systèmes, 2019) programı kullanılarak 3 boyutlu yapıdaki antagonist (ML5 ((3R)-3-amino-4-[(3-hexylphenyl) amino]-4-oxobutyl)phosphonic acid)) ayrılmış, ardından su ve diğer kalıntı moleküller silinerek, antagonist ayrıca kaydedilmiştir. Autodock Tools (Morris ve diğ., 2009) paketi kullanılarak polar hidrojenler ve Gasteiger yükleri eklenmiş, reseptör protein Autodock Vina için PDBQT formatında hazırlanmıştır. Ligandların 3 boyutlu yapısı Discovery Studio Visualizer programı kullanılarak çizilmiş ve konformasyonlar "clean geometry" seçeneği ile düzeltilerek, tüm ligandlara hidrojenler eklenmiştir. Daha sonra Autodock Tools ile ligandlar PDBQT formatında düzenlenmiştir.

Moleküler Kenetleme (Molecular Docking)

Moleküler kenetleme çalışmaları Autodock Vina (Trott ve Olson, 2010) programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bağlanma bölgesi için Autodock Tools ile Grid kutusu oluşturulmuştur. Grid kutusunun x, y, z değerleri sırasıyla 38, 32, 36 olarak; Grid kutusunun x, y, z merkezleri sırasıyla 7.466, 18.421, -9.774 olarak ayarlanmıştır. AutoDock Vina programı kullanılarak kenetleme gerçekleştirilmiştir. Reseptör protein ile 4 farklı ligand molekülünün moleküler kenetlemesi sonucunda elde edilen sonuç dosyaları AutoDock Tools'da incelenmiştir.

SONUÇ ve TARTIŞMALAR (RESULTS and DISCUSSIONS)

Farmakofor Modelleme (Pharmacophore Modelling)

Farmakofor analizinde yüksek skor sayısı ve yüksek özellik eşleşmesi (aromatiklik, hidrofobiklik, hidrojen bağı akseptörü, hidrojen bağı donörü, negatif iyonize olma) sayılarından yola çıkılarak 6 farklı hipotez seçilmiştir. Seçilen hipotezler ve özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir. En yüksek skora sahip hipotezler içerisinde 1. hipotez 6 molekül ile çakışmıştır. 2. Hipotez 8 molekül ile 3. Hipotez ise 10 molekül ile çakışmıştır.

Çizelge 1. Farmakofor modelleme sonucu elde edilen hipotezler ve özellikleri

Table 1. Hypotheses obtained as a result of pharmacophore modeling and their properties

Hipotez	Skor	Molekül Sayısı	Özellikler	Aromatik	Hidrofobik	H-donör	H-akseptör	Negatif
1	45.000	6	7	3	0	0	4	0
2	36.056	10	5	2	0	0	2	1
3	38.141	8	6	2	0	0	3	1
4	34.857	13	4	2	0	0	2	0
5	33.675	15	4	2	0	0	2	0
6	36.000	7	6	2	0	0	4	0

Hipotezler ve içerdikleri özellikler Şekil 1'de verilmiştir. Şekilde hidrojen bağı alıcısı özellik pembe rengi ile, negatif iyonize olma gri rengi ile, halkalı aromatik yapıya sahip olma özelliği mavi rengi ile ifade edilmektedir.

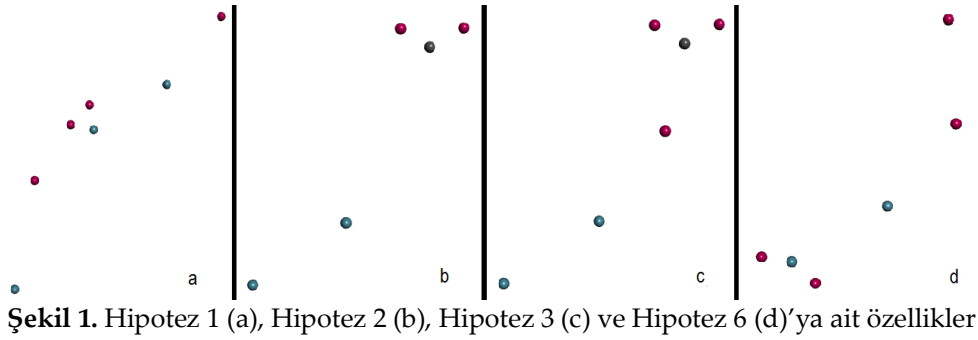


Figure 1. Features of Hypothesis 1 (a), Hypothesis 2 (b), Hypothesis 3 (c), and Hypothesis 6 (d)

Sanal Tarama (Virtual Screening)

Farmakofor modelleme sonucu elde edilen 6 farmakofor ZincPharmer veri tabanına yüklendiğinde hipotez 4 ve hipotez 5 ile örtüşen hiçbir moleküle rastlanmamıştır. Diğer 4 hipotez için eşleşen pek çok molekül arasından 20'şer molekül seçilerek kaydedilmiştir (Çizelge 2).

In silico ADME/Toksikoloji Analizi (In silico ADME/Toxicology Analysis)

4 hipotez ile çakışan 80 molekül için ADME/toksikoloji sonuçları Çizelge 3'te verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde Hipotez 2 ile çakışan Zinc veri tabanı kodları sırasıyla 12639489 ve 00146845 olan moleküller ile hipotez 6'da çakışan Zinc veri tabanı kodları sırasıyla 19847253 ve 19847241 olan moleküllerinin uygun ADME/toksikite şartlarını sağladığı belirlenmiştir. Bir molekülün ilaç özelliği kazanabilmesi için öncelikle Lipinski kullarına uyması gerekmektedir. Lipinski kurallarına göre; moleküler ağırlık 500 Da'dan küçük, hidrojen bağı akseptörü sayısı 10'dan küçük, hidrojen bağı donörü sayısı 5'ten küçük, MLogP değeri 4.15'ten küçük olmalıdır. Bu şartları ZINC12639489, ZINC00146845, ZINC19847253 ve ZINC19847241 moleküllerinin sağladığı belirlenmiştir. Çalıştığımız moleküller merkezi sinir sistemi hastalığı olan MS'e yönelik olduğundan bu moleküllerin kan-beyin bariyerini aşabilmesi gerekmektedir, 4 molekül (ZINC12639489 (24), ZINC00146845 (40), ZINC19847253 (62), ZINC19847241 (79)) de bu özelliği sağlamaktadır. TPSA değerinin 30'dan küçük olması beklenir. Bu değer ZINC12639489 molekülünde 54.37, ZINC00146845 molekülünde 75.96, ZINC19847253 ve ZINC19847241 moleküllerinde 62.12'dir. Consensus LogPo/w değeri lipofilik davranışı temsil eder ve değer 5'ten küçük olması beklenir. Consensus LogPo/w değeri ZINC12639489 için 3.35, ZINC00146845 için 1.86, ZINC19847253 için 1.65 ve ZINC19847241 için 1.61'dir, bekleneni karşılamaktadır. Biyoyararlanım skorunun 0.1'den yüksek olması gerekir, bu dört molekül de 0.55'ten yüksek biyoyararlanım skoruna sahiptir. Bu dört ilaç molekülünün de gastrointestinal absorpsiyonları (GI) yüksektir. ZINC12639489, ZINC19847253 ve ZINC19847241 P-glikoprotein substrat (P-gp) özelliğine sahiptir, proteinlere tutunabilmektedirler ve bu gastrointestinal sistemde absorpsiyonlarının düşmesine yol açmaktadır; ZINC00146845 P-gp özelliğine sahip değildir. Sitokrom P (CYP) enzimleri karaciğer fonksiyonlarını etkilemektedir, inhibe olmamaları istenir. Bu dört molekülden hiçbiri CYP2D6 enzimini inhibe etmemektedir.

Çizelge 2. ZincPharmer veri tabanı taraması sonucu elde edilen 80 molekül*Table 2. 80 molecules obtained as a result of ZincPharmer database search*

Farmakofor		RMSD	Moleküler Ağırlık	RBnds	Zinc No		RMSD	Moleküler ağırlık	RBnds	Zinc No
Hipotez 1	1	0,217	417	9	36693346	11	0,268	416	9	36693376
	2	0,217	431	10	36694044	12	0,415	367	11	22835402
	3	0,217	403	8	36693219	13	0,415	369	11	22835395
	4	0,268	387	7	36693370	14	0,251	403	8	36693225
	5	0,270	373	6	05240658	15	0,218	432	10	36693222
	6	0,271	401	8	36694045	16	0,251	417	9	36693842
	7	0,214	444	11	38746706	17	0,251	436	8	09813947
	8	0,251	415	9	38746745	18	0,270	387	7	36693940
	9	0,255	432	10	36693228	19	0,415	395	13	12898424
	10	0,268	401	8	36694046	20	0,270	401	8	09814150
Hipotez 2	21	0,225	348	8	02661424	31	0,287	283	8	35324248
	22	0,233	281	7	02378750	32	0,317	284	7	67740009
	23	0,247	391	11	02581761	33	0,299	303	6	00390492
	24	0,271	396	12	12639489	34	0,320	320	8	00060919
	25	0,291	367	9	04025769	35	0,381	320	9	49453302
	26	0,289	283	8	34595016	36	0,352	324	9	08378891
	27	0,292	283	8	34595015	37	0,251	391	8	04728963
	28	0,234	340	6	13467135	38	0,267	354	8	16481292
	29	0,235	334	7	00152541	39	0,285	294	6	37464811
	30	0,308	267	7	35323954	40	0,294	331	8	00146845
Hipotez 3	41	0,388	331	8	00146845	51	0,429	332	7	00205156
	42	0,387	350	7	12581920	52	0,429	346	8	00078986
	43	0,390	350	7	12632234	53	0,429	422	9	02255531
	44	0,391	356	7	16482016	54	0,430	373	10	17076623
	45	0,399	309	5	04663261	55	0,443	324	6	03115825
	46	0,417	390	8	20029604	56	0,459	393	8	05297708
	47	0,424	374	10	06189797	57	0,468	340	9	00313207
	48	0,427	360	9	04103652	58	0,468	312	7	04593173
	49	0,429	341	7	17071532	59	0,468	298	6	00482174
	50	0,429	355	8	12794884	60	0,469	340	9	04525765
Hipotez 6	61	0,173	275	6	45961059	71	0,239	341	8	71285848
	62	0,282	280	6	19847253	72	0,238	314	6	61721800
	63	0,204	291	7	45961095	73	0,239	330	7	71286870
	64	0,254	309	6	53502192	74	0,240	344	7	69529194
	65	0,153	375	6	21715994	75	0,243	314	6	71285827
	66	0,168	375	6	55308676	76	0,259	332	9	58245261
	67	0,199	346	11	58429218	77	0,260	343	7	72098338
	68	0,202	364	6	46793950	78	0,292	346	9	69537291
	69	0,211	406	7	19715383	79	0,301	260	6	19847241
	70	0,237	323	6	33082316	80	0,403	327	8	40508516

Çizelge 3. SwissADME veritabanından elde edilen ADME/Toksikoloji Sonuçları

Table 3. ADME/Toxicology Results from the SwissADME database

Bileşik	Lipinski	TPSA (Å²)	Log P _{ow}	Biyo yararlanım skoru	GI absorpsiyonu	Kan Beyin Bariyerini geçebilme	P-gp substrat özellik	CYP2D6 inhibitörü	Log K _p (cm/s)
1	Evet	125.57	1.50	0.55	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-6.48
2	Evet	114.80	2.37	0.55	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-7.86
3	Evet	114.80	2.50	0.55	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-6.86
4	Evet	116.15	2.18	0.55	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-7.01
5	Evet	125.38	0.75	0.55	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-8.28
6	Evet	116.15	1.65	0.55	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-7.27
7	Evet	127.27	1.38	0.55	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-8.13
8	Evet	124.03	1.63	0.55	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-7.87
9	Evet	127.27	1.38	0.55	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-8.13
10	Evet	124.03	1.63	0.55	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-7.87
11	Evet	124.03	1.95	0.55	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-7.71
12	Evet	114.80	2.21	0.55	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-7.02
13	Evet	118.04	1.96	0.55	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-7.28
14	Evet	124.03	1.87	0.55	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-7.71
15	Evet	114.80	2.21	0.55	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-7.07
16	Evet	124.03	2.28	0.55	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-7.54
17	Evet	114.80	2.45	0.55	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-6.86
18	Evet	114.80	2.45	0.55	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-6.86
19	Evet	114.14	2.58	0.55	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-6.86
20	Evet	114.80	2.72	0.55	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-6.78
21	Evet	135.15	0.55	0.56	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-8.77
22	Evet	110.85	2.04	0.56	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-7.15
23	Evet	124.37	-0.02	0.56	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-7.57
24	Evet	54.37	3.35	0.85	Yüksek	Evet	Hayır	Hayır	-5.70
25	Evet	54.37	3.70	0.85	Yüksek	Evet	Evet	Evet	-4.91
26	Evet	145.96	0.90	0.55	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-8.68
27	Evet	124.37	0.38	0.56	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-7.37
28	Evet	104.54	-0.22	0.56	Yüksek	Hayır	Hayır	Hayır	-9.80
29	Evet	104.54	-0.22	0.56	Yüksek	Hayır	Hayır	Hayır	-9.80
30	Evet	74.60	4.20	0.85	Düşük	Hayır	Evet	Evet	-4.28
31	Evet	92.14	3.20	0.56	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-6.14
32	Evet	90.44	2.10	0.56	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-7.23
33	Evet	84.86	2.34	0.56	Yüksek	Hayır	Evet	Evet	-7.05
34	Evet	57.53	3.72	0.85	Yüksek	Evet	Hayır	Evet	-4.67
35	Evet	57.53	3.72	0.85	Yüksek	Evet	Hayır	Evet	-4.67
36	Evet;(MLOGP>4.15)	37.30	4.66	0.85	Düşük	Evet	Hayır	Evet	-3.23
37	Evet	63.32	3.20	0.55	Yüksek	Evet	Evet	Evet	-6.47
38	Evet	107.45	0.44	0.56	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-7.86
39	Evet	102.68	1.17	0.55	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-8.88
40	Evet	75.96	1.86	0.56	Yüksek	Evet	Evet	Hayır	-7.56
41	Evet	124.79	1.72	0.56	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-6.98
42	Evet	110.52	1.06	0.56	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-7.64
43	Evet	124.79	1.39	0.56	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-7.14
44	Evet	75.63	3.07	0.56	Yüksek	Evet	Evet	Evet	-6.34
45	Evet	75.63	2.17	0.56	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-6.72
46	Evet	124.79	3.20	0.56	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-5.76
47	Evet	136.27	3.43	0.56	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-5.36
48	Evet	169.74	-0.19	0.55	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-8.65
49	Evet	124.79	1.93	0.56	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-7.15
50	Evet	75.63	3.06	0.56	Yüksek	Evet	Evet	Evet	-6.17

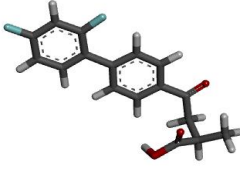
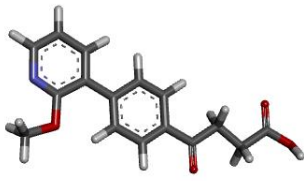
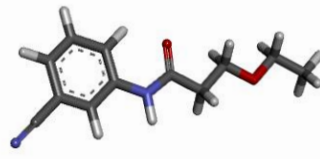
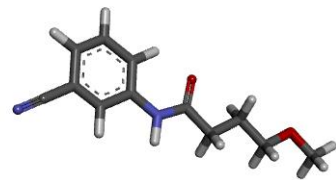
51	Evet	75.63	2.46	0.56	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-6.38
52	-	-	-	-	-	Hayır	-	Hayır	-
53	Evet	124.79	2.03	0.56	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-7.15
54	Evet	91.12	2.57	0.55	Yüksek	Hayır	Evet	Evet	-7.38
55	Evet	69.64	1.46	0.85	Yüksek	Hayır	Evet	Evet	-8.36
56	Evet	116.42	2.00	0.55	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-7.29
57	Evet	136.27	2.47	0.56	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-7.37
58	Evet	141.58	2.04	0.56	Düşük	Hayır	Evet	Hayır	-6.79
59	Evet	132.55	0.21	0.55	Yüksek	Hayır	Hayır	Hayır	-10.03
60	Evet	69.64	1.46	0.55	Yüksek	Evet	Evet	Evet	-8.50
61	Evet	99.00	0.97	0.55	Yüksek	Hayır	Hayır	Hayır	-7.03
62	Evet	62.12	1.65	0.55	Yüksek	Evet	Hayır	Hayır	-6.67
63	Evet	108.23	0.60	0.55	Yüksek	Hayır	Hayır	Hayır	-7.41
64	Evet	115.22	0.90	0.55	Yüksek	Hayır	Hayır	Hayır	-7.38
65	Evet	106.94	3.12	0.55	Yüksek	Hayır	Hayır	Hayır	-6.28
66	Evet	106.94	3.10	0.55	Yüksek	Hayır	Hayır	Hayır	-6.56
67	Evet	102.24	1.64	0.55	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-7.19
68	Evet	101.80	2.28	0.55	Yüksek	Hayır	Hayır	Hayır	-6.75
69	Evet	102.24	2.19	0.55	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-7.45
70	Evet	81.93	2.25	0.55	Yüksek	Hayır	Hayır	Hayır	-6.62
71	Evet	107.97	2.37	0.56	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-6.65
72	Evet	112.83	1.07	0.56	Yüksek	Hayır	Hayır	Hayır	-7.32
73	Evet	119.23	0.99	0.56	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-7.73
74	Evet	102.24	0.95	0.55	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-8.18
75	Evet	110.00	1.35	0.56	Yüksek	Hayır	Hayır	Hayır	-7.22
76	Evet	104.96	1.79	0.55	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-7.12
77	Evet	90.52	2.25	0.55	Yüksek	Hayır	Hayır	Hayır	-6.80
78	Evet	111.03	1.79	0.55	Yüksek	Hayır	Evet	Hayır	-7.06
79	Evet	62.12	1.61	0.55	Yüksek	Evet	Hayır	Hayır	-6.68
80	Evet	71.33	1.07	0.55	Yüksek	Hayır	Hayır	Hayır	-7.92

Moleküler Kenetleme (Molecular Docking)

ADME/ Toksikoloji sonucuna göre seçilen 4 molekül (Çizelge 4) ile reseptörün bağlanma afinitesi değerleri Çizelge 5'te verilmiştir.

Bütün ligandlar için RMSD değerleri ve bağlanma afiniteleri incelenerek Çizelge 5'de verilen modlar için bağlanma afinitelerinin incelenmesine karar verilmiştir. ZINC00390492 bileşiğinin ilk bağlanma modu -8.6 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. ZINC67740009, ZINC19847253, ZINC19847241 moleküllerinin en yüksek skorları ise sırasıyla -7.6, -6.3, -6.8 kcal/mol olarak belirlenmiştir. Bağlanma afiniteleri incelendiğinde özellikle ZINC00390492 bileşiğinin sfingosin 1-fosfat reseptörünün orijinal antagonistten (-8.4 kcal/mol) yüksek bir skor verdiği görülmektedir.

Çizelge 4. Moleküler Kenetleme için seçilmiş moleküllere ait özellikler*Table 4. Properties of selected molecules for Molecular Docking*

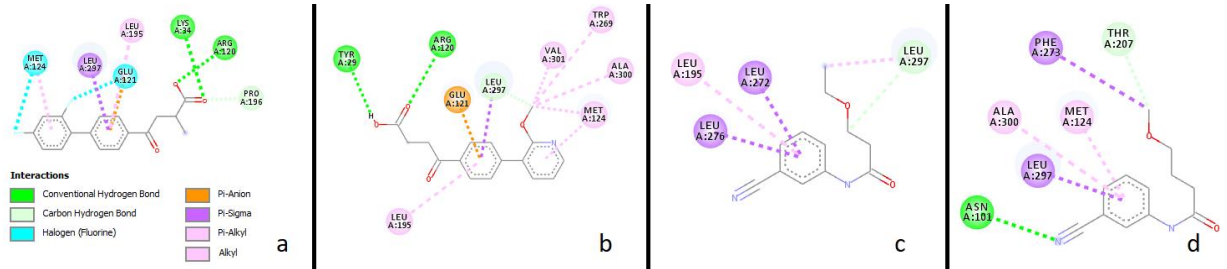
Bileşik Adı	IUPAC adlandırılması	3 Boyutlu (3D) yapı
ZINC00390492	3-[(2S)-1-[1-[4-(difluoromethoxy)phenyl]-2,5-dimethylpyrrol-3-yl]-1-oxopropan-2-yl]sulfanylpropanoic acid	
ZINC67740009	4-[4-(2-methoxypyridin-3-yl)phenyl]-4-oxobutanoic acid	
ZINC19847253	N-(3-cyanophenyl)-3-ethoxypropanamide	
ZINC19847241	N-(3-cyanophenyl)-4-methoxybutanamide	

Çizelge 5'te bağlanma skorları verilen ligandların bağlanma profilleri Şekil 2'de verilmiştir. Discovery Studio Visualizer programında ZINC00390492 molekülünün reseptör ile etkileşimleri incelendiğinde; ligandın Lys34 ve Arg120 aminoasit rezidüleriyle konvansiyonel hidrojen bağı etkileşimi, Leu297 ile pi-sigma etkileşimi, Leu195 ile pi-anyon etkileşimi, Met124 ve Glu121 ile halojen etkileşimi, Pro196 ile karbon hidrojen bağı etkileşimi yaptığı görülmektedir (Şekil 2-a). ZINC67740009 molekülü incelendiğinde ise Tyr29 ve Arg120 rezidüleriyle konvansiyonel hidrojen bağı, Leu297 ile karbon hidrojen bağı, Glu121 ile pi-anyon etkileşimi, Met124, Trp269, Ala300 ve Val301 ile pi-sigma etkileşimi, Leu195 ile pi-alkil etkileşimi yaptığı görülmektedir (Şekil 2-b). ZINC19847253 molekülünün ise Leu297 ile karbon hidrojen bağı, Leu195 ile pi-alkil etkileşimi, Leu272 ve Leu276 ile pi-sigma etkileşimi yaptığı görülmektedir (Şekil 2-c). Son olarak ZINC19847241 molekülü ise Thr207 ile karbon hidrojen bağı, Asn101 ile konvansiyonel hidrojen bağı, Met124 ve Ala300 ile pi-alkil etkileşimi, Phe273 ve Leu297 ile pi-sigma etkileşimi yapmaktadır (Şekil 2-d).

Çizelge 5. Bileşiklerin moleküler kenetlenme özellikleri

Table 5. Molecular docking properties of compounds)

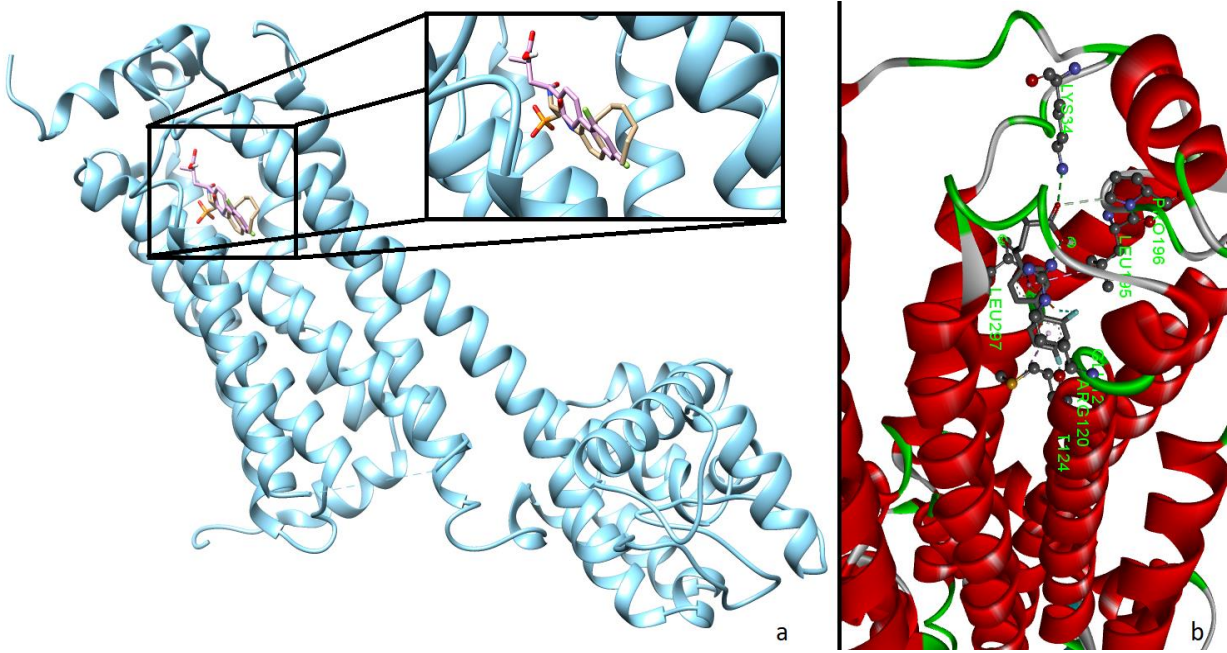
Bileşik	Bağlanma Modu	Bağlanma Afinitesi (kcal/mol)	En iyi moddan uzaklık (Å)	
			RMSD l.b.	RMSD l.b.
ZINC00390492	1	-8.6	0.000	0.000
	8	-7.6	1.598	2.219
	12	-7.1	0.942	1.440
ZINC67740009	1	-7.6	0.000	0.000
	3	-6.9	3.736	8.231
	4	-6.9	1.607	2.225
ZINC19847253	1	-6.3	0.000	0.000
	3	-6.3	3.388	4.842
	6	-6.2	1.820	2.904
ZINC19847241	1	-6.8	0.000	0.000
	5	-6.4	2.963	6.766
	6	-6.2	3.046	5.224
İnhibitör (ML5)	1	-8.4	0.000	0.000
	2	-8.2	2.203	2.657
	5	-7.3	2.777	4.994



Şekil 2. ZINC veri tabanından alınan moleküllerin bağlanma profilleri

Figure 2. Binding profiles of molecules from the ZINC database

Kristal yapıdaki antagonist ile en yüksek bağlanma afinitesi sonucuna sahip ZINC00390492 bileşiğinin reseptör yapısı içerisindeki konumları da incelenmiş, Şekil 3'te verilmiştir. Buna göre ZINC00390492 molekülünün antagonist ile aynı bölge içerisinde olduğu (Şekil 3-a) ve literatürde verilen bağlanma paketi ile uyumlu bir bağlanma profili verdiği (Şekil 3-b) ortaya konmuştur.



Şekil 3. Bağlanma profilinin 3 boyutlu gösterimi a) Reseptör içerisinde ML5 (açık kahve), ZINC00390492 (Pembe). b) ZINC00390492 molekülünün reseptör içerisindeki bağlanma profilinin detaylı gösterimi
Figure 3. 3D representation of the binding profile a) ML5 (light brown), ZINC00390492 (Pink) in the receptor. b) Detailed display of the binding profile of the ZINC00390492 molecule in the receptor

S1P1 ve ML056 adlı ligand ile yapılan bir doking çalışmasında (Hanson ve diğ., 2012) reseptör ile ligandın afinite değeri 8.3 kcal/mol ve 11.8 kcal/mol olarak belirlenmiştir. Bizim çalışmamızda bu değer 8.6 kcal/mol olarak bulunmuştur. ML056'nın S1P1 reseptörüyle etkileşimlerine bakıldığında; ligandın Arg120, Ser105, Tyr29 ve Lys34 aminoasit rezidüleriyle hidrojen bağı yaptığı görülmektedir. Bizim çalışmamızda ZINC00390492 molekülü Lys34 ve Arg120 rezidüleriyle, ZINC67740009 molekülü Tyr29 ve Arg120 rezidüleriyle hidrojen bağı yapmaktadır. Burada benzer sonuçlar elde ettiğimizi söyleyebiliriz. ML056 ile S1P1 etkileşimlerinde ligand ile Trp269 arasında disülfid bağı olduğu gösterilmiştir. Bizim çalışmamızda kullandığımız hiçbir ligand molekülün disülfid bağı yapmadığı belirlenmiştir. ML056'nın, reseptörün Thr207, Leu195, Leu272, Leu276, Met124, Glu121 rezidüleriyle Van der Waals etkileşimleri yaptığı belirtilmektedir. Çalışmamızda kullandığımız ZINC00390492 molekülünün Leu195, Leu297, Met124, Glu121 ile; ZINC67740009 molekülünün Glu121, Met124, Trp269, Ala300, Val301, Leu195 ile; ZINC19847253 molekülünün Leu297, Leu195, Leu272, Leu276 ile; ZINC19847241 molekülünün Thr207, Met124, Leu297 ve Phe273 rezidüleriyle etkileşimleri yaptığı belirlenmiştir. Burada Thr207, Leu195, Leu272, Leu276, Met124, Glu121 rezidülerinin hem bizim ligandlarımızla hem de ML056 ligandıyla ortak olarak etkileşime girdiği ve çalışmaların benzerlik gösterdiği söylenebilir.

Sonuç olarak ZINC12639489 (24), ZINC00146845 (40), ZINC19847253 (62), ZINC19847241 (79) bileşiklerinin yeni sfingosin-1-fosfat reseptör modülatörü olabileceği tespit edilmiştir. Moleküllerinin etkinliğinin belirlenmesi için *in vitro* ve *in vivo* çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)



- Brandstadter, R., Katz Sand, I., 2017, "The use of natalizumab for multiple sclerosis", *Neuropsychiatr. Dis. Treat.*, Cilt 13, ss. 1691–1702. doi:10.2147/NDT.S114636.
- Brinkmann, V., 2007, "Sphingosine 1-phosphate receptors in health and disease: mechanistic insights from gene deletion studies and reverse pharmacology", *Pharmacol. Ther.*, Cilt 115, ss. 84–105.
- Calabresi, P. A., Radue, E. W., Goodin, D., et al., 2014, "Safety and efficacy of fingolimod in patients with relapsing-remitting multiple sclerosis (FREEDOMS II): a double-blind, randomised, placebo-controlled, phase 3 trial", *Lancet Neurol.*, Cilt 13, Sayı 6, ss. 545–56.

- Chen, X., Liu, M., Gilson, M. K., 2001, "BindingDB: A Web-Accessible Molecular Recognition Database", *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, Cilt 4, Sayı 8, ss. 719–25.
- Daina, A., Olivier, M., Vincent, Z., 2017, "SwissADME: A Free Web Tool to Evaluate Pharmacokinetics, Drug-Likeness and Medicinal Chemistry Friendliness of Small Molecules", *Scientific Reports*, Cilt 7, ss. 1–13.
- Dassault Systèmes. 2019. "Discovery Studio Visualizer."
- Dror, O., Schneidman-Duhovny, D., Inbar, Y., Nussinov, R., Wolfson, H. J., 2009, "Novel Approach for Efficient Pharmacophore-Based Virtual Screening: Method and Applications." *Journal of Chemical Information and Modeling*, Cilt 49, Sayı 10, ss. 2333–43.
- Friese, M. A., Schattling, B., Fugger, L., 2014, "Mechanisms of neurodegeneration and axonal dysfunction in multiple sclerosis", *Nature Reviews Neurology*, Nature Publishing Group.
- Hanson, M. A., Roth, C. B., Jo, E., Griffith, M. T., Scott, F. L., Reinhart, G., et al., 2012, "Crystal structure of a lipid G protein-coupled receptor", *Science*, Cilt 335, Sayı 6070, ss. 851–855.
- Hauser, S. L., Bar-Or, A., Comi, G., Giovannoni, G., Hartung, H.-P.; Hemmer, B., Lublin, F., Montalban, X., Rammohan, K. W., Selmaj, K., Traboulsee, A., Wolinsky, J. S., Arnold, D. L., Klingelschmitt, G., Masterman, D., Fontoura, P., Belachew, S., Chin, P., Mairon, N., Garren, H. & Kappos, L., 2017, "Ocrelizumab versus Interferon Beta-1a in Relapsing Multiple Sclerosis", *New England Journal of Medicine*, Cilt 376, Sayı 3, ss. 221-234.
- Hauser, S. L., Cree, B. A. C., 2020, "Treatment of Multiple Sclerosis: A Review", *American Journal of Medicine*. Elsevier Inc.
- Kappos, L., Bar-Or, A., Cree, B. A. C., et al., 2018, "Siponimod versus placebo in secondary progressive multiple sclerosis (EXPAND): a double-blind, randomised, phase 3 study", *Lancet*, Cilt 391, Sayı 10127, ss. 1263–73.
- Koes, D. R., and Camacho, C. J., 2012, "ZINCPharmer: Pharmacophore Search of the ZINC Database." *Nucleic Acids Research*, Cilt 40, ss. 409–14.
- Lee, M. J., Van Brockly, J. R., Thangada, S., Liu, C. H., Hand, A. R., Menzeleev, R., et al., 1998, "Sphingosine-1-phosphate as a ligand for the G protein-coupled receptor EDG-1", *Science*, Cilt 279, ss. 1552–1555.
- Marciniak, A., Camp, S.M., Garcia, J.G.N., Polt, R., 2020, "In silico Docking Studies of Fingolimod and S1P1 Agonists", *Front. Pharmacol.*, Cilt 11, Sayı 247.
- Massacesi, L., Genain, C.P., Lee-Parritz D., Letvin N.L., Canfield D., Hauser S.L., 1995, "Active and passively induced experimental autoimmune encephalomyelitis in common marmosets: a new model for multiple sclerosis", *Ann. Neurol.*, Cilt 37, Sayı 4, ss. 519–30.
- Matthews, P. M., 2019, "Chronic inflammation in multiple sclerosis — seeing what was always there." *Nat. Rev. Neurol.*, Cilt 15, ss. 582–593. doi:10.1038/s41582-019-0240-y.
- Morris, G. M., Ruth, H., Lindstrom, W., Sanner, M. F., Belew, R. K., Goodsell, D. S., and Olson, A. J., 2009, "AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated Docking with Selective Receptor Flexibility." *Journal of Computational Chemistry*, Cilt 30, Sayı 16, ss. 2785–91.
- Moser, T., Akgün, K., Proschmann, U., Sellner, J., and Ziemssen, T., 2020, "The role of TH17 cells in multiple sclerosis: Therapeutic implications." *Autoimmun. Rev.*, Cilt 19, ss. 102647. doi:https://doi.org/10.1016/j.autrev.2020.102647.
- Murphy, M. P., 2009, "How mitochondria produce reactive oxygen species", *Biochemical Journal*.
- Rudick, R.A., Stuart, W.H., Calabresi, P.A., et al., 2006, "Natalizumab plus interferon beta-1a for relapsing multiple sclerosis", *N. Engl. J. Med.*, Cilt 354, Sayı 9, ss. 911–23.
- Toman, R. E., Spiegel, S., 2002, "Lysophospholipid receptors in the nervous system", *Neurochem. Res.*, Cilt 27, ss. 619–627.
- Trott, O., Olson, A., 2010, "AutoDock Vina: Improving the Speed and Accuracy of Docking with a New Scoring Function, Efficient Optimization, and Multithreading", *Journal of Computational Chemistry*, Cilt 31, Sayı 2, ss. 455–61.

Wan, E. C. K., 2020, "Cellular and Molecular Mechanisms in the Pathogenesis of Multiple Sclerosis", *Cells*, Cilt 9, Sayı 10, 2223.



KÜRESEL ISINMAYA BAĞLI SICAKLIK ARTIŞININ EVAPOTRANSPIRASYON (PET) ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN 1960-2016 PERİYODU BOYUNCA KARS İLİ İÇİN İNCELENMESİ

¹Emre TOPÇU , ²Şerife Pınar GÜVEL 

¹Kafkas Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Kars, TÜRKİYE
²DSİ 6. Bölge Müdürlüğü, Bilgi Teknolojileri Şube Müdürlüğü, Coğrafi Bilgi Sistemleri Birimi, Adana, TÜRKİYE

¹emre.topcu@kafkas.edu.tr, ²spinar.guvel@dsi.gov.tr

(Geliş/Received: 13.07.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 12.01.2022)

ÖZ: İklim değişikliği tüm yerkürede hissedilmektedir. Hidrolojik çevrimi oluşturan parametrelerin şiddeti öngörülemez şekilde değişmektedir. Potansiyel Evapotranspirasyon (PET), hidrolojik çevrimin tahmin edilmesi en zor parametrelerinden birisidir. Günümüzde sıcaklık artışları ile birlikte dengesi bozulmaktadır. Bu çalışmada Türkiye'nin kuzeydoğusunda bulunan Kars İli'nde 1960 ve 2016 hidrolojik yılları arasındaki aylık ortalama sıcaklık değerleri kullanılarak iklim değişikliğinin PET değerleri üzerindeki etkisi incelenmeye çalışılmıştır. PET hesaplama yöntemi olarak Thornthwaite metodu tercih edilmiştir. Kars İli sınırları içerisinde yer alan toplam 8 gözlemsel noktanın verileri kullanılmıştır. Mann-Kendall trend analizi ve Sen'in eğim metodu yöntemleri kullanılarak PET değerlerindeki trend tespit edilmiştir. Kars İli'nde PET değerlerinin alansal ve zamansal değişimini sergileyebilmek için haritalandırma tekniği kullanılmıştır. Sonuçlara göre yıllık ortalama PET değerleri istatistiksel olarak önemli derecede tüm gözlemsel noktalarda artmıştır. Bölgede yıllık ortalama en yüksek PET değeri Kağızman istasyonunda iken yıllık ortalama en düşük PET değeri Arpaçay istasyonundadır. Yıllık PET değerlerinde en yüksek artış 5.47 mm/onyıl ile Akyaka istasyonunda tespit edilirken en az artış 4.50 mm/onyıl ile Sarıkamış istasyonundadır.

Anahtar Kelimeler: Hidroloji, İklim değişikliği, Kars, Potansiyel evapotranspirasyon, Thornthwaite

Investigation of the Effect of Temperature Increase Due to Global Warming on Potential Evapotranspiration (PET) for Kars Province during the 1960-2016 Period

ABSTRACT: Climate change is being felt all over the world. The intensity of the parameters that make up the hydrological cycle changes unpredictably. Potential Evapotranspiration (PET) is one of the most difficult parameters of the hydrological cycle to predict. Today, its balance is deteriorating with temperature increases. In this study, the effect of climate change on PET values has been investigated by using monthly average temperature values between 1960-1961 and 2015-2016 hydrological years in the province of Kars, located in the Northeast of Turkey. Thornthwaite method was preferred as PET calculation method. Data of total 8 observational points within the borders of Kars Province were used. By using the Mann-Kendall trend analysis and Sen's slope method, the trend in PET values was determined. Mapping technique has been used in order to display the spatial and temporal variation of PET values in Kars Province. According to the results, the annual average PET values increased statistically significantly at all observational points. While the highest annual average PET value in the region is at Kağızman station, the lowest annual average PET value is at Arpaçay station. The highest increase in annual PET values was detected at Akyaka station with 5.47 mm/decade, while the lowest increase was in Sarıkamış station with 4.50 mm/decade.

Keywords: Hydrology, Climate change, Kars, Potential evapotranspiration, Thornthwaite

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Su kıtlığı dünya çapında hızla büyüyen bir problemdir (Kummu ve diğ., 2016). Su eksikliği, bitkilerin ve canlıların yaşamı için yarı kurak bölgelerde kendini daha çok hissettirmektedir. Buharlaşma (evaporasyon), suyun su buharına dönüşmesidir (USGS, 2021). Buharlaşma, göl yüzeyleri, deniz yüzeyleri, toprak, yeşil bitki örtüsü ve kar örtüsü gibi birçok yüzeyden oluşabilir. Bitkinin yapraklarındaki içerdiği suyun, atmosfere buharlaşmasına terleme (transpirasyon) denilir (USGS, 2021).

Buharlaşma ve terleme hadiseleri birlikte oluşur ve bu iki hidrolojik durumu bir diğerinden ayırma söz konusu değildir. Toprak yüzeylerinden su kaybı çoğunlukla buharlaşma ile gerçekleşir. İklim faktörleri, bitki özellikleri, çevresel faktörler evapotranspirasyonu (ET) doğrudan etkiler. ET'yi etkileyen ana iklim faktörleri hava sıcaklığı, nem, güneş radyasyonu ve rüzgardır. Bitki boyu, ışınların yansıtma oranı, toprağı kaplama oranındaki farklılıklar ve köklenme, ET seviyelerinin değişmesine neden olur (USGS, 2021). Toprak tuzluluğu, sert toprak tabakaları, yetersiz gübreleme, haşere kontrolü, zayıf toprak işleme gibi faktörler bitki büyümesini ve dolayısıyla evapotranspirasyonu etkiler. ET, sulama sistemlerinin tasarımı, işletimi ve yönetimi için gerekli olan önemli bir parametredir. ET'nin doğru tahmini, sulama planlaması ve su kaynakları planlaması ve yönetimi için, özellikle de su kaynaklarının yetersizliği nedeniyle kurak ve yarı kurak bölgelerde esastır (Fooladmand, 2011). Hidrolojik çevrim parametrelerinden belirlenmesi en zor olan ET, bitki örtüsü bulunan bir alandan kaybolan toplam su miktarı olarak tanımlanmaktadır (Bağçacı ve Şarlak, 2019).

Potansiyel evapotranspirasyon (PET) yeterli su kaynağı bulunan bir ortamda oluşabilecek buharlaşma miktarı olarak tanımlanmaktadır. Kurak ve yarı kurak bölgelerde PET eğilimlerinin iyi analiz edilmesi, su kaynaklarının en uygun şekilde yönetilmesi açısından hayati önem taşımaktadır. 5. Hükümetler arası İklim Değişikliği Paneli (IPCC) raporuna göre, sera gazı emisyonlarının artışına bağlı olarak tetiklenen küresel ısınma eğilimi devam edecektir (IPCC, 2014). Gıda üretimi, doğal ekosistem ve tatlı su temini üzerinde etkileri olan iklim değişikliği, insanlığın karşı karşıya olduğu küresel bir çevre sorunu olarak kabul edilmektedir. İklim değişikliğinin tarım, hidroloji ve ekosistem gibi farklı unsurlar üzerinde ciddi etkileri olduğu düşünülmektedir (Dinpashoh ve diğ., 2019).

PET, havzalardaki önemli miktardaki su kaybını temsil eden önemli bir hidrolojik değişken olarak yaygın bir şekilde kabul edilmektedir. PET, yeraltı suyu geri beslenmesi, akış oluşumu ve zemin suyu hareketi gibi bazı önemli hidrolojik süreçlerle yakından ilgilidir (Liu ve diğ., 2018). Su kaynaklarının sınırlı olduğu bölgelerde kurak koşullar, iklim değişikliği yüzünden artan PET, sulama suyu ihtiyacı ve içme suyu tüketimi sebebiyle daha etkili olacaktır. Ayrıca küresel su döngüsünü meydana getiren faktörlerin iklim değişikliği sebebiyle daha şiddetli olmaları beklenmektedir (Duhan ve diğ., 2021). Küresel iklim değişikliğinin, sera etkisi nedeniyle meydana getirdiği sıcaklıklardaki artış, okyanus, nehir ve göl yüzeylerinde oluşan buharlaşma oranını da arttırmaktadır (Bacanlı ve Tanrıku, 2017). PET, fiziksel (buharlaşma tavaları), deneysel ve uydu kaynaklı metotlar yardımı ile değerlendirilmektedir. PET tahmininde deneysel yaklaşımlar genellikle 3 kısımda yapılmaktadır. Bunlar sırasıyla; sıcaklığa dayalı (Thorntwaite, 1948; Blaney ve Criddle, 1950; Hargreaves ve Samani, 1985), radyasyona dayalı (Priestley ve Taylor, 1972) ve bütünsel (Penman, 1948) olanlardır.

Bu çalışmada Türkiye'nin en soğuk ve en yüksek yerleşim yerlerinden biri olan Kars İli'nde iklim değişikliğine bağlı olarak değişmesi muhtemel olan, sıcaklığa dayalı Thorntwaite yöntemi ile elde edilen, PET değerlerinin analiz edilmesi amaçlanmıştır. Son yıllarda bölgede artan sıcaklıklar ve kuraklık olayları bu çalışmanın yapılmasında etkili olmuştur. Mann-Kendall trend analizi kullanılarak PET trendi hakkında bir yargıya varılmaya çalışılmıştır. Literatürde, soğuk iklimi nedeniyle PET değerlerine pek bakılmayan bu bölgenin PET değerleri incelenmiştir.

MATERYAL ve METOT (MATERIAL AND METHOD)

Bu çalışmada meteorolojik parametre olarak 1960-2016 hidrolojik yılları arasındaki aylık ortalama sıcaklık (°C) verileri kullanılmıştır. Veriler Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nden elde edilmiştir.

Kars İli İklimsel Özellikleri (Climatic Characteristics of Kars Province)

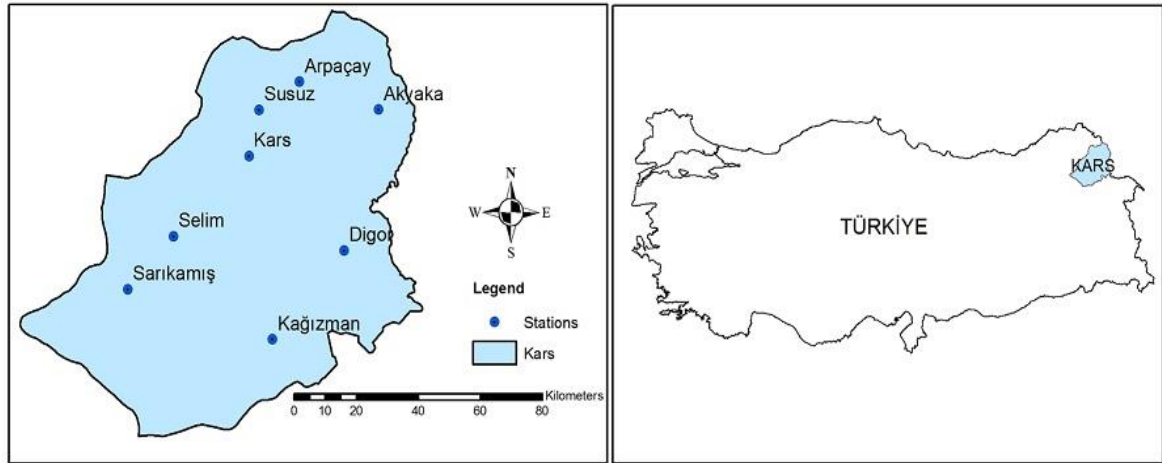
Kars ilinde karasal iklim egemen olup, kış ayları kurak, yaz ayları ise yağışlı geçer, kış aylarında sıcaklıkların -39°C 'ye kadar indiği görülmektedir. Kars ilindeki önemli akarsular, Aras Irmağı, Arpaçay ve Kars Çayı'dır. Kars İli topraklarının yaklaşık olarak yarısı plato özelliği göstermektedir. Karla kaplı gün sayısının ortalama olarak 120'den fazla gerçekleşmesi ve meydana gelen don olayları, ilin iklim özellikleri arasında yer almaktadır (Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, 2020). Çalışma alanının iklimi gereği tarımsal faaliyetler yaz aylarında gerçekleştirilebilmektedir. Kars İli, merkez ilçesiyle beraber 8 ilçeden oluşmaktadır. İstasyon koordinatları ve bu koordinatların coğrafi karakteristikleri Tablo 1'de verilmektedir.

Kars İli Türkiye'nin Doğu Anadolu Bölgesi'nin kuzeydoğusunda yer almaktadır. Kars İli'nin konumu Şekil 1'de gösterilmektedir. Çalışma alanı geneli yıllık ortalama sıcaklık dağılımları ise Şekil 2'de görülmektedir.

Çizelge 1. İstasyonların coğrafi karakteristikleri

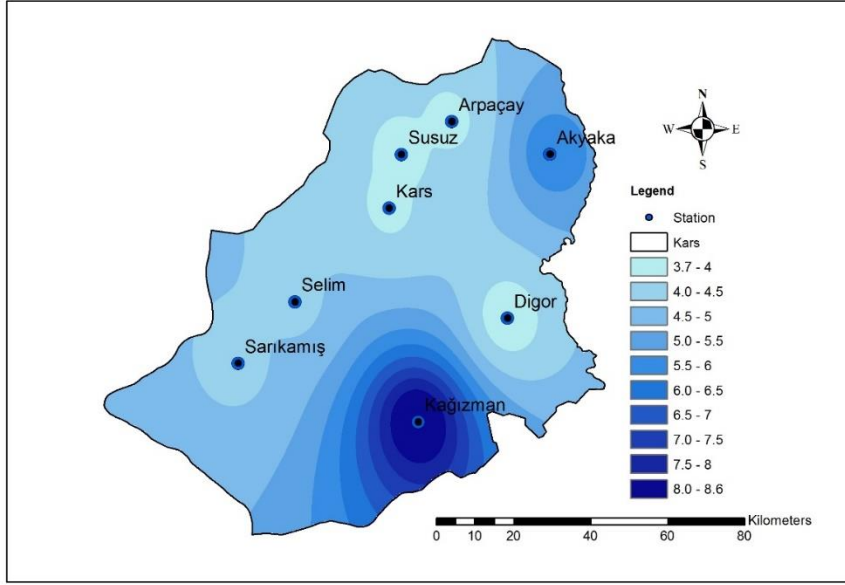
Table 1. Geographical characteristics of stations

İstasyon	No	Rakım (m)	Enlem(K)	Boylam(D)
Akyaka	18373	1495	40.7419	43.6167
Arpaçay	17656	1688	40.8431	43.3278
Digor	18374	1640	40.3717	43.4311
Kağızman	18198	1349	40.1533	43.1261
Kars	17097	1777	40.6042	43.1073
Sarıkamış	17692	2102	40.3329	42.5983
Selim	18197	1860	40.4625	42.7908
Susuz	18375	1730	40.7794	43.1625



Şekil 1. Kars İli lokasyon haritası

Figure 1. The location map of Kars Province



Şekil 2. Kars İli sıcaklık (°C) haritası

Figure 2. Temperature (°C) map of Kars province

THORNTWAITE YÖNTEMİ (Thornthwaite Method)

Bu çalışmada Kars İli için PET hesaplama yöntemi olarak, sıcaklığa dayalı Thornthwaite yöntemi kullanılmıştır. Thornthwaite yöntemi, PET hesabında sadece aylık ortalama sıcaklık parametresine ihtiyaç duyan bir yöntemdir. Bu yöntem PET'in sıcaklığın 0 °C ve daha düşük sıcaklıklarda meydana gelmediğini varsayar. Analiz bölgesinde kış mevsiminde aylık ortalama hava sıcaklığı 0 °C ve altında seyrettiğinden bu aylardaki PET değerleri 0 olarak alınmıştır. Hesap adımları Denklem 1, Denklem 2, Denklem 3 ve Denklem 4'te verilmektedir.

$$PET = 16 \left[\frac{10t}{J} \right]^a \quad (1)$$

$$J = \sum_{j=1}^{12} j \quad (2)$$

$$j = \left[\frac{t}{5} \right]^{1.514} \quad (3)$$

$$a = 0.016J + 0.5 \quad (4)$$

Bu denklemlerde;

PET: Potansiyel evapotranspirasyon,

J: Isı İndeksi,

j: Aylık sıcaklık katsayısı (°C),

α : Katsayı,

t: Aylık ortalama sıcaklık (°C)

Elde edilen PET değerleri daha sonra K enlem düzeltme katsayısı ile çarpılarak düzeltilmiş PET değerleri elde edilir. K enlem düzeltme katsayısı enleme göre değişmektedir (Al-Sudani, 2019). K değerleri Tablo 2'de görülmektedir.

Çizelge 2. K enlem düzeltme katsayısı değerleri (Thornthwaite, 1948)*Table 2. K latitude correction coefficient values (Thornthwaite, 1948)*

ENLEM	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık
60° K	0.54	0.67	0.97	1.19	1.33	1.56	1.55	1.33	1.07	0.84	0.58	0.48
50° K	0.71	0.84	0.98	1.14	1.28	1.36	1.33	1.21	1.06	0.9	0.76	0.68
40° K	0.8	0.89	0.99	1.1	1.2	1.25	1.23	1.15	1.04	0.93	0.83	0.78
30° K	0.87	0.93	1	1.7	1.14	1.17	1.16	1.11	1.03	0.96	0.89	0.85
20° K	0.92	0.96	1	1.05	1.09	1.11	1.1	1.07	1.02	0.98	0.93	0.91
10° K	0.97	0.98	1	1.03	1.05	1.06	1.05	1.04	1.02	0.99	0.97	0.96
00° K	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
10° G	1.05	1.04	1.02	0.99	0.97	0.96	0.97	0.98	1	1.03	1.05	1.06
20° G	1.1	1.07	1.02	0.98	0.93	0.91	0.92	0.96	1	1.05	1.09	1.11
30° G	1.16	1.11	1.03	0.94	0.89	0.85	0.87	0.93	1	1.07	1.14	1.17
40° G	1.23	1.15	1.04	0.93	0.83	0.78	0.8	0.98	0.99	1.1	1.2	1.25
50° G	1.33	1.19	1.05	0.98	0.75	0.68	0.7	0.82	0.97	1.13	1.27	1.36

MANN-KENDALL TREND ANALİZİ VE SEN'İN EĞİM METODU (Mann-Kendall Trend Analysis and Sen's Slope Method)

Çalışmada kullanılan diğer yöntemler ise Mann-Kendall trend (gidiş) analizi ve Sen'in eğim metodudur. Mann-Kendall testi, sıfır hipotez olan H_0 'a karşı, zaman serisinde gelişigüzel kümelenmiş xi değerlerinin artan ya da azalan monotonik trendi olan H_1 'i sınamak için yapılır. Veriler zaman içerisinde sıralı olarak düzenlenir. Her gözlem değeri kendinden sonra gelmekte olan gözlem değeri ile mukayese edilir. Kıyaslamalar sonucunda Denklem 6'daki işaret fonksiyonunun değerleri bulunur ve S istatistiğinin değeri hesaplanır. Mann-Kendall (S) test istatistiği Denklem 5'teki gibi hesaplanır. Kendall'ın tau istatistiği olarak da adlandırılan bu test, hidro-meteorolojik zaman serilerinin trendlerinin tespit edilmesinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir (Büyükyıldız ve Berktaş, 2004).

$$S = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{j=k+1}^n \text{sgn}(x_j - x_k) \quad (5)$$

$$\text{sgn}(x_j - x_k) = \begin{cases} +1 & \text{eğer } x_j - x_k > 0 \\ 0 & \text{eğer } x_j - x_k = 0 \\ -1 & \text{eğer } x_j - x_k < 0 \end{cases} \quad (6)$$

x_j ve x_k , j ve k yıllarında yer alan yıllık değerlerdir ($j > k$), n: veri sayısı

$n > 10$ durumu varsa, S, ortalama ve varyans ile hemen hemen normal dağılır. Bu aşamada Z testi kullanılır. Denklem 7'deki gibi hesap edilir.

$$\text{VAR}(S) = \frac{1}{18} [n(n-1)(2n+5) - \sum_{p=1}^q t_p(t_p-1)(2t_p+5)] \quad (7)$$

(7) nolu denklemde q bağlı grupların sayısını, t_p ise p. gruptaki veri değerlerinin miktarıdır. Z Test istatistiği, S ve VAR(S) yardımıyla Denklem (8) ile elde edilir.

$$Z = \begin{cases} \frac{S-1}{\sqrt{\text{VAR}(S)}} & \text{eğer } S > 0 \\ 0 & \text{eğer } S = 0 \\ \frac{S+1}{\sqrt{\text{VAR}(S)}} & \text{eğer } S < 0 \end{cases} \quad (8)$$

İstatistiksel olarak önemli seviyede bir trendin varlığı Z değerinin değerlendirilmesi ile elde edilir. Z'nin pozitif (negatif) değeri artan (azalan) trend olduğuna işaretler. Z istatistiği normal dağılım göstermektedir.

Bu araştırmada muhtemel olan gidişin (trendin) gerçek eğimini tahmin etmek için Sen'in parametrik olmayan metodundan (Sen, 1968) faydalanılmıştır. Veri hatalarından ve eksik verilerden etkilenmeyen bir yöntemdir. Sen'in metodu trendin lineer olduğu varsayıldığı durumlarda kullanılabilir.

Lineer yapı $f(t)$, $f(t) = Qt + B$ olarak yazılabilir. Q eğimi gösterir, B ise sabit değerdir. Q eğimini elde etmek için bütün veri kısımlarının eğimi hesaplanır (Denklem 9).

$$Q_i = \frac{x_j - x_k}{j - k} \quad (9)$$

$i=1, 2, \dots, N$, $j > k$

N tane Q_i değeri bulunur. ($N=n(n-1)/2$, n: zaman periyodlarının sayısıdır (veri miktarı)). Bulunan değer küçükten büyüğe doğru sıralanır. N tane Q_i değerlerinin medyanı Sen'in eğim tahmin edicisidir ve N değerinin tek veya çift olmasına göre Denklem 10'daki gibi bulunur.

$$Q_{\text{medyan}} = \begin{cases} Q_{(N+1)/2} & (1) \\ \frac{1}{2}(Q_{\frac{N}{2}} + Q_{\frac{N+2}{2}}) & (2) \end{cases} \quad (10)$$

N değeri tek ise (1), çift ise (2) nolu denklemden faydalanılır. Hesaplamalar ve işlemler (Salmi ve diğ., 2002) tarafından oluşturulan MAKESENS adı verilen excel makrosu ile yapılmıştır. Bu çalışmada $\alpha=0.10$ anlamlılık düzeyinde trend analizi gerçekleştirilmiştir.

Ters Mesafe Ağırlıklı İnterpolasyon Yöntemi (Inverse Distance Weighting (IDW))

Çalışma alanında PET değerlerinin alansal ve zamansal olarak değişiminin görülebilmesi için Coğrafi Bilgi Sistemi (CBS) yardımıyla görselleştirme yapılması tercih edilmiştir. Coğrafi Bilgi Sistemi tekniği son yıllarda, su yapılarının planlama aşamalarında ve havza modellemeleri gibi veri serilerinin yorumlandığı çok yönlü bilimsel çalışmalarda kullanılmaktadır (Güvel ve Yurtal, 2020).

PET değerlerinin alansal ve zamansal değişimini incelemek için, haritalandırmada en çok kullanılan Ters Mesafe Ağırlıklı İnterpolasyon Yöntemi (Inverse Distance Weighting (IDW)) kullanılmıştır. Bu yöntem birbirine yakın olan noktaların uzak olan noktalara göre daha çok benzediğini kabul eder. Ölçümü bulunmayan bir noktanın parametresini, o noktanın çevresindeki, ölçümü bulunan noktaları kullanarak tahmin etmeye çalışır. Ayrıca, ölçülen her noktanın yerel etkisinin mesafe ile azaldığını kabul eder. Noktaların ağırlıklı ortalamasına göre yüzeyel bir interpolasyon üretir. Bu çalışmada da olduğu gibi meteorolojik etmenlerin temsil edilmesinde kullanılır. Bu yöntemin kullanılabilmesi için yeterince noktaya sahip olunmalıdır. IDW, çeşitli bilimsel araştırmalarda, parametrelere ait konumsal ve zamansal değişimlerin araştırılmasında kullanılmıştır (Topçu, 2018).

IDW hesaplayıcısı için önemli olan p (power) parametresidir. Noktanın yakınındaki noktaların sayısı da sonucun doğruluğuna etki eder. IDW hesaplayıcısı Denklem 11'deki gibi bulunur.

$$Z_p = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{Z_i}{d_i^p}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{d_i^p}} \quad (11)$$

Burada p (power) gözlem değerlerinin her birinin atanmış ağırlığını belirleyen üstür. d gözlem noktası ile tahmin noktası arasındaki mesafe, n toplam nokta sayısını gösterir. Bu çalışmada haritalandırmada ArcGIS paket programı (ESRI, 2012) kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA (Findings and Discussion)

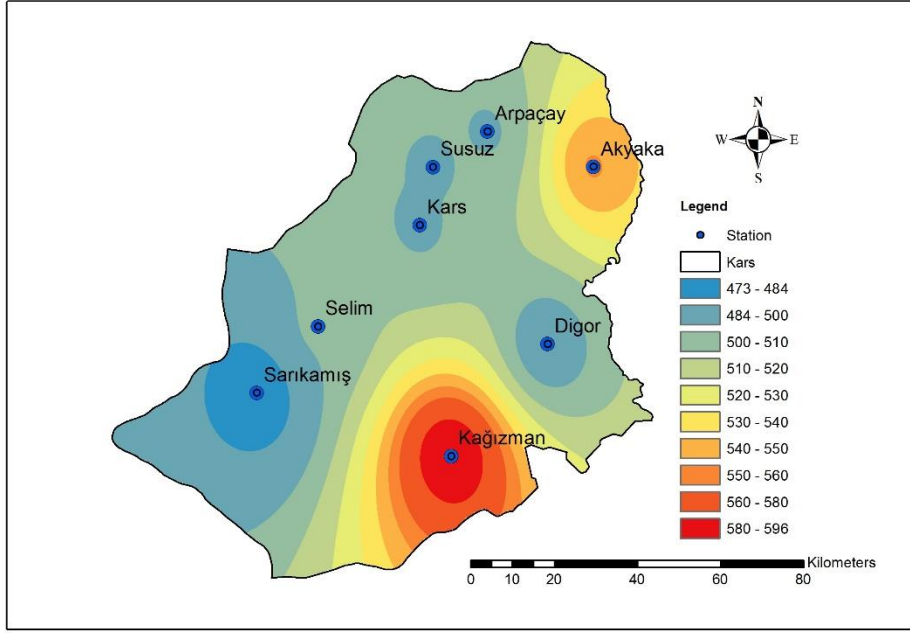
Bu çalışmada sıcaklık veri serileri hidrolojik yıl esas alınarak düzenlenmiştir. Hidrolojik yıl (su yılı) 1 Ekim'de başlayıp 30 Eylül'de bitmektedir. Çalışmada kullanılan zaman serileri 1960 ve 2016 hidrolojik yılları arasında hazırlanmıştır.

Çalışmada ilk olarak Thornthwaite metodu kullanılarak belirtilen her noktanın PET değerleri hesap edilmiştir. Şekil 3'te Kars İli genelindeki yıllık ortalama PET dağılım haritası görülmektedir.

Hidrolojik yıl ekseninde grafikler oluşturulmuştur. Her bir istasyon için elde edilmiş grafikler Şekil 4'de gösterilmiştir. Grafiklere bakılarak hangi hidrolojik yılda hangi PET değerinin gözlemlendiği elde edilebilir. Şekil 4'e göre bütün gözlemsel noktalarda en yüksek PET değerlerinin, özellikle 2008-2009 hidrolojik yılından sonra görüldüğü göze çarpmaktadır. Deniz seviyesinden yüksekliğinin diğer istasyonlara nazaran daha düşük olması nedeniyle daha ılıman iklime sahip olan Kağızman istasyonunda PET değerleri en yüksek çıkmıştır. Şekil 4'e göre 1960-2016 hidrolojik yılları arasında, Akyaka, Arpaçay, Digor, Kağızman, Kars, Sarıkamış, Selim ve Susuz istasyonlarının maksimum PET değerleri sırasıyla 585.2 mm, 525.3 mm, 516.7 mm, 639.4 mm, 524.8 mm, 501.8 mm, 528.4 mm, 525.2 mm'dir. En düşük PET değerleri ise sırasıyla 516.8 mm, 470 mm, 460.8 mm, 560.9 mm, 469.5 mm, 447.8 mm, 472.9 mm, 469.9 mm'dir. Sonuçlara göre gözlemlenen yıllık en yüksek PET en düşük rakımlı istasyon olan Kağızman'da iken (560.9 mm), en düşük PET değeri Arpaçay (470 mm) istasyonundadır. Kars İli'nin konumu ve deniz seviyesinden yüksekliği itibarıyla kış aylarında, özellikle Aralık, Ocak ve Şubat aylarında aylık ortalama hava sıcaklığı 0 °C ve altında olduğundan dolayı PET değerleri "0" olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan aylık ortalama PET değerleri Tablo 3'te görülmektedir. Tablo 3'e göre aylık olarak en yüksek PET değeri Temmuz ayında 128.4 mm ile Kağızman istasyonundadır. Aylık en düşük PET değeri ise Mart ayında Arpaçay, Kars, Selim ve Susuz'da 0.2 mm, Nisan ayında ise Sarıkamışta 0.2 mm'dir. Kars İl genelinde en yüksek PET değerleri sıcaklığın en yüksek olduğu Temmuz ayında görülmüştür. Çalışma alanında aylık PET değerlerinin alansal değişiminin daha iyi görülebilmesi için haritalandırma tekniği kullanılmıştır. Şekil 5'te aylık PET değerlerinin haritaları yer almaktadır.

Akyaka, Arpaçay, Digor, Kağızman, Kars, Selim ve Susuz 2009-2010, Sarıkamış 2012-2013 hidrolojik yıllarında maksimum PET değerlerine ulaşmışlardır. Bu sonucun böyle olmasında bölgede belirtilen hidrolojik yıllarda meydana gelen yüksek sıcaklıklar neden olmuştur.

Bu çalışmada sıcaklık ve PET değerleri arasındaki matematiksel ilişkiyi belirleyebilmek için SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) paket programında bütün istasyonlar lineer olmayan regresyon analizine (nonlinear regression analysis) tabi tutulmuşlardır, Aralık, Ocak ve Şubat aylarındaki tüm istasyonların PET değerleri "0" olduğundan dolayı bu aylar regresyon analizinden çıkarılmıştır. Sonuçta her istasyonun PET ve sıcaklık değerleri arasında katsayıları ve değerleri değişen tek bir denklem elde edilmiştir. Sonuç denklemleri Tablo 4'de verilmektedir. Bu matematiksel ilişki sayesinde istenilen ayın ortalama sıcaklığı formülde girilerek PET değerleri elde edilebilir. Bu sonuçlara göre en yüksek R^2 değeri Akyaka istasyonunda, en düşük R^2 değeri ise Sarıkamış istasyonunda elde edilmiştir. Arpaçay ve Susuz istasyonlarında ise R^2 değeri eşit çıkmıştır. PET değerleri ve regresyon analizi sonuçları arasındaki grafiksel ilişki Şekil 6'da görülmektedir.



Şekil 3. Kars İli yıllık ortalama PET (mm) haritası

Figure 3. Average mean PET (mm) map of Kars Province

Çizelge 3. İstasyonların aylık PET değerleri

Table 3. Monthly PET values of stations

	Ekim	Kasım	Aralık	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül
Akyaka	38.1	6.3	0.0	0.0	0.0	1.5	34.4	67.7	93.6	120.7	113.3	75.3
Arpaçay	34.8	2.3	0.0	0.0	0.0	0.2	28.1	61.9	86.0	110.5	104.8	70.1
Digor	33.8	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0	24.3	59.2	85.0	111.2	105.5	69.9
Kağızman	48.4	11.4	0.4	0.0	0.0	4.8	42.4	65.3	92.3	128.4	121.9	81.5
Kars	34.9	2.4	0.0	0.0	0.0	0.2	28.1	61.8	85.9	110.4	104.7	70.1
Sarıkamış	65.3	31.2	3.7	0.0	0.0	0.0	0.2	29.2	61.1	87.0	103.3	92.5
Selim	36.0	3.8	0.0	0.0	0.0	0.2	25.9	60.8	86.0	111.2	106.0	71.1
Susuz	34.8	2.3	0.0	0.0	0.0	0.2	28.1	61.9	86.0	110.5	104.7	70.1

Çizelge 4. Sıcaklık ve PET ilişkisini açıklayan matematiksel ifadeler

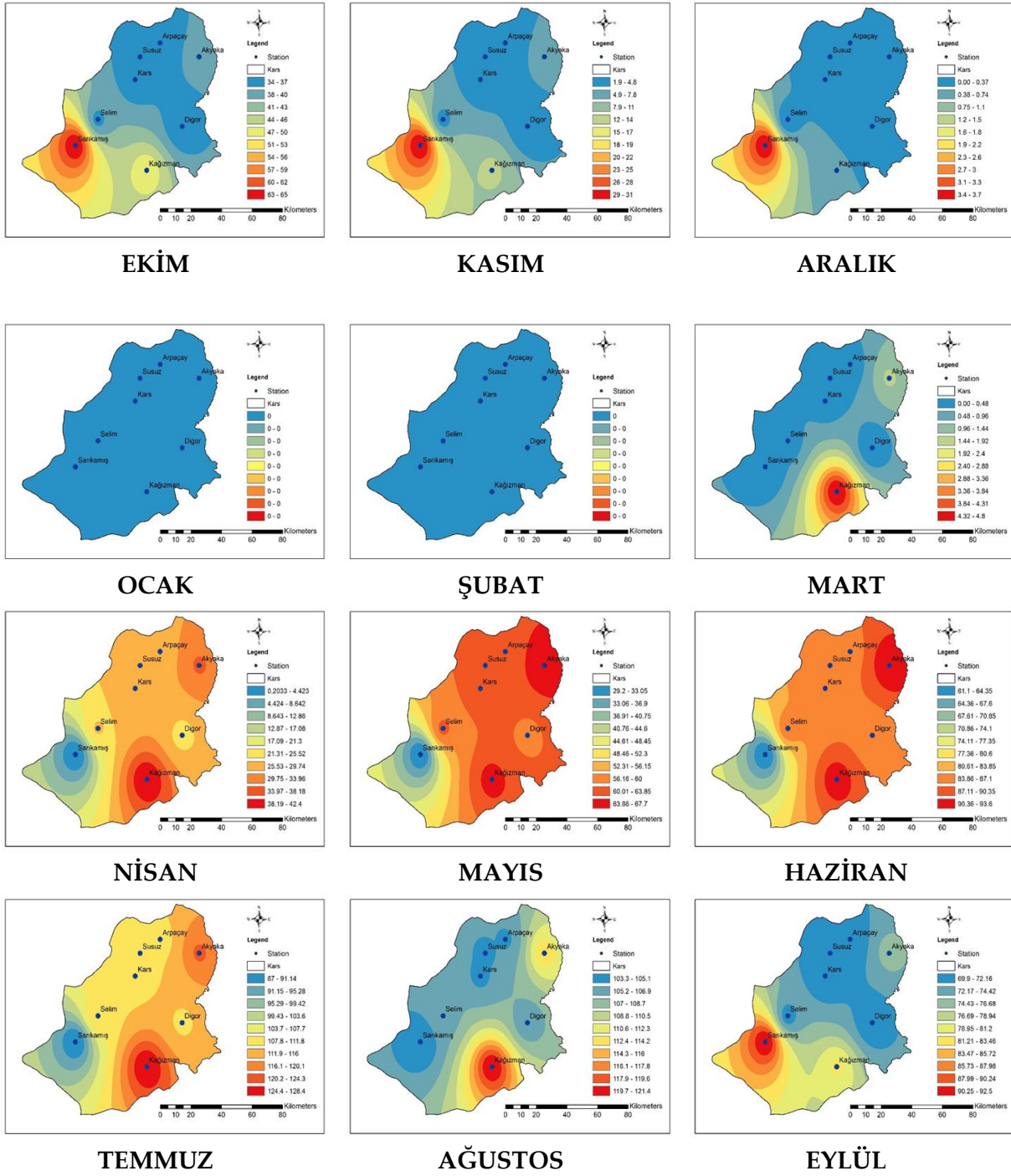
Table 4. Mathematical expressions of the relationship between temperature and PET

İSTASYON	DENKLEM	% R ²
Akyaka	$3.827 * T^{1.157} - 0.035$	97.6
Arpaçay	$5.765 * T^{1.003} + 0.430$	96.7
Digor	$5.916 * T^{1.023} + 0.775$	97.0
Kağızman	$2.600 * T^{1.270} + 0.202$	97.5
Kars	$5.768 * T^{1.032} + 0.438$	96.8
Sarıkamış	$7.989 * T^{0.892} - 2.126$	92.9
Selim	$5.634 * T^{1.038} + 0.352$	97.1
Susuz	$5.765 * T^{1.033} + 0.432$	96.7

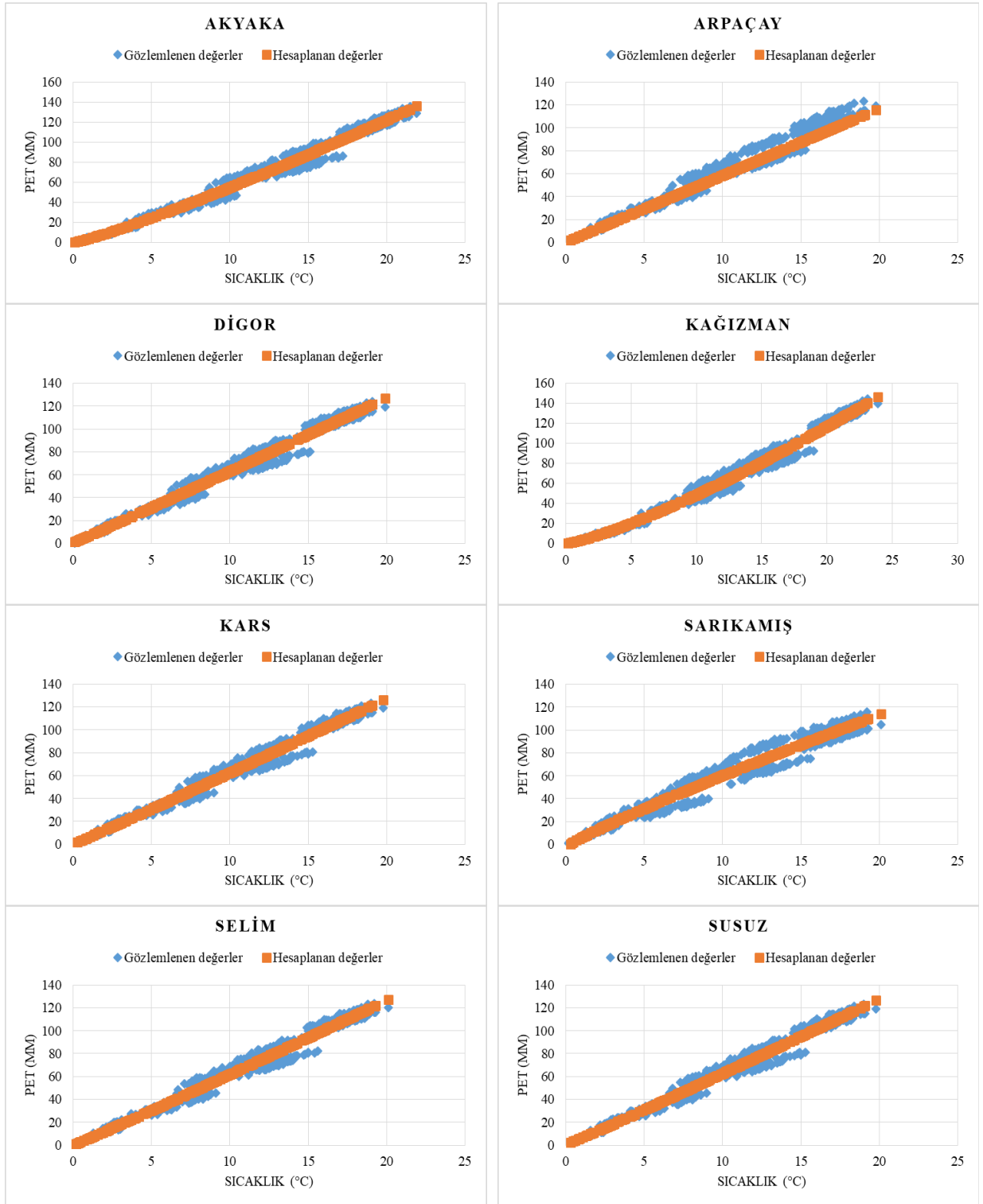


Şekil 4. İstasyonların hidrolojik yıllara göre PET değerlerinin değişimleri

Figure 4. Changes in PET values of stations according to hydrological years



Şekil 5. Kars İli aylık PET haritaları
 Figure 5. Monthly PET maps of Kars Province



Şekil 6. PET değerleri ve regresyon analizi sonuçları arasındaki grafiksel ilişki

Figure 6. Relation between PET values and regression analysis results

Tablo 5'te Kars İli istasyonlarının Mann-Kendall trend analizi sonuçları yer almaktadır. Tablo 5'te yer alan renk göstergesine göre elde edilen sonuçlar yorumlanabilir. Sonuçlara göre Kağızman istasyonunda Mart ayında istatistiksel anlamda önemli artış tespit edilmiştir. Diğer istasyonlara bakılacak olunursa, Sarıkamış istasyonu hariç geriye kalan istasyonlarda Haziran ve Ağustos aylarında istatistiksel anlamda önemli seviyede artış yakalanmıştır. Eylül ayında ise sadece Sarıkamış istasyonunda artış görülmektedir.

Ekim ve Temmuz aylarında ise tüm istasyonlarda istatistiksel anlamda önemli olmayan artış görülmektedir.

Mayıs ayında ise Sarıkamış istasyonu hariç istatistiksel anlamda önemli olmayan azalış tespit edilmiştir. Aralık ayında Sarıkamış istasyonunda önemsiz azalış görülürken, diğer istasyonların PET değerleri "0" olduğu için trend analizi gerçekleştirilememiştir. Ocak ve Şubat aylarında ise hiçbir istasyonda trend analizi yapılamamıştır. Mart ayında ise sadece Kağızman istasyonunda trend analizi gerçekleştirilebilmiştir. Yıllık PET değerlerinde istisnasız bütün istasyonlarda artış tespit edilmiştir. Tablo 6'da ise Sen'in eğim metodu sonuçları görülmektedir. Mart ayında Kağızman istasyonunda 0.39 mm/on yıl artış görülmüştür. Eylül ayında sadece Sarıkamış istasyonunda 1.47 mm/onyıl artış yaşanmıştır. Yıllık eğim sonuçlarına bakılırsa çalışma alanı genelinde ortalama 4.85 mm/onyıl gibi bir artış görülmüştür.

Çizelge 5. Mann-Kendall analizi test Z değerleri

Table 5. Mann-Kendall analysis test Z values

	AYLAR												YILLIK
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
AKYAKA	1.42	-0.63					0.73	-0.49	2.07	1.39	3.26	1.60	3.58
ARPAÇAY	1.46						0.84	-0.63	1.84	1.15	3.40	1.62	3.54
DİĞOR	1.43						0.90	-0.52	1.76	1.10	3.37	1.45	3.33
KAĞIZMAN	1.43	-0.88				1.91	0.90	-0.52	1.76	1.10	3.37	1.45	3.33
KARS	1.46						0.84	-0.63	1.84	1.15	3.40	1.62	3.54
SARIKAMIŞ	1.42	1.35	-0.47					0.90	-0.35	1.56	1.01	3.36	3.30
SELİM	1.32	-0.42					1.00	-0.36	1.69	1.31	3.37	1.46	3.40
SUSUZ	1.46						0.84	-0.63	1.84	1.15	3.40	1.62	3.54
	Önemsiz artış												
	Önemsiz azalış												
	Önemli artış												
	PET=(0)												

Çizelge 6. İstasyonların Sen'in eğim metodu sonuçları

Table 6. Sen's slope method results of stations

	AYLAR												YILLIK
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
AKYAKA	0.082	-0.029	×	×	×	×	0.055	-0.031	0.120	0.081	0.188	0.078	0.547
ARPAÇAY	0.079	×	×	×	×	×	0.054	-0.033	0.095	0.056	0.165	0.069	0.490
DİĞOR	0.083	×	×	×	×	×	0.073	-0.032	0.090	0.058	0.167	0.060	0.465
KAĞIZMAN	0.083	-0.035	×	×	×	0.039	0.073	-0.032	0.090	0.058	0.167	0.060	0.464
KARS	0.079	×	×	×	×	×	0.054	-0.033	0.095	0.056	0.165	0.069	0.489
SARIKAMIŞ	0.055	0.063	0.000	×	×	×	×	0.074	-0.023	0.078	0.046	0.147	0.450
SELİM	0.077	0.000	×	×	×	×	0.064	-0.023	0.089	0.063	0.165	0.061	0.485
SUSUZ	0.079	×	×	×	×	×	0.054	-0.033	0.095	0.056	0.165	0.069	0.489

Bu çalışmada kullanılan yöntemler ulusal ve uluslararası pek çok çalışmada da kullanılmıştır. Arslan, (2017) çalışmasında, Niğde İli'nde 1950 ve 2015 yılları arasında PET değerlerini hesaplamıştır. Trend analizi için ise Mann-Kendall Mertebeye Korelasyon (MKMK) testini kullanmıştır. Sonuçlara göre elde edilen trend değerleri istatistiksel olarak anlamlı değildir. Yine de bir artış trendi yakalanmıştır. Bacanlı ve Tanrikulu, (2017) çalışmalarında Ege bölgesinde bulunan 25 gözlem istasyonunun aylık buharlaşma verilerini kullanarak Mann-Kendall trend analizi gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak Kuşadası, Bornova, Gediz ve Bolvadin istasyonunda artan eğilim tespit etmişlerdir. Dinpashoh ve diğ., 2019 yılında

yayınladıkları çalışmada, batı ve kuzeybatı İran'da bulunan 36 istasyonun PET değerlerinin trendini Mann-Kendall trend analizi ile test etmişlerdir. Trendin eğim çizgisini ise Sen'in eğim yöntemiyle belirlemişlerdir. Sonuç olarak batı ve kuzeybatı İran'ın pek çok istasyonunda PET değerlerinde artan sonuçlar elde edilmiştir. Al-Sudani, (2019) çalışmasında Irak'ta bulunan 32 istasyonun Thornthwaite yöntemi ile elde edilmiş PET değerlerini analiz etmiştir. PET değerleri ve ortalama sıcaklık arasındaki matematiksel ilişkiyi yakalamaya çalışmıştır. Topçu (2019), çalışmasında Doğu Anadolu Bölgesi'nde yer alan 13 ilin PET değerlerini Hamon metodu ile elde etmiştir. Thornthwaite tipi aylık su bilançosu analizi gerçekleştirmiştir; sonuç olarak su açığı en fazla olan il Malatya iken en az su açığına sahip olan il Bitlis olarak bulunmuştur. Kars İli'nin Thornthwaite tipi aylık su bilançosuna göre en yüksek PET değerlerinin Temmuz ayında görüldüğünü tespit etmiştir.

SONUÇ ve TARTIŞMALAR (RESULTS and DISCUSSIONS)

Küresel iklim değişikliği, bir bölgeyi hangi iklim tipine sahip olursa olsun etkilemektedir. Kurak ya da sulak alan olsun fark etmez, dengesi bozulan hidrolojik çevrimin parametreleri sebebiyle, dünyanın her bölgesinde iklim değişikliğinin etkileri hissedilmektedir. Türkiye yarı ılıman iklim kuşağındadır. Bölgelerin deniz seviyesinden yüksekliği, dağların uzanış yönü ve enlem etkisi gibi sebeplerle çok farklı iklim tipleri görülmektedir. Kars İli de hem enlem etkisi hem de rakımı dolayısıyla Türkiye'nin en soğuk bölümünde yer almaktadır. Bölgede çok şiddetli karasal iklim hâkimdir. Ancak küresel ısınma bu bölgeyi de etkilemektedir.

Bu çalışma Kars İli genelinde küresel ısınmanın izlerini sürmek amacıyla yapılmıştır. 8 farklı gözlem noktasının aylık sıcaklık ortalamaları kullanılmıştır. 1960 ve 2016 yılları arasındaki 56 hidrolojik yılın sıcaklık verileri Thornthwaite yöntemi yardımıyla PET değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Mann-Kendall trend analizi gerçekleştirilmiştir. Hidrolojik çalışmalarda yaygın olarak kullanılan Mann-Kendall yöntemi, PET değerlerinin artma eğiliminde mi yoksa azalma eğiliminde mi olduğunun tespitinde kullanılmıştır. Sen'in yöntemi ise on yıllık süreçte PET değerlerinin değişimini incelemek üzere kullanılmıştır.

- Sonuçlara göre yıllık PET değerlerinde en yüksek artış 5.47 mm/onyıl ile Akyaka istasyonunda iken en az artış 4.50 mm/onyıl ile Sarıkamış istasyonundadır.
- Yıllık en yüksek PET değeri Kağızman İlçesi'nde görülürken (560.9 mm), en düşük PET değeri Arpaçay (470 mm) İlçesi'nde tespit edilmiştir.
- Aylık en yüksek PET değeri Temmuz ayında 128.4 mm ile Kağızman İlçesi'nde görülürken, aylık en düşük PET değeri Mart ayında, Kars merkez ve Arpaçay, Selim ve Susuz İlçeleri'nde 0.2 mm, Sarıkamış İlçesi'nde ise 0.2 mm ile Nisan ayında tespit edilmiştir. PET'in deniz seviyesinden yüksekliğe göre değiştiği söylenebilir. Rakımı daha düşük olan ilçelerde PET değeri daha yüksek çıkmıştır.
- Sıcaklık ve PET değerleri arasındaki matematiksel ilişki elde edilmiştir. Bu sayede elde bulunan sıcaklık değerine karşılık gelen PET değeri formül yardımıyla kolaylıkla hesaplanabilecektir.
- Sıcaklık ve PET ilişkisini açıklayan matematiksel ifadeler incelendiğinde en yüksek R^2 Akyaka İlçesi'nde iken en düşük Sarıkamış İlçesi'ndedir.
- Elde edilen PET değerlerinin alansal yorumunu kolaylaştıracak görsel haritalandırmalar yapılmıştır.

Literatürde daha önce Kars İli ve ilçeleri için Thornthwaite PET hesaplama yöntemi esas alınarak iklim değişikliği çalışması yapılmamıştır. Çünkü bölge sıcaklıklarının kış aylarında 0°C ve altında olması nedeniyle bazı deneysel formüller kullanılamamaktadır.

Küresel sıcaklıktaki artış ve bölgeye olan yansımaları son yıllarda kendini iyice hissettirmektedir. Bu çalışma ile, PET değerleri göz önüne alınarak iklim değişikliğinin sonuçları irdelenmiştir.

Hidrolojik çevrimin en önemli parametrelerinden olan PET, iklim değişikliğinin bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. Çalışmadan elde edilen veriler ışığında özellikle 2008-2009 hidrolojik yılından sonra, artan sıcaklıklara bağlı olarak PET değerleri yükselmiştir. Mann-Kendall ve Sen'in eğim metodu başarılı bir şekilde PET değerlerindeki artışı yakalamıştır. Çalışma periyodunun son yıllarındaki PET değerlerinin

artışı göze çarpmaktadır. Bu artış, aylık ortalama sıcaklıkların yükselmesinden kaynaklanmaktadır. Yapılan bu çalışma bölgede küresel ısınmanın etkisini ortaya koymuştur. Kars İli için gelecek yıllarda su kaynakları yönetim faaliyetlerinde problem yaşanmaması için su kaynaklarının optimum düzeyde kullanılması gerekmektedir. Bu çalışmanın değişen iklim koşulları için, su yönetimi çalışmalarına fikir vermesi beklenmektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Al-Sudani, Z. I. H., 2019, "Temperature – potential evapotranspiration relationship in Iraq using thornthwaite method", *Journal of University of Babylon for Engineering Sciences*, Cilt 27, Sayı 1.
- Arslan, O., 2017, "Niğde ili'ndeki potansiyel evapotranspirasyon tahminlerinin trend analizi", *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Cilt 6, Sayı 2, ss. 602-608.
- Bacanlı, G. Ü., Tanrikulu, A., 2017, "Ege bölgesinde buharlaşma verilerinin trend analizi", *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Cilt 17, Sayı 035403, ss. 980-987.
- Bağçacı, Ç. S., Şarлак, N., 2019, "Karaman ili potansiyel evapotranspirasyon tahmini", *Toprak Su Dergisi*, Özel Sayı: (1-8), 2019.
- Blaney, H. F., Criddle, W. D., 1950, "Determining water requirements in irrigated areas from climatological and irrigation data", Soil Conservation Service Technical Paper 96, Soil Conservation Service. US Department of Agriculture, Washington.
- Büyükyıldız, M., Berktaş, A., 2004, "Parametrik olmayan testler kullanılarak Sakarya Havzası yağışlarının trend analizi", *S.Ü. Müh.-Mim. Fak. Derg.*, Cilt 19, Sayı 2.
- Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, 2020, Kars İli 2019 Yılı Çevre Durum Raporu, Kars.
- Dinpashoh, Y. Jahanbakhsh-Asl, S. Rasouli, A. A. Foroughi, M., Singh, P. V., 2019, "Impact of climate change on potential evapotranspiration (case study: west and NW of Iran)", *Theoretical and Applied Climatology*, Cilt 136, ss. 185–201.
- Duhan, D. Singh D., Arya S., 2021, "Effect of projected climate change on potential evapotranspiration in the semiarid region of central India", *Journal of Water and Climate Change*, In press, doi: 10.2166/wcc.2020.168.
- Environmental Systems Research Institute (ESRI), 2012, A computer software to visualize, explores, query and analyze data spatially, ArcView GIS version 10.1. USA.
- Fooladmand, R. H., 2011, "Evaluation of Blaney-Criddle equation for estimating evapotranspiration in south of Iran", *African Journal of Agricultural Research*, Cilt 6, Sayı 13, ss. 3103-3109.
- Güvel, Ş. P., Yurtal, R., 2020, "Seyhan Baraj rezervuarında katı madde birikimi etkisinin incelenmesi", *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 35, Sayı 2, ss. 1015 – 1026.
- Hargreaves, G. L., Samani, Z. A., 1985, "Reference crop evapotranspiration from temperature", *Applied Engineering in Agriculture*, Cilt 1, Sayı 2, ss. 96–99.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2014, Climate change 2014: impacts, adaptation, and vulnerability. Cambridge.
- Kummu, M., Guillaume, J. H. A., Moel, H. De., Eisner, S., Flörke, M., Porkka, M., Siebert, S., Veldkamp, T. I. E., Ward, P. J., 2016. "The world's road to water scarcity: shortage and stress in the 20th century and pathways towards sustainability", *Scientific Reports*, Cilt 6, 38495.
- Liu, Q. Yan, C. Ju, H., Garré S., 2018, "Impact of climate change on potential evapotranspiration under a historical and future climate scenario in the Huang-Huai-Hai Plain, China", *Theor Appl Climatol*, Cilt 132, ss. 387–401.
- Penman, H., L., 1948, "Natural evaporation from open water, bare soil and grass", *Proceedings of the Royal Society of London Series A – Mathematical and Physical Sciences*, Cilt 193, Sayı 1032, ss. 120–145.
- Priestley, C. H. B., Taylor, R. J., 1972, "On the assessment of surface heat flux and evaporation using large-scale parameters.", *Monthly Weather Review*, Cilt 100, ss. 81–82.
- Salmi, T. Maata, A. Antilla, P. Ruoho-Airola, T., Amnell, T., 2002, "Detecting trends of annual values of atmospheric pollutants by the Mann–Kendall test and Sen's slope estimates – the Excel template application Makesens", *Finnish Meteorological Institute*, Helsinki, Finland, 35 pp.

- Sen, P. K., 1968, "Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau", *Journal of the American Statistical Association*, Cilt 63, ss. 1379–1389.
- Thornthwaite, C. W., 1948, "An approach toward a rational classification of climate", *Geographical Review*, Cilt 38, ss. 55–94.
- Topçu, E., 2018, *Doğu Akdeniz, Seyhan, Ceyhan ve Asi Havzalarında Farklı Yöntemler Kullanılarak Kuraklık Analizi.*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye.
- Topçu, E., 2019, "Doğu Anadolu Bölgesi'nde Thornthwaite tipi aylık su bilançosu analizi", *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, Cilt 8, Sayı 2, ss. 688-705.
- USGS (United States Geological Survey), https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/evapotranspiration-and-water-cycle?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects, ziyaret tarihi: 06.06.2021.



TÜRKİYE'DE YERALTI BARAJLARININ UYGULANABİLİRLİĞİ VE "YERALTI BARAJLARI EYLEM PLANI" NIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Ahmet APAYDIN 

Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Giresun, TÜRKİYE
ahmet.apaydin@giresun.edu.tr

(Geliş/Received: 19.08.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 18.01.2022)

ÖZ: "Yeraltı Barajı Eylem Planı" (YEP) 22 Temmuz 2019 tarihinde Tarım Bakanı tarafından kamuoyuna "Cumhuriyetin 100. Yılı Şerefine 100 Yeraltı Barajı" ve "Yerinde ve derinde depolama" sloganlarıyla duyurulan bir projedir. Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü (DSİ) tarafından yürütülen bu eylem planına göre 2019-2023 yılları arasında Türkiye'nin çeşitli bölgelerinde en az 100 yeraltı barajı ve yeraltı suyu yapay besleme tesisi yapılması planlanmıştır. Bu tür projeler için ülkemizde uygun yerler bulunmakla birlikte, eylem planının uygulanmasında bazı sorunlar bulunmaktadır. YEP başlangıcında Türkiye'de yeraltı barajları ve yeraltı suyu yapay besleme yöntemleri konusunda deneyimin sınırlı olması nedeniyle doğru yerlerin seçimi, en uygun projenin uygulanması ve işletme-bakım konusunda başarısızlıkların olması söz konusudur. Projede karar vericiler tarafından belirlenen sınırlı süre ve skor hedefi uygulayıcıları acele davranarak hataya zorlayabilecek hususlarıdır. Bununla birlikte, Türkiye'de ve dünyadaki mevcut örneklerden mühendisler, yöneticiler ve üst düzey karar vericiler tarafından gerekli derslerin çıkarılması ve böylece uygulamaların en az hata ile gerçekleşmesi beklenmektedir. YEP, yukarıda belirtilen sorunlara rağmen, ülkemizde küçük ve orta ölçekli ihtiyaçları karşılamak amacıyla su kaynaklarının geliştirilmesi için bir fırsat olarak da düşünülebilir. YEP'den elde edilecek deneyimlerin, başarı ve başarısızlık yönleriyle gelecekte uygulanacak projelere aktarılması son derece faydalı olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Yeraltı barajı, Yapay besleme, İklim değişikliği, Kuraklık, Eylem planı, Türkiye

Applicability of Underground Dams in Turkey and Evaluation of the "Underground Dams Action Plan"

ABSTRACT: The "Underground Dams Action Plan" (YEP) is a project announced to the public by the Minister of Agriculture on July 22, 2019, with the slogans "100 underground dams in honour of the 100th anniversary of the Republic" and "local and underground storage". According to this action plan carried out by the General Directorate of State Hydraulic Works (DSI), it was planned to construct at least 100 groundwater dams and groundwater artificial recharge facilities in various regions of Turkey between 2019 and 2023. Although there are suitable sites for such projects in our country, there are some problems in the implementation of the action plan. As of the beginning of the YEP, due to the limited experience in groundwater dams and groundwater artificial recharge methods in Turkey, there may be some failures in selection of the suitable sites, implementing the most appropriate project, and operating-maintenance. The limited time and score target determined by the decision makers in the project are the issues that can force the practitioners to make mistakes by acting hastily. However, it is expected that the necessary lessons will be learned by engineers, managers and senior decision makers from the existing examples in Turkey and in the world, so that the applications will be realized with the least mistakes. Despite some problems mentioned above, it will be extremely beneficial to transfer the

experiences to be gained from the YEP to the projects to be implemented in the future, in terms of success and also failure.

Keywords: *Underground dam, Artificial recharge, Climate change, Drought, Action plan, Turkey*

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Çoğunlukla yarı kurak iklimin egemen olduğu Türkiye’de yıllık ortalama yağış kıyı bölgeleri ve yüksek dağ kuşakları haricinde 500 mm’yi geçmemekte, Anadolu’nun orta bölgesinde geniş bir alanda 400 mm’nin altına düşmektedir (Ceylan ve diğ., 2009; Selman ve diğ. 2019). Bu bölgelerde yağışlar genellikle daha çok kış ve ilkbahar mevsimlerinde görülmekte, ancak suya en çok yaz aylarında ve sonbaharın başlarında ihtiyaç duyulmaktadır.

Tarihsel dönemlerde ciddi kuraklıklar yaşanan Türkiye’de (Apaydın ve Ocakoğlu 2020; Altındaş 2018; Karademir 2014; Uyanık ve Sarı 2011; Erler 1997, 2010), iklim değişikliği nedeniyle kuraklıklar daha sık ve şiddetli hale gelmiş, su ihtiyacının artışı ile toplumu daha çok etkiler duruma gelmiştir. Örneğin, İç Anadolu Bölgesi’nde yer alan başkent Ankara’da yakın geçmişte kuraklıklar yaşanmıştır (Akbaş, 2014; Carter ve diğ. 2012; Evcimen ve Tiğrek, 2012; Ceyhan ve diğ. 2009). 1986-87, 1994, 2006-2008 ve 2015-2020 kuraklıklarında içme suyu barajlarındaki su rezervleri önemli ölçüde azalmış, alternatiflerin günümüzden daha sınırlı olduğu ilk üç kuraklıkta başkent ciddi bir su krizi yaşamıştır. Bu ve buna benzer kurak dönemlerde sadece Ankara ve diğer büyük şehirlerin değil, küçük yerleşimlerin de içme suyu kaynakları etkilenmiş, çoğunlukla tarımsal sulamada kullanılan kuyulardaki yeraltı suyu seviyeleri önemli ölçüde düşmüştür (Baris and Karadag 2007; Apaydın 2010, 2011, 2012). Bazı bölgelerde aşırı kullanımın da etkisi ile kalıcı düşüşler yaşanmıştır (Bozyiğit ve Tapur 2009; Göçmez ve İşçioğlu 2004). 2021 yılına gelindiğinde, Türkiye’nin birçok bölgesi için hem gıda ve su güvenliği hem de sucul ekosistemler yönüyle kuraklık olayının ilgili kurum ve kuruluşlar, sivil toplum örgütleri ve halk tarafından çokça konuşulduğu, basın ve medyada sık sık haber yapıldığı görülmektedir.

Aslında iklim değişikliği, küresel ısınma ve kuraklık konusu 21. Yüzyılın ilk yıllarından itibaren ülkemizde sürekli gündemde olan bir konudur. Yetkili resmî kurumlar, kuraklığa karşı yerel, bölgesel veya ülke çapında bazı önlemler almaya çalışmaktadır. Su kaynakları ve su temini konusunda sorumlu ve yetkili kurum olan DSİ tarafından kentlerin su ihtiyacının karşılanması, büyük ölçekli sulama ve enerji sağlama amaçlı irili ufaklı depolama tesisleri inşası hız kazanmıştır. Çoğunluğu kırsal kesime ve küçük-orta ölçekli sulamaya yönelik olarak ülke çapında veya bölgesel projeler de söz konusudur. "Bin Günde Bin Gölet" ve "Yeraltı Barajları Eylem Planı" ülke çapında iki güncel örnektir. İlki 2015 yılında tamamlanmış, ikincisi ise halen proje ve uygulama aşamasındadır.

Yeraltı barajları eylem planı (bu makalede kısaca YEP olarak kullanılacaktır), "Cumhuriyetin 100. Yılında 100 Yeraltı Barajı" sloganıyla 22 Temmuz 2019 tarihinde bir açılış toplantısıyla Tarım Bakanı tarafından kamuoyuna duyurulmuştur. Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü (DSİ) tarafından yürütülen bu eylem planına göre, 2023 yılı sonuna kadar ülkenin çeşitli bölgelerinde en az 100 yeraltı barajı veya yeraltı suyu yapay besleme tesisinin inşa edilmesi hedeflenmiştir. Bakanlığın basın açıklamalarına (www.turktob.org.tr; www.aa.com.tr; www.gazeteduvar.com.tr; www.sabah.com.tr; www.tarimorman.gov.tr; erişim tarihi 01.05.2020)_göre, bu proje ile yeraltında yaklaşık 50 milyon metreküp su depolanacaktır. Bu miktar 750 bin kişiye içme suyu sağlayabilecek veya 80 bin dekar araziye sulayabilecek kapasitededir. 60 milyon TL net tarımsal gelir artışı sağlanabileceği tahmin edilmektedir. Bir süre sonra Tarım Bakanı tarafından 15 Kasım 2019 tarihinde yapılan açıklamada, eylem planı kapsamında 10 yeraltı baraj inşaatının 2020 yılında başlayacağı ve 2021 yılında tamamlanacağı duyurulmuştur (www.toki.haber, erişim tarihi 01.05.2021).

Yeraltı barajı, yeraltında inşa edilen bir perde gerisinde yeraltı suyunu depolamak veya var olan yeraltı suyunu arttırmak için inşa edilen bir bariyerdir. Hanson ve Nilsson (1986) ve Nilsson (1988) yeraltı barajlarını yapım şekli ve işlevlerine göre subsurface dam ve sand storage dam (sediment

depolama barajı) olarak ikiye ayırmışlardır. İlki (bazı yayınlarda underground dam kullanılır), yeraltı suyunu doğal akiferde depolamak için doğal zemin seviyesinin altına inşa edilir. Sediment depolama yapıları ise yer üstünde inşa edilir (Nilsson, 1988; Ertsen ve Hut, 2009). Yeraltı barajları genellikle su temini ve sahil akiferlerinde tuzlu su girişimini önlemek için inşa edilir. Su; topografik, jeolojik, teknik ve ekonomik koşullara bağlı olarak pompalama veya cazibe ile elde edilebilir (Apaydın 2014, 2019; Apaydın ve diğ., 2015).

YEP kapsamında yeraltı barajlarıyla birlikte yeraltı suyu yapay besleme yöntemlerinin uygulanması da söz konusudur. Kuraklığa karşı çözüm modeli olarak ilan edilen ve ülke gündeminde 2021 başına kadar sık sık yer alan YEP ile ilgili bazı sorunlar veya endişeler söz konusudur. Bu makalede YEP, ülkemizde son 20 yılda inşa edilen projelerden elde edilen deneyimler ışığında değerlendirilmektedir. Ayrıca sektördeki mühendislere, yöneticilere ve üst düzey karar vericilere bazı önerilerde bulunulmasını amaçlanmaktadır.

DÜNYADA VE TÜRKİYE'DE YERALTI BARAJLARININ TARİHSEL GELİŞİMİNE KISA BİR BAKIŞ (A BRIEF OVERVIEW OF THE HISTORICAL DEVELOPMENT OF GROUNDWATER DAMS IN THE WORLD AND IN TURKEY)

Suyu yeraltında depolamak yeni bir yöntem değildir. Roma döneminde Sardunya Adası ve Tunus'ta yeraltı barajlarının yapılmış olması (Ertsen & Hut 2009), bu işin Kuzey Afrika'da antik çağlardan beri yapıldığını göstermektedir. Son 50-60 yılda dünyanın pek çok bölgesinde, özellikle Güney ve Doğu Afrika ve Hindistan'da çeşitli büyüklükte yeraltı barajları yapılmaya başlanmıştır (Hanson & Nilsson 1986; Nissen-Petersen 1982; Nilsson 1988; Foster ve diğ. 2002; Zarkesh ve diğerleri 2012). Eski yeraltı barajlarının kapasiteleri yakın zamandaki barajlardan daha küçüktür ve kırsal küçük yerleşimlerde evsel ihtiyaçları karşılamak amacıyla kullanılmıştır. Yeraltı barajları, 1990'lardan itibaren daha büyük yerleşim yerlerinin içme suyu ihtiyacının karşılanması ve geniş tarım alanlarının sulanması için inşa edilmiştir.

Literatürde, 20. yüzyılın son çeyreğinden önce inşa edilen yeraltı barajları ile ilgili çok az veri vardır. Nilsson (1988) tarafından yazılan "Küçük ölçekli su temini için yeraltı barajları" (Ground Water Dams for Small-Scale Water Supply) adlı kitap, dünyanın farklı bölgelerindeki uygulamaları ve teknikleri toparlayan önemli bir yayındır. Bu yayın, yeraltı barajları üzerinde çalışan sınırlı sayıda araştırmacı için en önemli rehberdir. Daha yakın tarihli başka bir yayın, Japonya Doğal Kaynaklar Ajansının (Japan Green Resources Agency) teknik referansdır (JGRA, 2004). Bunların haricinde, son 40 yılda dünyanın çeşitli bölgelerinde inşa edilen yeraltı barajları hakkında çok az yayın bulunmaktadır. Geçen yüzyılın ikinci yarısında İran'da (Hartung ve diğ. 1987) ve 2000-2001'de Hindistan'da (Raju ve diğ. 2006) birkaç adet, Kore'de son yüzyılda 6 yeraltı barajı inşa edilmiştir (Trust Builder 2007). 1990'lardan sonra Çin ve Japonya'da bazı büyük yeraltı barajları inşa edilmiştir (Nagata ve diğ. 1993; Ishida ve diğ. 2003; Apaydın, 2014), 1990'larda Brezilya'da kuraklığa karşı kırsal bölgelerde yaklaşık beş yüz küçük ölçekli yeraltı suyu depolama yapısı (Foster ve diğ. 2002; Foster ve Tuinhof, 2004) ve Kenya'da bazı sediment depolama barajları inşa edilmiştir (Hut ve diğ. 2007; Ertsen ve Hut, 2009). Dünyada son zamanlarda çeşitli amaç ve ölçekte su temini (Ishida ve diğ., 2011; Zarkesh ve diğ., 2012; Ouerdachi ve diğ., 2012; Raju ve diğ., 2013; Jamali ve diğ., 2013; Cantalice vd, 2016; Luiz vd, 2018) ve tuzlu su girişimini önlemek amacıyla (Kaleris ve Ziogas 2013; Botero-Acosta ve Donado 2015; Abdoulhalik ve Ahmed 2017; Chang vd, 2019) yeraltı barajları konusunda çalışmalar yapıldığı görülmektedir.

Türkiye'de eski Toprak ve Su Genel Müdürlüğü ile Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü 1960 ile 2003 yılları arasında bazı küçük yeraltı barajları inşa etmiştir. Bu barajlar sulama ve evsel su temini için kullanılmıştır. Çorum-Sungurlu Çavuşçayı havzasında (Çelik ve Yıldırım 2006), Çankırı-Alanpınar köyünde (Apaydın ve diğ., 2005) ve Ankara-Nallıhan-Kabaca köyünde (Apaydın ve Kaya 2017) bulunan eski yeraltı barajları bunlara örnektir. Bu yapılar, geçirimsiz bir perdenin arkasında yeraltı suyunu biriktiren ve cazibe ile bir iletim hattına aktaran yapılardır. Gövde genellikle beton veya kil dolgu şeklinde imal edilmiştir. Bazılarının gövdeleri geçirimsiz formasyona kadar inerken (Apaydın, 2014) bazılarında ise gövde askıda bırakılmıştır (Çelik ve Yıldırım, 2006).

2000’li yılların başında Türkiye’nin yarı kurak bölgelerinde çeşitli kurumlar tarafından daha büyük ve daha işlevsel yeraltı barajları inşa edilmiştir (Apaydın ve diğ., 2005; Apaydın 2009; Apaydın 2014; Apaydın ve diğ. 2015). Yahsihan (Kırıkkale) ve Malıboğazi (Ankara) yeraltı barajları, Türkiye’de 21. yüzyılın başlarındaki ilk deneyimlerdendir. İlki, Yahsihan ilçesinde 2003 yılından beri içme amaçlı kullanılmaktadır. Malıboğazi Yeraltı Barajı, sulama amacıyla 2004 yılında inşa edilmiştir. Su, her iki barajdan da cazibeyle elde edilmektedir. Öte yandan, çevredeki dört köye içme suyu sağlamak amacıyla 2005 yılında Kırıkkale’ye bağlı Aşağı Olunlu köyünde küçük bir yeraltı barajı inşa edilmiştir. Bahşılı yeraltı barajı, Bahşılı beldesinin içme suyu ihtiyacını karşılamak amacıyla 2009 yılında Kırıkkale Valiliği denetiminde Bahşılı Belediyesi tarafından inşa edilmiştir (Apaydın, 2014).

İskilip, İç Anadolu Bölgesi’nin kuzey sınırında yer alan, 20 binin üzerinde nüfusa sahip bir ilçedir. 2007 yılında DSİ tarafından içme suyu kapasitesini artırmak amacıyla ilçenin yakınında bir yeraltı barajı inşa etmek üzere bir araştırma başlatılmış, üç yıllık bir araştırmanın ardından 2010 yılında yaklaşık dört ayda yapımı tamamlanmıştır (Apaydın, 2014). Belediye yetkililerinden alınan bilgiye göre bu baraj İskilip’e yılda ortalama bir milyon metreküp suyu pompaj maliyeti olmadan sağlamaktadır. Pompa ile çalışan ve enerji maliyeti yüksek olan kuyular artık çalıştırılmamaktadır.

İç Anadolu’da 2003-2010 yılları arasında inşa edilen yeraltı barajları ile ilgili yayınlar ve basında çıkan haberler konuya az da olsa dikkat çekmiş, böylelikle yeraltı barajları inşa ederek su elde etme fikri DSİ ile birlikte valilik ve belediyelerin gündemine girmiştir. Sancar yeraltı barajı Eskişehir Valiliği tarafından Seyitgazi ilçesine 2007 yılında, Baskil yeraltı barajı ise Elazığ Valiliği tarafından 2011 yılında yapılmıştır (Apaydın, 2014). İlgililerden alınan yeni bilgilere göre her ikisi de sulama amaçlı olarak verimli bir şekilde çalışmaktadır.

Ülkemizde son zamanlarda uygulamaya konan ilginç projelerden biri Ankara’nın Elmadağ ilçesindeki Kargalı barajıdır. Bu barajın hem yerüstü hem de yer altı depolaması vardır (Apaydın ve Zengin 2016). İnşaat 2011 yılında başlamış ve baraj 2013 Aralık ayında hizmete girmiştir. Literatürde bu tür barajlara batık baraj anlamına gelen “submersible dam” (dos Santos ve Frangipani 1978; Silva ve Rego Neto 1992) adı verilmektedir.

Yukarıda belirtilen farklı özelliklere sahip yeraltı barajlarına ek olarak, az sayıda yeraltı suyu yapay besleme çalışmaları da bulunmaktadır. Ceylanpınar Ovaları Sulama Projesi (Güneydoğu Anadolu Bölgesi) bünyesinde yer alan 13 yeraltı suyu yapay besleme barajının planlama ve kesin proje çalışmaları 2013 yılında yapılmıştır. İki barajın (Cudi ve Büyük Cırcıp) yapımına 2013 yılında başlanmış ve 2015 yılında tamamlanmıştır. Diğer barajlar yeraltı suyu besleme ve taşkın kontrolü amaçlıdır. Büyük Cırcıp baraj rezervuarı, üst katmanda yaklaşık 15 m kalınlığa sahip akarsu çökeltilerini ve ardından 55 m derinliğe kadar geçirimli bir ana kaya (kireçtaşı) alt katmanını içerir. Kireçtaşının geçirimsizliği, alüvyonun hidrolik iletkenliği ve derenin güncel çökellerinden daha fazladır. (Ali ve Doğan 2017)’ye göre baraj gölünden yeraltı suyuna beslenim 10 hm³/yıldır.

Yukarıda kısaca özetlenen çalışmaların ardından DSİ, 2016 yılında Jeoteknik Etüt Şartnamesi’ni yeraltı barajları konusunu da kapsayacak şekilde güncellemiş ve yeniden yayınlamıştır (DSİ 2016). Ayrıca, YEP kapsamında "Yeraltı Barajı Teknik Raporu" ve "Yapay Besleme Teknik Raporu" kılavuzları hazırlanmıştır.

TÜRKİYE’NİN YERALTI BARAJI İHTİYACI VE YERALTI BARAJI YAPIMINA UYGUNLUĞU (NEED FOR GROEUNDWATER DAM AND SUITABILITY FOR GROUNDWATER DAM CONSTRUCTION OF TURKEY)

Türkiye’de büyük ihtiyaçları karşılamak amacıyla su elde etmede klasik yöntem yerüstü barajlarında depolama, akarsulardan çevirme ve kuyulardan yeraltı suyunu pompalama şeklindedir. Ayrıca, kaynak suları da içme suyu ve tarımda kullanılmaktadır. Depolama yapısı olarak yeraltı barajları henüz yaygın değildir. Çoğu yerde, öncelikle jeolojik ve topografik koşulların uygun olmaması nedeniyle yerüstü barajlarının yapımı zordur. Başta arazi kaybı, sucul ekosistemlere etkileri, diğer çevresel etkiler, yüksek maliyet ve buharlaşma kayıpları gibi olumsuzluklar yerüstü barajları için önemli tartışma konularıdır.

Günümüzde Türkiye'de büyük depolama yapılarının inşaatı neredeyse tamamlanmıştır. Büyük ve orta ölçekli projelerin tamamlanmasından sonra küçük ve alternatif projelere yönelmek gerekmektedir. Öte yandan, özellikle sulama ve içme suyu amacıyla inşa edilen yerüstü depolamaları uzun ve şiddetli kuraklıklara karşı sürdürülebilir değildir. Özellikle yarı kurak iklime sahip bölgelerdeki küçük rezervuarlara giren akımlar yıllara göre çok değişiklik gösterebilmektedir. Su hacimlerinde yıldan yıla meydana gelen büyük değişimler ve düzensizlikler su kullanıcılarını ve dağıtıcılarını zorlamakta, bazen planlarını altüst etmektedir. Böylesine istikrarsız bir durum, sürdürülebilir su temini ve planlı tarımsal üretim için bir tehdit oluşturmaktadır. Yeraltı barajları, birçok yönden yerüstü barajlarına göre daha avantajlıdır. Buharlaştırma kaybının olmaması ve kuraklıklardan yerüstü depolamalarına göre daha geç etkilenme durumu önemli avantajlarıdır.

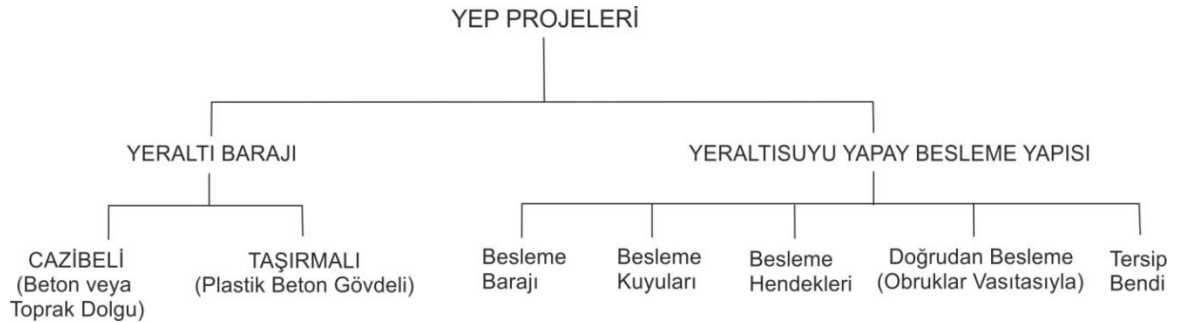
Türkiye'de su sağlayan kurumlara ve hükümetlere göre baraj yapımının temel nedeni su ve gıda güvenliğinin sağlanmasıdır. Türkiye çevresi hâlihazırda fiziksel ve ekonomik su kıtlığının yaşandığı bir bölgedir ve gelecekte kıtlık olgusunun derinleşeceği öngörülmektedir (Körbalta, 2019). Bu endişenin temel nedeni; nüfus artışı nedeniyle su talebinin artması ve iklim değişikliğinin doğurduğu olumsuzluklardır. Yeraltı barajları ve yeraltı suyu yapay besleme teknikleri yeraltı suyu seviyesinin aşırı kullanım nedeniyle düşük olması veya iklim salınımından dolayı dalgalanma olması koşullarında bir çözüm olarak düşünülebilir. Türkiye'nin birçok yerinde, özellikle Orta ve Doğu Anadolu'da, büyük akarsular boyunca uzanan vadiler geniş kesitlidir ve yeraltı barajı için uygun değildir. Ana vadilere bağlanan ikincil veya daha küçük vadiler boyunca alüvyon akiferlerin daraldığı yerler yeraltı barajının inşası için uygun olabilir. Ayrıca, jeojenik kökenli su kalitesi dağılımı da yeraltı barajı inşasını gerektirebilmektedir. Örneğin, Ankara-Kırıkkale-Çankırı-Çorum-Yozgat sınır bölgesinde, yeraltı suyu ve yerüstü suyu kalitesi genellikle Kızılırmak, Delice ve Budaközü ile bunlara bağlanan yan kolların alt bölgelerinde evaporitik formasyonlar ve drenaj sorunları nedeniyle tuzludur. Yan kolların vadileri boyunca üst havzalara doğru gidildikçe su kalitesi iyileşmektedir. Bu koşullarda tatlı suların yukarı bölgelerde yerüstü barajları ile birlikte yeraltı barajlarında depolanması uygun çözümlerden biri olabilir. Ayrıca, şiddetli yağışlardan sonra yüksek erozyon nedeniyle küçük vadiler boyunca sediment malzeme birikimi meydana gelmektedir. İnşa edilecek sediment depolama barajları (tersip bendi) hem jeolojik malzemeyi depolama görevi yapacak, hem de küçük ihtiyaçların karşılanması için su depolayabilecektir. Bu küçük ve düşük maliyetli yapılar aynı zamanda tarım alanlarını ve yerleşim yerlerini taşkınlarla karşı korumuş olacaktır. Öte yandan, kıyı bölgelerindeki akiferlerde tuzlu su girişimine karşı yeraltı barajları inşa edilebilir.

Yeraltı barajlarının, doğru teknik ve kaliteli malzemelerle inşa edilmesi halinde en az 50-60 yıl ömrü vardır. Üstelik, süresi dolduğunda barajın arkasına yeni bir baraj inşa etmek çoğu zaman mümkündür. Bu, yerüstü rezervuarları için çoğunlukla mümkün değildir. Özellikle tersip bentleri malzeme ile dolduğunda, arkasında yenilerini inşa etmek daha kolaydır. Bu tesisler, özellikle tarımsal sulama amaçlı olarak kullanılabilir.

YERALTI BARAJLARI EYLEM PLANI'NIN GENEL ÖZELLİKLERİ (GENERAL FEATURES OF THE GROUNDWATER DAMS ACTION PLAN)

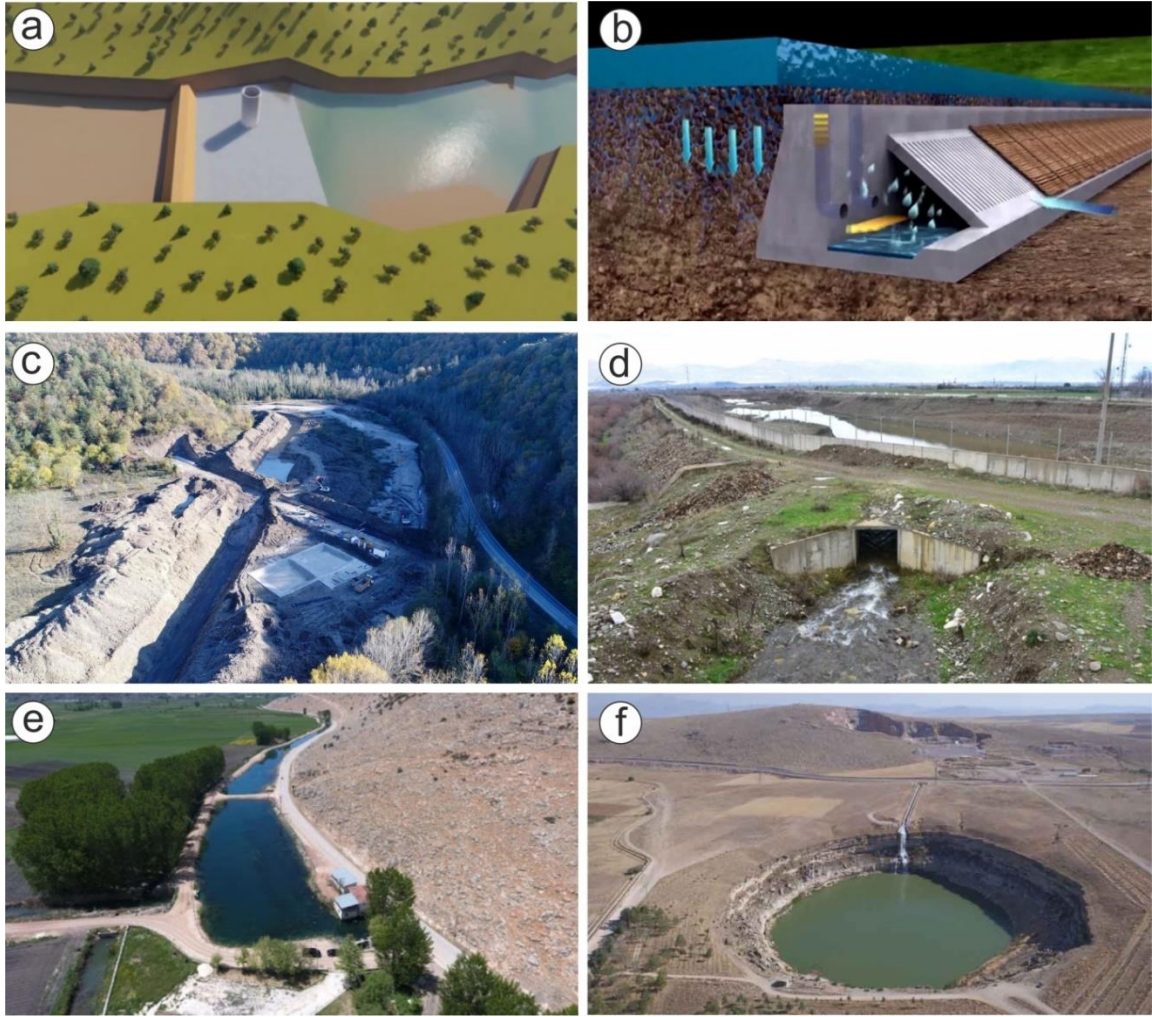
1955 yılında kurulan DSİ, ülkemizin çeşitli bölgelerinde birçok baraj ve gölet inşa etmiştir. Kurum, baraj projelerini ve inşaatlarını özel şirketlere yaptırmakta ve kontrol hizmetlerini kendisi yürütmektedir. YEP kapsamında yürütülen projelerde ise yöntem biraz farklıdır. Yer seçimi, jeolojik-jeoteknik araştırmalar, sondajlar, yerinde ve laboratuvar testleri ve ilgili diğer çalışmalar çoğunlukla DSİ tarafından yürütülmektedir. Ayrıca planlama ve proje raporlarının çoğu kurum tarafından hazırlanmakta, bir kısmı özel şirketlere yaptırılmaktadır. YEP kapsamında başlatılan projeler hakkında henüz bir yayın veya kamuoyu ile paylaşılan herhangi bir rapor bulunmamaktadır. Projedeki gelişmeler hakkında bilgi, basından ve kurum yetkilileri ile görüşülerek elde edilebilmektedir. Süreç dinamik olduğu için proje sayısı her an değişebilmektedir. Alınan bilgilere göre yeraltı barajı ve yeraltı suyu yapay besleme barajı olmak üzere iki ana proje türü söz konusudur (Şekil 1). Vadi alüvyonlarında yapımı planlanan veya inşaatı başlayan yeraltı barajları çoğunlukta. Bu yapıların çoğundan suyun cazibeyle

ile elde edilmesi amaçlanmaktadır. Anlaşıldığı kadarıyla, çok büyük bir kesit ve kalınlığa sahip akiferlerin yanı sıra, karmaşık modellerden kaçınılmaktadır. Örneğin plastik beton perde (slurry trench) gövde tipi şimdilik pek tercih edilmemektedir. Böyle bir yeraltı barajının inşaatına 2020 yılı sonunda Bartın’da, içme suyu amaçlı olarak başlanmıştır. Bartın ve Amasra ilçesine su sağlanması planlanan bu barajda gövde yüksekliği 40 m’dir. YEP kapsamındaki yeraltı barajları için gövde yapımında çoğunlukla kil ve betonun tercih edildiği görülmektedir. YEP kapsamında bulunan yeraltı suyu yapay besleme projeleri beş tiptir. Birincisi; yerüstü sularını yağışlı mevsimlerde akifer ile yüzeyde buluşturan ve besleme hendekleri vasıtasıyla yeraltına sızmayı sağlayan yapılardır. İzmir-Tire’de uygulaması yapılmıştır. Yeraltı suyu besleme yapılarından ikinci tip, daha önce Cırcıp’ta yapılan benzer şekilde beton veya toprak gövde arkasında depolanan yerüstü suyunun rezervuarda yeraltı suyunu beslemesi şeklindedir. Üçüncü tip yeraltı suyu besleme yöntemi ise, yerüstü sularını obruklar vasıtasıyla yeraltına verilmesidir. Bunun ilk örneği Mavi Tünel’den Hotamış depolamasına su ileten kanaldan tahliye prizi vasıtasıyla Timraş Obruğu’na doğrudan su verilmesidir. Besleme kuyuları yöntemi ise yerüstü sularının kuyu vasıtasıyla akiferle buluşturulmasıdır. Bunun bir örneği, Eskişehir-Seyitgazi’de uygulanmıştır. Kireçtaşı üzerindeki 7 m kalınlığındaki geçirimsiz alüvyal malzeme 15*20 m’lik bir alanda sıyrılarak kaldırılmış, bu hendek içinde 40 m derinliğinde 12 inç boru çaplı kuyu inşa edilmiş, kuyu etrafı yuvarlak şekilli filtre malzeme ile doldurulmuştur. Mevsimsel akışlı olan dere bu besleme odasına yönlendirilerek suyun kuyu vasıtasıyla yeraltı suyunu beslemesi sağlanmıştır. İlk birkaç ay içinde bölgedeki yeraltı suyu seviyesinde belirgin bir yükselme gerçekleşmiştir. YEP kapsamında yukarıdaki yöntemlerin yanısıra, daha önce Antalya bölgesinde uygulanan, kaynakların boşalım kotunun yükseltilmesi suretiyle akifer içinde depolamanın artırılması şeklindeki model de uygulanmaya başlamıştır. Bunun bir örneği Antalya-Elmalı’da bulunan Kazanpınar kaynaklarıdır (Şekil 2). Ülkemizde sediment tutucu olarak inşa edilen yapıların su depolama amacıyla da kullanılabileceği dikkate alınarak, YEP kapsamındaki ilk örnekler İzmir ve Artvin’de uygulamaya konmuştur.



Şekil 1. YEP kapsamındaki proje çeşitleri

Figure 1. Project types within the scope of YEP.



Şekil 2. YEP kapsamındaki bazı projelerden görüntüler, a,b: yeraltı barajı modelleri (www.trthaber.com), c: Bartın Bahçecik yeraltı barajı plastik beton perde inşaatı (www.bartınmanset.com), d: İzmir-Tire yeraltı suyu besleme hendeklerine suyun verilışı (www.yenisafak.com), e: Boşalım kotu yükseltilen Elmalı-Kazanpınar kaynakları (gollerbolgesigazetesi.com), f: Timraş Obruğu'na kanaldan su akıtılarak yapay besleme (anadoludabugun.com.tr, internet sitelerine son erişim tarihi 20.07.2021)

Figure 2. Images from some projects within the scope of YEP, a,b: models of groundwater dams (www.trthaber.com), c: Construction of slurry wall dam for Bartın Bahçecik groundwater dam (www.bartınmanset.com), d: Diversion of water to İzmir-Tire groundwater recharge ditches (www.yenisafak.com), e: Elmalı-Kazanpınar springs with increased discharge elevation (gollerbolgesigazetesi.com), f: Artificial recharge by diversion of water into Timraş sinkhole from the transmission canal (anadoludabugun.com.tr, internet site access date 20.07.2021).

2021 yılının ilk günlerinde Tarım Bakanı tarafından yapılan açıklamada, 2020 sonu itibariyle 19 projenin inşaatının tamamlandığı, tamamlanmış proje sayısının kısa zamanda 25'e çıkacağı ifade edilmiştir. Bu açıklamaya göre tamamlanan projeler Çankırı'da 3, Konya, Manisa ve Bursa'da 2'şer adet olmak üzere, İzmir, Eskişehir, Antalya, Kütahya, Balıkesir, Nevşehir, Kayseri, Niğde, Malatya ve Kayseri'de bulunmaktadır. Bunun haricinde 17 projenin inşaat, 8 projenin ihale ve 50 projenin ise planlama-proje aşamasında bulunduğu, YEP kapsamındaki projelerin toplam maliyetinin 1 milyar lira olarak öngörüldüğü, projelerin tamamlanmasıyla 40 milyon metreküp su depolama, 600 bin kişiye içme suyu olanağı, 60 bin dekar arazinin sulanması ve 45 milyon lira gelir artışı gibi faydalar sağlanacağı ifade edilmiştir (www.aa.com.tr). Aynı tarihli açıklamaya göre, 2023 yılı sonuna kadar tamamlanması planlanan projelerin il bazında dağılımı Şekil 3'te verilmiştir. Bu haritada 100 adet olan sayının, 2020 yılı Kasım ayında yapılan açıklamada 2023'e kadar 150'ye çıkarılacağı ifade edilmiştir (tr.sputniknews.com).

Bu sayı, 23 Ocak 2021 tarihinde Cumhurbaşkanı tarafından da kamuoyuna duyurulmuştur (posta.com.tr, erişim tarihi 20.07.2021)



Şekil 3. YEP kapsamında gerçekleştirilmekte olan projelerin 2021 yılı başında illere dağılımı

Figure 3. Distribution of the YEP projects to the provinces at the beginning of 2021

YEP'İN BAŞARISINI ETKİLEYEBİLECEK BAZI HUSUSLAR (SOME ISSUES THAT MAY AFFECT THE SUCCESS OF THE YEP)

Uzman Personel Durumu (Qualified Personnel Issue)

22 Temmuz 2019'da başlayan ve 2023 yılı sonunda tamamlanacak olan YEP'in süresi dört yıldır. 2019 yılından önce tamamlanan birkaç proje bu eylem planına dâhil edilmiştir. Ön hazırlıklar, yer seçimi, planlama ve proje tasarımı için zaman biraz kısadır. Üst yöneticiler tarafından planlanan, süre ve skora dayalı projelerde genellikle kaybedilecek zaman yoktur ve yöneticiler ve karar vericiler tarafından işlerin olabildiğince hızlı yapılması istenir. Ancak bu tür projeler aceleye getirilmemelidir. Bunlar, çok yönlü düşünülmesi gereken ve yer seçiminden inşaata kadar üzerinde çok çalışılması gereken işlerdir. Daha yer seçimiyle ilgili çalışmalara bile başlamadan bir sayı hedeflenmesi ve bu hedefin kamuoyuna duyurulması ister istemez araştırmacılar ve uygulayıcılarda bir baskı oluşturabilmektedir. Başlangıçta belirlenen sayıya ulaşamamanın başarısızlık olarak algılanacağından endişe duyulması pek de uygun olmayan yerlerin seçilmesi, proje hataları, hatta inşaatın aceleye getirilmesi gibi yanlışlara neden olabilmektedir.

YEP öncesinde Türkiye’de yeraltı barajları konusunda çalışan araştırmacı, uygulayıcı veya akademik yönden çalışan kişi sayısı çok az olduğundan yayın potansiyeli sınırlıdır. Erişilebilir ilk yayınlar Yılmaz (2003) ve (Önder ve Yılmaz 2005) 'dir. İlki, Türkiye’de yeraltı barajları üzerine yazılmış ilk yüksek lisans tezidir. Ankara, Kırıkkale ve Çorum’da 2003-2004 sonrası birkaç yeraltı barajının inşası ile az sayıda tez ve yayınlar üretilmiştir (Apaydın ve diğ. 2005; Apaydın ve diğ. 2009a, b; Peksezer 2010; Sayit ve Yazıcıgil 2012, Apaydın 2009, 2014, 2019).

Türkiye’de bugüne kadar inşa edilen yeraltı barajlarında toprak dolgu ve beton gövde tipi tercih edilmiştir. Plastik beton (slurry trench) yöntemi Türkiye’de yeraltı barajları için yeni uygulama olmakla birlikte ülke genelinde çeşitli yerüstü barajlarında başarıyla uygulanmıştır. Kamu ve özel sektörde bu konuda belirli bir deneyim oluşmuştur. İnşa edildikten sonra en az 5-6 yıl geçmesine rağmen barajların gövde veya batardo altındaki plastik beton perdeden kaynaklı kaçaqların yaşanmaması, bu yöntemin

yeraltı barajlarında da uygulanabilmesi konusunda cesaret vericidir. YEP'in başlangıcında Türkiye'nin yeraltı barajları ve yeraltı suyu yapay besleme konusunda deneyimi yukarıda belirtilen çalışmalarla sınırlı kalmıştır. Birçok mühendisin ve hatta yöneticinin konu ile tanışması YEP ile olmuştur.

Uygun Yer Seçimi (Suitable Site Selection)

Yer seçimi, yeraltı barajı için en önemli konudur. Yeraltı barajları için yer seçim metodolojisi, çeşitli yönlerden yüzey barajlarından farklıdır. Yüzey barajları için istenmeyen bazı koşullar, örneğin alüvyal kum-çakıl çökelleri gibi gözenekli ve geçimli bir jeolojik oluşumun bulunması, yeraltı barajlarında arzu edilen bir husustur. Ancak suyun depolanacağı akiferin kalınlığı önemli bir ölçüttür. Çok kalın olursa inşaat maliyeti artar, çok ince olursa yeterince su depolanamaz. Yeterli genişlik ve kalınlığa, uygun beslenme koşullarına, yüksek depolama katsayısına ve hidrolik iletkenliğe sahip bir akifer, akiferin altında geçirimsiz-düşük geçirimli bir ortam, gövde inşa edilebilecek yerde akiferin daraldığı bir kesit (düşük maliyetli için tercih edilir), yüksek kaliteli yeraltı suyu ve yüksek kaliteli ve düşük maliyetli inşaat malzemesi, bir yeraltı barajının inşası için minimum gerekliliklerdir.

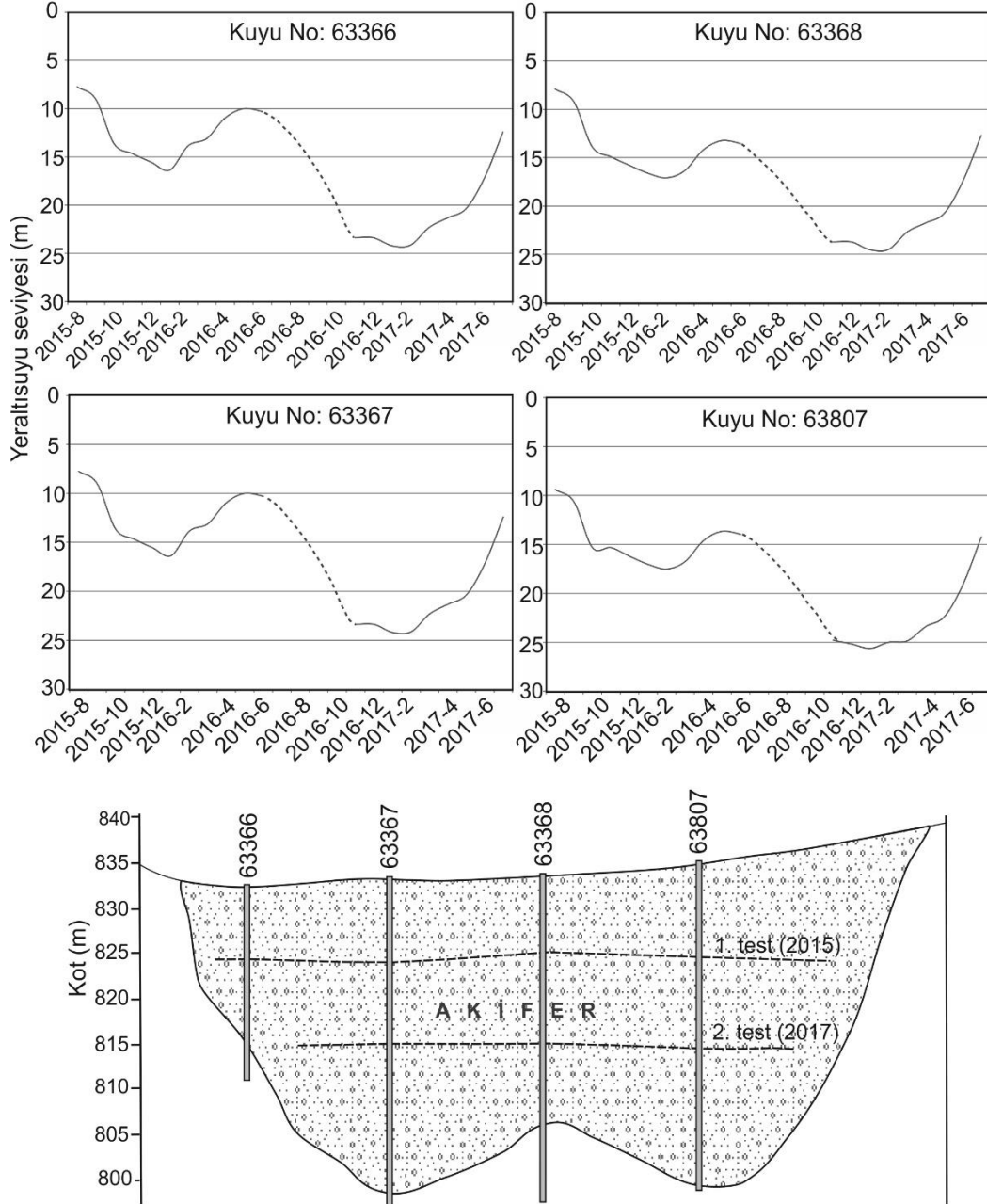
Yeraltı barajları için inşaat öncesi çalışmalar, seçilen baraj sahasında sadece yer seçimi ve jeolojik haritalama, jeofizik araştırma, topografik haritalama, araştırma sondajı, akifer testleri vb. ile sınırlı değildir. Akiferin tamamını ve hatta tüm havzayı kapsayan bazı ek çalışmalara ihtiyaç vardır. Ayrıca, yer seçimi yapılırken özellikle mansap (akış aşağı) bölge üzerindeki olası etkiler araştırılmalıdır. İnşa edilecek bir yeraltı barajının olası etkileri önceden araştırılmalı ve su hakları garanti altına alınmalıdır. Ayrıca rezervuardaki yeraltı suyu seviyesinin yükselmesi nedeniyle bataklık oluşabilmektedir. Türkiye'de 2000'li yıllarda inşa edilen örneklerde böyle bir olumsuzluk söz konusu olmamıştır. Bu barajların bazılarında (Maliboğazı ve İskilip) gövdesi doğal zeminden en az 2 m aşağıda yer almakta ve gövde üzeri, rezervuarda yükselen suyun yerüstüne çıkmadan rahatlıkla taşabilmesi için gözenekli iri malzeme ile doldurulmuştur. Ancak topografik eğimi az olan yerlerde rezervuardaki su seviyesinin yükselip bataklık oluşturabileceği her zaman akılda tutularak, proje buna göre uygulanmalıdır. Yeraltı barajlarının verimli bir şekilde çalışabilmesi için baraj havzasındaki su kullanımının, özellikle mambadaki kuyulardan su çekilmesinin sınırlandırılması gerekmektedir. Bu amaçla koruma alanı oluşturularak Resmî Gazete'de ilan edilmelidir. Bu ilan ayrıca havzanın tamamındaki kirleticileri kontrol etmek veya önlemeye yönelik hükümleri de kapsamalıdır. Yeraltı suyu yapay besleme yöntemlerinin başarısı beslemeyi yapacak su, besleme yöntemi ve beslenecek sistem olmak üzere üç faktöre bağlıdır. Yeterli kaynak var ise, beslenecek akiferi yerinde testlerle iyi tanımlamak, buna göre en uygun yer ve yöntemi belirlemek gerekir.

Elde Edilebilecek Suyun Hesabı ve Mevsimsel Değişikliklerin Analizi (Estimation of Obtainable Water and Analysis of Seasonal Changes)

Yeraltı suyu beslenimi ve yeraltı barajından elde edilebilecek su miktarının hesaplanması zor bir işittir. Barajın inşa edileceği gözenekli ortamın fiziksel ve hidrolik olarak tanımlanması yeterli olmayıp, meteorolojik koşullara bağlı olarak beslenmenin zamanla değişimini araştırmak gerekir. Bunun için çok yönlü saha ve laboratuvar çalışmaları yapmak gerekir. Yeraltı suyu sistemleri genellikle kuraklığa yüzey suyu kütlelerine göre daha geç tepki verir. Ancak, özellikle kurak veya yarı kurak bölgelerde yeraltı suyu seviyesi ve buna bağlı olarak debilerde kurak ve yağışlı dönemlerde belirgin değişiklikler önemli bir sorundur ve planlama aşamasında bu durum dikkate alınmalı, sistemin mevsimsel davranışı yeterli süre izlenmelidir. Bunun için en az 2-3 yıl veri toplanmalı, elde edilen verilerin iklim döngüsü içinde hangi koşulları temsil ettiği iyi analiz edilmelidir.

Yarı kurak bölgelerde yağışlı ve kurak dönem arasında yeraltı suyu seviyesi farklılığının en yeni örneklerinden biri, Ankara'nın Nallıhan ilçesinde 2015-2017 yılları arasında yer seçimi ve planlama aşaması hidrojeolojik etütleri yapılan Kabaca yeraltı baraj sahasıdır. Baraj eksen yerinde açılan pompaj ve gözlem kuyularındaki su seviyeleri 2015 Temmuz ayından itibaren periyodik olarak izlenmiştir. 2015

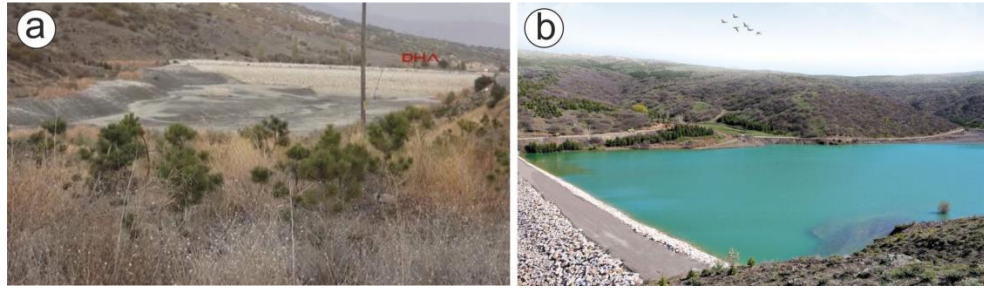
yılında pompalama testi yapılmış ve akifer kesitinden geçen su miktarı analitik yöntemlerle hesaplanmıştır. 2016-2017 yıllarında yaşanan kuraklık sonucunda kuyulardaki su seviyesinin önemli ölçüde düşmesi (doygun kalınlığın azalması) üzerine (Şekil 4) ikinci bir pompalama testi daha yapılmıştır. Yağışlı dönem testinde (Temmuz 2015) doygun kalınlık, kum-çakıl akiferinin toplam kalınlığının üçte ikisi iken, kurak dönem testinde (Haziran 2017) üçte birine düşmüştür. Hesaplamalarda yağışlı dönem koşulunda hesaplanan debi kurak dönem koşullarında yarıya düşmüştür (Apaydın ve Kaya 2017).



Şekil 4. Kabaca (Ankara-Nallıhan) yeraltı baraj yerinde yeraltı suyu seviyesinin zamanla bariz değişimini gösteren hidrograflar ve kurak ve yağışlı dönemde yapılan iki pompaj deneyinde su tablasının konumu (Apaydın ve Kaya 2017)

Figure 4. Hydrographs showing the obvious change of groundwater level over time at the groundwater dam site in Kabaca (Ankara-Nallıhan) and the position of the water table in two pumping tests conducted during the dry and wet periods (Apaydın and Kaya 2017)

2000'li yıllarda Türkiye'de inşa edilen yeraltı barajlarında elde edilen su debisi ve yeraltı suyu seviyesi kısa süreli veya tek seferlik ölçümler şeklinde yapılabilmektedir. Düzenli kayıtlar alınabilmiş olsaydı, ayrıntılı analizler yapılabilirdi. Yine de bazı deneyimler söz konusudur. Örneğin, Maliboğazı yeraltı barajı 2004 yılı sonunda yapıldığında debisi 30 l/s iken 2005 yılı yaz mevsiminde sulama mevsimi sonunda 13 l/s'ye düşmüştür. 2006 ile 2010 yılları arasında birkaç defa ölçülen debisi 15-30 l/s arasında gerçekleşmiştir. Bölge 2010-2012 yıllarında önceki 5-6 yıla göre iyi yağış aldığından, barajda debinin Temmuz 2012'de 60 l/s'ye yükseldiği görülmüştür. Mevsimsel değişime başka bir örnek ise Elmadağ Kargalı barajıdır. Hem yeraltı, hem de yerüstü depolaması olan barajın yerüstü rezervuarı içme amaçlı kullanım nedeniyle 2016 yılı Haziran ayında tamamen boşalmış ancak alttaki akiferden bir süre daha su elde edilmeye devam edilmiştir. Ertesi yıl gerçekleşen yağışlarla baraj rezervuarı tekrar dolmuştur (Şekil 5).



Şekil 5. Elmadağ-Kargalı Barajı'nın 2016 yılı Haziran ayında kurumuş (DHA.com) ve 2018 yılında tekrar dolmuş hali (kentvebakan.com.tr, erişim tarihi 20.07.2021)

Figure 5. Elmadağ-Kargalı Dam, which was dried in June 2016 (DHA.com) and filled again in 2018 (kentvebakan.com.tr, accessed 20.07.2021)

En Uygun Gövde Tipi ve Su Alma Yönteminin Seçimi (Selection of the Most Appropriate Dam Type and Water Intake Method)

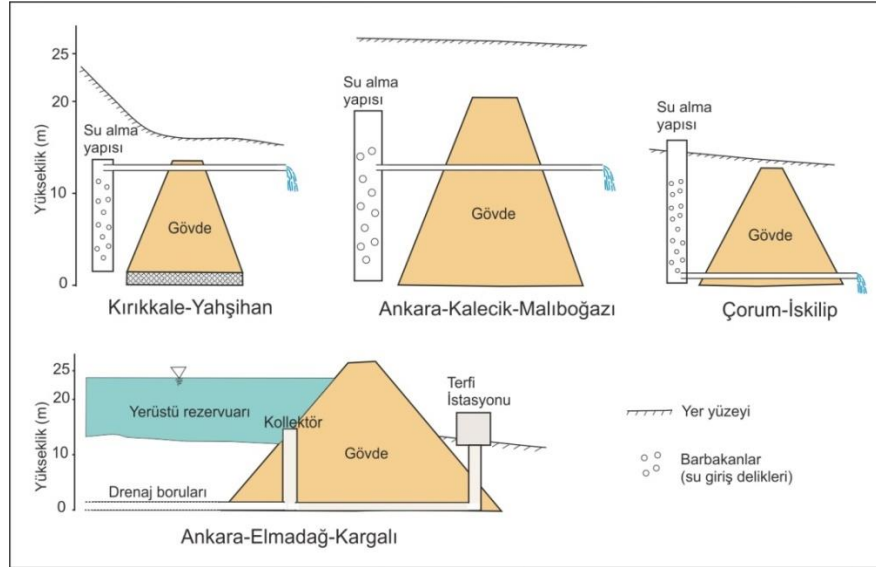
Yer seçimi ile en uygun ve en ucuz su alma yöntemine (cazibeli veya pompajlı seçenek) karar vermek, su temini için bir diğer önemli iştir. Bu bağlamda, su alma tesisinin yeri, varsa kuyuların sayısı ve yerleri planlanmalıdır. Üstelik inşaat maliyeti de önemlidir. Bu, temel olarak arama ve sondaj, akifer testleri, inşaat malzemesi, nakliye, kazı hacmi, su alma yapısı (cazibeli akış durumunda) veya işletme kuyuları, pompalar ve enerji beslemesine bağlıdır. Yukarıda bahsedilen her bir bileşen, uzmanlık ve iyi bir planlama gerektirir.

Baraj gövde tipinin seçimi amaca, işleve ve malzeme koşullarına göre belirlenir. Baraj tipi ne olursa olsun (toprak veya kaya dolgu, beton, klasik harç, plastik beton vb.) Su temini için bir yeraltı barajında en önemli konu suyun nasıl elde edileceği ve tesisin nasıl işletileceğidir. Pompajlı projelerde iş, baraj arkasındaki rezervuardaki üretim kuyuları ile yer altı suyunun sızdırmazlığını sağlayacak gövdenin inşası ve pompalanmasından ibarettir. Cazibeli su elde edilecekse suyun nereden alınacağı (alttan, ortadan veya gövde üzerinden taşımali), su alma yapısının nasıl inşa edileceği, suyun nasıl iletileceği ve yeryüzüne nasıl ve nerede çıkarılacağı proje aşamasında belirlenir.

Akiferin topografyası ve konumu, cazibeli ve pompajlı yeraltı barajı için belirleyicidir. Örneğin yüksek eğimli vadilerde alüvyal akiferlerde inşa edilen yeraltı suyu barajlarında, baraj arkasında önemli bir ek hacim kazanılamayacağı için dipten su alınmasına gerek yoktur. Böyle bir durumda su, baraj gövdesinin ortasından bir boru ile veya kret üzerinden taşarak alınabilir. Ancak düşük eğimli vadilerde ve kalın akiferlerde kuyulardan pompaj ve cazibeli yöntem düşünülebilir. Cazibeli yöntem seçilirse suyun mümkün olduğunca derinden alınması ve böylece su alma kotu üzerinde akifer hacminin fazla olması tercih edilmelidir.

Böyle bir durumda su alma yapısı ne kadar derine inşa edilirse, cazibeli ile o kadar fazla su alınabilir. Bununla birlikte, su alma seviyesi daha derine düştükçe, boru hattı için kazı hacmi ve maliyeti

artmaktadır. Kuyulardan pompalama planlanıyorsa, kuyu yerlerinin seçimi için detaylı bir hidrojeolojik çalışma yapılır. Bu çalışmalardan elde edilen verilere göre en uygun tasarım, yapım ve işletme yöntemi belirlenir. Türkiye’de son 20 yılda yapılan yeraltı barajlarının tamamına yakını cazibelidir. Sadece Elmadağ Kargalı barajı, dağıtım deposuna terfi ile işletilmektedir (Şekil 6, Çizelge 1).



Şekil 6. Türkiye’de YEP’den önce inşa edilen bazı yeraltı barajlarında su alma yöntemleri

Figure 6. Water intake methods in some groundwater dams built before the YEP in Turkey

Çizelge 1. Şekil 6’deki yeraltı barajlarına ait bazı bilgiler

Table 1. Data on the groundwater dams in Fig. 6

	Yahşihan	Malıboğazi	İskilip	Elmadağ
Yeri	Kırıkkale	Ankara-Kalecik	Çorum	Ankara
İnşa yılı	2003	2005	2010	2012
Amacı	İçme	Sulama	Sulama	İçme
Akifer	Alüvyon	Alüvyon	Alüvyon	Alüvyon
Gövde tipi	Beton+homojen	Kil çekirdekli kum-çakıl	Kil çekirdekli kum-çakıl	Kil çekirdekli kaya
Gövde yüksekliği (m)	14	20,6	13	26
Kret uzunluğu (m)	20	50	55	213
Kapasite (hm ³ /yıl)	0,7	1,0	1,0	2,5
İnşa eden	İl Özel İdaresi	DSİ	DSİ	ASKİ
İşleten	Yahşihan Belediyesi	Sulama Birliği	İskilip Belediyesi	Elmadağ Belediyesi

Malzeme ve İmalat Kalitesi (Materials and Construction Quality)

Yeraltı barajlarında geçirimsiz perdenin akiferin tabındaki geçirimsiz formasyona ulaşması gerekir. Dünyadaki başarısız yeraltı barajlarında temel sorun baraj gövdesinin altından kaçaklardır (Nilsson 1988, Hanson ve Nilsson 1986, Apaydın 2014).

Kazı çukuruna gelen suyun drenajı, güvenli, hızlı ve kaliteli bir inşaat için çok önemlidir. Çözüm, kazı çukurunun akış yukarısında bir kuyu açmak veya gerekirse proje aşamasında açılan kuyular işletme amacıyla kullanılabilir. Yüzer pompalar ise baraj gövdesinin arkasında geçici havuzlar

oluşturularak çalıştırılabilir. Örneğin, Malıboğazı ve Kargalı yeraltı barajında güvenli kazı ve kaliteli inşaat için sırasıyla 60 l/s ve 200 l/s üzerindeki suyu tahliye etmek için yüzer pompalar kullanılmıştır. Yeraltı barajlarında dolgudaki malzeme kalitesi ve sıkıştırma konularındaki standartlar yer üstü barajlarıyla aynıdır. Nilsson (1988) dolgu tip yeraltı barajlarında yerüstü barajlarına göre daha ince bir gövdenin yeterli olacağı belirtmekte ancak bir oran veya belirli bir kalınlık vermemektedir. Yeraltı barajlarında gövde menba ve mansaptan akifer malzemesi ile desteklenmiş olduğundan, yerüstü barajlarındaki kadar hassas bir şev stabilitesi, devrilme analizi gibi çalışmalara gerek duyulmamaktadır. Gövdenin inşa edilip etrafının doldurulmasıyla güvenli hale gelmesi sağlanmaktadır. Beton, plastik beton veya enjeksiyon yöntemlerinde ise standartlar yöntemlere göre değişmektedir.

Gövde inşaatı için akifer kalın ise kazı ve dolgu maliyeti yüksek olacağı için plastik beton (slurry wall) yöntemi uygulanabilir. Böylelikle daha büyük ihtiyaçları karşılayacak büyük boyutlu yeraltı barajları inşa ederek geçmişte inşa edilmiş olanlardan daha fazla su depolamak mümkündür. Dünyada kaya ortamlarında inşa edilen bazı yeraltı barajlarında enjeksiyon perdesi ve kesişen kazık yöntemi uygulanmıştır (Ishida ve diğ., 2011; Apaydın 2014). Hangi yöntem uygulanırsa uygulansın standartlara uygun imalat yapılması esastır.

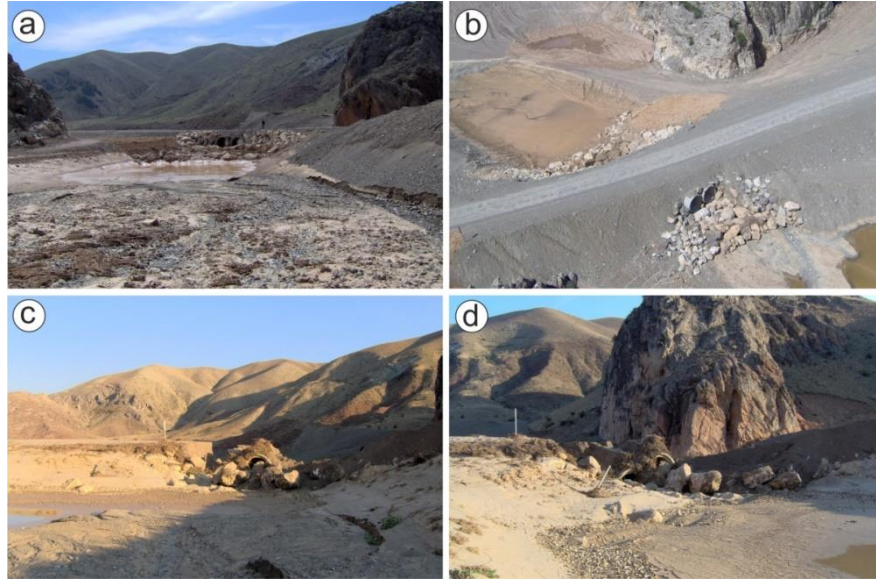
İzleme, İşletme ve Yönetim (Monitoring, Operation and Management)

İzleme (monitoring), su depolama yapılarında yer seçimi, projelendirme ve inşaat kadar önemlidir. İzlemeyle elde edilen veriler o tesis için olduğu kadar gelecekteki başka projeler için de değerlidir. Ne yazık ki, küçük su yapılarında izleme genellikle ihmal edilmektedir. Türkiye'de son yıllarda inşa edilen yeraltı barajlarının sürekli izlenmesi gerçekleştirilememiştir. Rezervuar su seviyesi sadece Malıboğazı (Apaydın 2009) ve İskilip (Apaydın 2014) yeraltı barajlarında bir süre izlenebilmiştir.

Cazibeli yeraltı barajlarında, debi ve su seviyesi uzun süre ölçülerek akarsulardakine benzer bir anahtar eğri oluşturulabilir. Anahtar eğrisi oluşturulduktan sonra, hangi seviyeye karşılık akiferden ne kadar su alınabileceği, sistemin kuraklığa veya yağışlı yıllarda yüksek beslenmeye nasıl tepki vereceği gibi sorular cevaplandırılabilir.

Yeraltı barajları yer altında olmasına rağmen sel ve taşkınlardan zarar görme olasılığı vardır. Ankara-Kalecik-Malıboğazı yeraltı barajı böyle bir duruma maruz kalmıştır. Baraj inşaatından bir yıl sonra (2005) meydana gelen selde yerüstündeki yapılar (gözlem kuyuları, eksen yerinde yüzeysel akışı sağlayan büzler) sel nedeniyle hasara uğramış, gerekli onarımlar yapılmıştır (Şekil 7). Bu tür bir duruma karşı önlemleri önceden almak gerekmektedir.

Yeraltı suyu yapay besleme barajlarının ve besleme hendeklerinin tabanında bir süre sonra kil-silt malzemeden oluşan kaymak tabakası oluşmakta ve bu tabaka rezervuardan akifere beslenmeyi engellemektedir. Bu tabakanın zaman zaman sıyrılarak temizlenmesi gerekebilmektedir. Yapay besleme kuyularında ise tıkanma olayına karşı önlemler alınmalı, mümkün olduğunca askıda katı maddeden arındırılmış su ile besleme yapılmalıdır. Tesislerin bu yönüyle sürekli gözlem altında tutulması ve bakım-onarımının yapılması uygulamanın başarısı için önemlidir.



Şekil 7. Maliboğazı yeraltı barajının inşa edilip çevre düzenlemesi yapıldıktan (Nisan 2005) hemen sonraki (a ve b) ve 5 ay sonra (Eylül 2005) taşkından hasar gören hali (c ve d)

Figure 7. States of the Maliboğazı groundwater dam just after the construction and landscaping (April 2005, a and b), and after the flood damage (September 2005, c and d)

SONUÇ VE DEĞERLENDİRME (CONCLUSION AND EVALUATION)

Yeraltı barajları çoğunlukla yerel ihtiyaçları karşılayabilecek kadar küçük kapasiteli depolama yapılarıdır. Yerüstü barajlarına göre gövde hacmi daha küçük, sanat yapıları yönünden daha sade ve bu nedenle inşaat maliyeti daha düşüktür. Yerüstü barajlarına göre daha sade, daha ucuz ve genellikle daha küçük boyutlu olmalarına rağmen araştırma teknikleri yönünden daha karmaşık olabilmektedir. En uygun yer seçimi, su potansiyelinin doğru hesaplanması, mevsimsel etkiler, sınır koşulları ve işletme seçenekleri gibi projelendirmeye esas verilerin analizi bu konuda uzman kişiler tarafından yapılabilir. Bunun için en temel koşul; hidrojeoloji konusunda uzmanlık ve yeraltı barajları konusunda bilgiye sahip olunmasıdır. Yeraltı suyu yapay besleme yöntemleri çok değişik şekillerde uygulanabilmektedir ve seçilen yönteme göre dahi uzmanlık ve deneyim gerektirmektedir.

Yeraltı barajları ve yeraltı suyu yapay besleme yöntemlerinin uygulanabilmesi için ülkemizde uygun yerler bulunmaktadır. Bu tür yerlerin araştırılması ve uygulanması son derece olumludur. Ancak YEP’in uygulanmasında bazı sorunlar bulunmaktadır. YEP başlangıcında Türkiye’de yeraltı barajları ve yeraltı suyu yapay besleme yöntemleri konusunda deneyimin sınırlı olması nedeniyle özellikle doğru yerlerin seçimi ve en uygun projenin uygulanması konusunda başarısızlık ihtimali vardır. Projede karar vericiler tarafından belirlenen sınırlı süre ve skor hedefi uygulayıcıları acele davranarak hataya zorlayabilecek diğer hususlardır. Yine de Türkiye’de ve dünyadaki mevcut örneklerden mühendisler, yöneticiler ve üst düzey karar vericiler tarafından gerekli derslerin çıkarılması ve böylece uygulamaların en az hata ile gerçekleşmesi beklenmektedir. YEP’den beklenmesi gereken diğer bir husus ise, elde edilecek deneyimlerin başarı ve başarısızlık yönleriyle sektör ile paylaşılarak, bu deneyimlerin gelecekte uygulanacak projelere aktarılabilmesidir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Abdoulhalik, A., Ahmed, A.A., 2017. The effectiveness of cutoff walls to control saltwater J. Environ. Manage. 199, 62–73.
- Akbaş, A., 2014. Türkiye Üzerindeki Önemli Kurak Yıllar, Coğrafi Bilimler Dergisi. Cbd 12 (2), 101- 118.

- Ali, E., Doğan, A., 2017. Modeling of Büyük Cırcıp Groundwater Recharge Dam using HYDRUS-1D, Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi (European Journal of Science and Technology), Cilt 7, No. 11, S.7-17.
- Altındaş, E.T., 2018. 19. yüzyılda Osmanlı Devleti'nde Yaşanan Kuraklığın Ankara'ya Yansıması, Çanakkale Araştırmaları Türk Yılığ, sayı 24, 1-3.
- Apaydın, A., Demirci Aktaş, S., Ekinci, O., 2005. Su Kaynaklarının Değerlendirilmesinde Farklı Bir Yaklaşım: Yeraltı Barajları, II. Ulusal Su Mühendisliği Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 153-165, 21-24 Eylül 2005 Gümüşhane-İzmir.
- Apaydın, A., Zengin E., 2009. Maliboğazı Groundwater Dam: An Alternative Model for Semi-Arid Regions of Turkey, Environmental Earth Sciences, (2), 339-345.
- Apaydın, A., Demirci Aktaş, S., Kaya, S., 2009a. Yeraltında Su Depolama: Yeraltı Barajları, Mavi Gezegen, Popüler Yerbilim Dergisi, TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası yayını, Sayı 14, 44-53.
- Apaydın, A., 2012. Dual Impact on the Groundwater Aquifer in the Kazan Plain (Ankara-Turkey): Sand-Gravel Mining and Over-abstraction, Environmental Earth Sciences, Volume 65, Number 1, 241-255, DOI: 10.1007/s12665-011-1087-8.
- Apaydın, A., 2011. Groundwater Legislation in Turkey: Problems of Conception and Application, Water International, International Water Association (IWRA) Volume 36, Number 3, 314-327.
- Apaydın, A., 2010. Response of Groundwater to Climate Variations: Fluctuations of Groundwater Level and Well Yields in the Halacılı Aquifer (Cankiri-Turkey). Environmental Monitoring and Assessment, 165:653–663.
- Apaydın, A., 2014. Yer Seçiminden İşletmeye Yeraltı Barajları, DSİ Genel Müdürlüğü Destek Hiz. Daire Başkanlığı Basım ve Foto-Film İşletme Müdürlüğü, (basılı kitap) ISBN:978-605-64763-0-3, web:http://www.dsi.gov.tr/docs/yayinlarimiz
- Apaydın, A., Demirci Aktaş, S., Kaya S., 2015. Ankara-Çankırı-Çorum Bölgesinde Yeraltı Barajları Konusunda Güncel Gelişmeler, MÜHJEO'2015 Ulusal Mühendislik Jeolojisi Sempozyumu, Mühendislik Jeolojisi Derneği ve KTÜ Jeoloji Müh. Bölümü Ortak Etkinliği, 3-5 Eylül 2015 Trabzon, Bildiriler kitabı, 397-404.
- Apaydın, A., Zengin E., 2016. A combined surface and groundwater storage project: the Elmadag dam, Turkey, Quarterly Journal of Eng. Geology and Hydrogeology, (Technical Note) doi:10.1144/qjgeh2015-096, Vol. 49, pp. 237–243.
- Apaydın, A., Kaya, S., 2017. Ankara- Nallıhan-Kabaca yeraltı barajı jeoteknik planlama raporu, DSİ 5. Bölge Müdürlüğü, 46 s
- Apaydın A., 2019. Vadi Alüvyonlarında İnşa Edilecek Yeraltı Barajlarında Su Alma ve İşletme Seçeneklerinin Bir Analizi, DSİ Teknik Bülteni, Sayı: 131, 21-33.
- Apaydın A., Ocakoglu F., 2020. Response of the Mogan and Eymir lakes (Ankara, Central Anatolia) to global warming: Extreme events in the last 100 years, Journal of Arid Environments, 183 (2020) 104299, <https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2020.104299>.
- Baris, M.E. and Karadag, A.A., 2007. Water resources management issues in Turkey and recommendations, *Journal of Applied Sciences*, 7 (24), 3900–3908.
- Botero-Acosta, A., Donado, L.D., 2015. Laboratory scale simulation of hydraulic barriers to seawater intrusion in confined coastal aquifers considering the effects of stratification. *Procedia Environ. Sci.* 25, 36–43.
- Bozyiğit, R., Tapur T., 2009. Konya Ovası ve Çevresinde Yeraltı Sularının Obruk Oluşumlarına Etkisi, Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, sayı 21, 137-155.
- Cantalice, J.R.B., Piscoya, V.C., Singh, V.P., et al., 2016. Hydrology and water quality of a underground dam in a semiarid watershed. *Afr. J. Agric. Res.* 11 (28), 2508–2518.
- Carter, F., Tigrek S, Kibaroglu A., 2012. Water supply crisis in Ankara: Review and comparison of the “1995 master plan report on Ankara water supply project”, *Scientific Research and Essays Vol.* 7(3), pp. 288-299, DOI: 10.5897/SRE10.833..

- Ceylan, A, Turgu E, İnal İ, Mollamahmutoğlu A, Aydoğan A., 2009. Türkiye’de Son Yıllarda Gözlenen Kuraklık Hadiselerinin Değerlendirilmesi, Su Vakfı Dergisi, Su Kaynakları, 2, 1-11.
- Chang, Q., Zheng T, Zheng X, Zhang B, Sun Q, Walther M., 2019. Effect of subsurface dams on saltwater intrusion and fresh groundwater discharge, Journal of Hydrology 576, 508–519.
- Çelik., M., Yıldırım, T., 2006. Hydrochemical evaluation of groundwater quality in the Çavuşçayı basin, Sungurlu-Çorum, Turkey, Environmental Geology, 50, 323-330.
- DHA, 2016. Ankara Türkiye'nin ilk 'Kargalı Yeraltı Barajı' Kurudu, www.haberler.com, (son erişim tarihi 29 Mayıs 2021)
- dos Santos, J.P. & Frangipani, A. 1978. Barragens Submersas—Uma Alternativa para o Nordeste Brasileiro. In: Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia, São Paulo, Vol. 2. Anais ABGE, 1, 119–126.
- DSİ, 2016. Jeoteknik Etüt Şartnamesi, DSİ Jeoteknik Hizmetler ve Yeraltısuları Dairesi Başkanlığı, 132 s.
- Erlor, M.Y., 1997. Ankara ve Konya Vilayetlerinde Kuraklık ve Kıtık (1845 ve 1874 Yılları), Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 287 s.
- Erlor, M.Y., 2010. Osmanlı Devleti’nde Kuraklık ve Kıtık Olayları (1800-1880), (1. Baskı). İstanbul: Libra Yay. 400 s.
- Ertsen, M., Hut R., 2009. Two waterfall do not hear each other. Sand-storage dams, sciences and sustainable development in Kenya. Physics and Chemistry of the Earth, 34, 14-22.
- Evcimen, T.A., Tiğrek Ş., 2011. Susuz Başkent; Ankara, II. Su Yapıları Sempozyumu - 16-18 Eylül, Bildiriler kitabı, 303-315, Diyarbakır.
- Foster, S, Azevedo, G. Baltar A., 2002. Subsurface dams to augment groundwater storage in Basement Terrain for Human Subsistence-Brazilian Experience” World bank, GWMate Case Profile Collection, Vol. 5, P. 5.
- Foster, F., Tuinhof A., 2004. Brazil, Kenya: Subsurface dams to augment groundwater storage in basement terrain for human subsistence, World Bank Sustainable Groundwater Management Lessons from Practice, pp. 1–8.
- Göçmez, G., İşçioğlu A., 2004. Konya Kapalı Havzasında Yer altı Suyu Değişimleri, I. Yeraltı Suları Ulusal Sempozyumu (23-24 Aralık, Konya) Bildiriler Kitabı, s.19-28.
- Hanson, G., Nilsson A., 1986. Groundwater dams for rural-water supplies in developing countries. Ground Water, vol 24, no:4, 497-506.
- Hartung, F.K., Gh. R., 1987. Historische Talsperren im Iran. in Garbrecht, Günther, Historische Talsperren, 1, Stuttgart: Verlag Konrad Wittwer, pp. 221–274.
- Hut R, Ertsen M, Joeman N, Vergeer N, Winsemius H, Giessen N., 2007. Effects of sand storage dams on groundwater levels with examples from Kenya. Physics and Chemistry of the Earth 33 (2008) 56–66.
- Ishida, S., Kotoku, M., Abe, E., Fazal, M.A., Tsuchihara, T., Imaizumi M., 2003. Construction of subsurface dams and their impact on the environment. RMZ - Materials and Geoenvironment, 50, 149–152.
- Ishida, S., Tsuchihara, T., Imaizumi, M., 2006. Fluctuation of NO₃-N in groundwater of the reservoir of the Sunagawa Subsurface Dam, Miyako Island, Japan, Paddy Water Environ 4: 101–110.
- Ishida, S., Tsuchihara, T., Yoshimoto, S., Imaizumi M., 2011. Sustainable use of groundwater with underground dams. Japan Agricultural Research Quarterly, 45(1): 51-61.
- Jamali, I.A., Olofsson, B., Mörtberg, U., 2013. Locating suitable sites for the construction of subsurface dams using GIS. Environ. Earth Sci. 70 (6), 1–15.
- JGRA, 2004. Technical Reference for Effective Groundwater Development, Japan Green Resources Agency (J-Green), <http://www.green.go.jp>.
- Kaleris, V.K., Ziogas, A.I., 2013. The effect of cutoff walls on saltwater intrusion and groundwater extraction in coastal aquifers. J. Hydrol. 476, 370–383.
- Karademir, Z., 2014. İmparatorluğun Açlıkla İmtihanı (1550-1660), Kitap yayınevi, 373 s.

- Körbalta, H., 2019. Türkiye’de yerel su güvenliği, *Güvenlik Bilimleri Dergisi*, Mayıs 2019, Cilt:8 Sayı:1, 55-84, DOI:10.28956/gbd.562965.
- Luiz, D.S.G.J., Vieira, F.P., Mannathal, H.V., 2018. Use of electrical resistivity tomography in selection of sites for underground dams in a semiarid region in southeastern Brazil. *Groundwater Sustain. Dev* S2352801X17301868.
- Nagata, S., Enami, N., Nagata, J., Katho, T., 1993. Design and construction of cutoff walls for subsurface dams on Amami and Ryukyu islands in the most southwestern part of Japan. *IAH Selected Papers on Environmental Hydrogeology*, 4, 229–245.
- Nilsson, A., 1988. *Groundwater dams for small-scale water supply*, Intermediate Technology Publications Ltd. London, pp. 69.
- Nissen-Petersen E., 1982. *Rain Catchment and water supply in rural Africa: A manual*. Holder&Stoughton, Great Britain. 83 p.
- Ouerdachi, L., Boutaghane, H., Hafsi, R., Boulmaiz Tayeb, F., Bouzahar, F., 2012. Modeling of underground dams Application to planning in the semi-arid areas (Biskra, Algeria), *Energy Procedia* 18, 426-437.
- Önder, H., Yılmaz, M., 2005. Underground dams, A tools of sustainable development and management of groundwater resources. *European Water*, 11(12): 35-45.
- Peksezer, A., 2010. *Artificial recharge of groundwater In Küçük Menderes Basin. A thesis submitted to the graduate school of Natural and Applied Sciences of The Middle East Technical University*, 113 p.
- Peksezer, A., Yazıcıgil, H., 2011. Yapay yeraltı suyu beslenimi: Küçük Menderes havzasından bir örnek, 64. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bildiri Özleri kitabı, 25-29 Nisan, Ankara.
- Sayit, A.P., Yazıcıgil H., 2012. Assessment of artificial aquifer recharge potential in the Kucuk Menderes River Basin, Turkey, *Hydrogeology Journal*, Volume 20:755-766.
- Raju, N.J., Reddy, T.V.K., Munirathban, P., 2006. Subsurface dams to harvest rainwater—a case study of the Swarnamukhi River basin, Southern India *Hydrogeology Journal* 14: 526–531.
- Raju, N.J., Reddy, T.V.K., Muniratnam, P., Gossel, V., Wysick, P., 2013. Managed aquifer recharge (MAR) by the construction of subsurface dams in the semi-arid regions: a case study of the Kalangi river basin, Andhra Pradesh. *J. Geol. Soc. India* 82 (6), 657–665.
- Santos, J.P., Frangipani, A., 1978. Barragens Submersas-Uma Alternativa Para Nordeste Brasileira, in *Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia*, Vol. 2, Sao Paulo, 119-126 (Anais ABGE, 1).
- Selman, A., Şimşek, M., Çetinkaya, G., Öztürk, M.Z., 2019. Erinç Yağış Etkinlik İndisi’ne Göre Belirlenen Türkiye İklim Bölgelerinin Rejim Karakteristikleri, 1. İstanbul Uluslararası Coğrafya Kongresi Bildiri Kitabı, 20-22 Haziran, 2019, İstanbul, 752-760.
- Silva, D.A., Rego Neto, J., 1992. Avaliação de Barragens Submersíveis para Fins de Exploração Agrícola no Semi-árido. In: *Congresso Nacional de Irrigação e Drenagem*, Natal, Anais ABID, 1, 9, 335–361.
- Uyanık, N., Sarı, M., 2011. Cumhuriyet döneminde yaşanan kuraklık felaketleri üzerine bir değerlendirme, *Tarihin Peşinde-Uluslararası Tarih ve Sosyal Araştırmalar Dergisi*, Yıl:2011, Sayı: 5, 141-176.
- Yılmaz, M., 2003. *Control of groundwaters by underground dams . A thesis submitted to the Graduate School of Natural and Applied Sciences of The Middle East Technical University*, 80 p.
- Zarkesh, MMK., Ata D., Jamshidi, A., 2012. Performance of underground dams as a solution for sustainable management of Drought, *Journal of Biourbanism*, 1-45.



A C4.5 – CART DECISION TREE MODEL FOR REAL ESTATE PRICE PREDICTION AND THE ANALYSIS OF THE UNDERLYING FEATURES

¹Sait Can YÜCEBAŞ , ²Melike DOĞAN , ³Levent GENÇ 

¹Canakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Engineering, Computer Engineering, Canakkale, TÜRKİYE

²Laren Engineering Map Design, Mugla, TÜRKİYE

³Canakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Architecture and Design, City and Region Planning, Canakkale, TÜRKİYE

¹can@comu.edu.tr, ²larenharita@gmail.com, ³leventgc@comu.edu.tr

(Geliş/Received: 23.10.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 23.01.2022)

ABSTRACT: The machine learning approaches are used in different domains for price prediction. Real estate price prediction comes to fore in recent years. However, most of the studies focus on the prediction performance and the factors affecting the price are often ignored. In this study, a C4.5 – CART model to predict the residential real estate prices is developed. This model is capable of predicting both numeric and categorical price for real estate properties. In addition, the factors affecting the price are revealed and analyzed in detail. The performance of the developed model is compared to Direct Capitalization model, which is used as a gold standard in the domain. Both models are tested on a dataset that includes updated real time data that is gathered by a web scraper. For numeric prediction, RMSE of the developed model is 13.169 and 358.69 for the Direct Capitalization model. KAPPA and accuracy is used for the categorical prediction. The model has 81% KAPPA and 88% accuracy.

Keywords: Machine learning, Decision tree, C4.5, CART, Direct Capitalization

Gayrimenkul Fiyat Tahmini ve Alttaki Özelliklerin Analizi İçin C4.5 – CART Karar Ağacı Modeli

ÖZ: Fiyat tahmini için makina öğrenmesi uygulamaları farklı alanlarda kullanılmaktadır. Gayrimenkul alanında fiyat tahmini son yıllarda ön plana çıkmaktadır. Ancak, çalışmaların büyük bölümü tahmin performansına odaklanmış olup fiyata etki eden faktörlerin incelenmesi göz ardı edilmiştir. Bu çalışmada gayrimenkul fiyat tahmini için bir C4.5 – CART ağacı modeli geliştirilmiştir. Bu model hem nümerik hem de kategorik fiyat tahmini yapabilmektedir. Ek olarak fiyata etki eden faktörler detaylıca analiz edilerek ortaya çıkarılmıştır. İlgili modelin performansı bu alanda bir altın standart olan Direkt Kapitalizasyon modeli ile karşılaştırılmıştır. Her iki model web kazıyıcı tarafından elde edilen güncel gerçek zamanlı veri kümeleri üzerinde test edilmiştir. Nümerik tahmin için geliştirilen modelin kök ortalama kare hatası 13.169 iken Direkt Kapitalizasyon için 359,69 bulunmuştur. Kategorik tahmin için kesinlik ve KAPPA metrikleri kullanılmıştır. Modelin KAPPA sayısı %81 ve kesinlik değeri %88'dir.

Anahtar Kelimeler: Makine öğrenmesi, Karar ağacı, C4.5, CART, Direkt kapitalizasyon

1. INTRODUCTION

In today's volatile economy, determining the prices of properties by certain standards is very important for economic stability. The seller, the buyer and the intermediary stakeholders determine property prices for sales. Stakeholders offer prices within a certain range by evaluating the pros and

cons of the real estate by comparing them to other similar sales. However, the absence of a standard for the pricing makes price determination difficult and leads to extremely low or extremely high-end values in the market.

It is quite clear that a model should be created to establish a standard for the pricing. This model should determine the most effective parameters on the price for different conditions. When the studies in the literature are examined, it is seen that different methods are used to determine the real estate prices.

In the hedonic model (HM), price estimation is based on regression calculations. The parameters that are thought to affect the price is evaluated extensively (Ward and Gleditsch, 2019). In addition, a specific weight constant is determined for each of these parameters (Ward and Gleditsch, 2019). An expert opinion is required for this weighting scheme (Mayer et al., 2019). The disadvantages of these methods are the need for vast amount of parameters to determine the correct price and the need for expert opinion to calculate the weight of parameters.

Apart from HM there are studies that use machine learning (ML) for the price estimation. When the studies in this domain are examined, we see that mostly Artificial Neural Networks (ANN) (Varma et al., 2018; Wang et al., 2019), Deep Learning (DL) (Piao et al., 2019) and Regression (Rg) (Madhuri et al., 2019) methods are used. There are also studies that compare the ML methods with each other (Truong, 2020; Phan, 2018; Park and Bae, 2015).

Most of the studies, whether ML or HM, focus on the performance of the model in price prediction. Some studies (He et al., 2021; Sawant et al., 2018) list the factors that affect the price; however, the relation between these factors are not analyzed as a whole in most of the studies. Another deficit is that these studies focus on numerical price and are far from making a categorical evaluation.

Based on these shortcomings, we aim to create a model with high prediction performance and can learn by itself without the need for expert opinion and shows the effect of the parameters on this prediction. In order to achieve these goals, a model that uses CART (Breiman et al., 1984) for numerical price prediction and C4.5 (Salzberg, 1994) for categorical price classification is developed. To reveal the performance of the model, it is compared to the Direct Capitalization (DC), which is a sub branch of HM. Specific web scrapper is designed to gather the real time data from the web. Both methods are run on the residential ads for sale in Cumhuriyet district in Canakkale.

2. RELATED WORK

Machine learning methods used for property price prediction can be grouped into regression, black box, and decision tree approaches. The paragraphs below, present the current machine learning studies for real estate price prediction in terms of the methods used, their advantages and drawbacks.

Most of the regression-based studies consider factors independently. They examine the relation between the price and a specific factor once at a time. (Rave et al., 2019) applied a linear regression-based approach to predict real estate prices. Although the focus of the study was price prediction, their main contribution was on big data regression.

(Wu et al., 2019) applied a similar model on spatiotemporal determinants. They used weights for geographical and temporal variables. With the use of weights, they stated that the regression model becomes more flexible in determining spatial and temporal variables.

(Manasa et al., 2020) compared the prediction performance of regression based models. Lasso, ridge and linear regression models were compared in terms of error metrics and no significant difference was found. In general regression based methods can be used for numeric price prediction, however, they fail to perform well in categorical price prediction.

The black box approaches such as artificial neural networks (ANN) and its derivatives are also used in the related domain. (Li and Chu, 2017) used ANN for price prediction. Financial variables such as income, loan and growth rates were used to predict the house price indexes. They compared back propagation with radial basis networks and no significant differences were found.

In another ANN study (Zhang et al., 2012) factors other than the structural characteristics of the property were used for price prediction. In this study, parameters such as income, population, and gross domestic product were emphasized. Since studies using black box approaches focus on prediction performance, there are many studies comparing ANN with other machine learning methods. (Peter et al., 2020, Abidoeye and Chan, 2017) presented a detail analysis of these studies.

In (Mukhlshin, 2017) study, ANN was compared to fuzzy and nearest neighbor models. Fuzzy model outperformed the ANN and, the effect of the variables used on the prediction result were not given.

In another study (Khalafallah, 2008) the effect of ANN architecture and hyper parameter tuning over the result was discussed. This study revealed that the architectural design and the hyper parameters could dramatically affect the prediction performance.

Among these studies, only (Abidoeye and Chan, 2017) focused on the variable importance. These were given as relative importance measures. However, it did not show the relationship of the factors with each other or their cumulative effect on the result. Related studies show that black box approaches produce successful results in price prediction. However, the biggest disadvantage of these methods is the difficulty to show the effect of the variables on the outcome. The relative importance of the variables can be calculated. However, this imposes a large computational cost. As the hidden layers in the architecture increase, it becomes very difficult to make the relevant calculations.

Decision tree (DT) based methods are preferred in real estate price prediction as they can show the effects of variables on each other and on the result as rules. In addition, they both numerical and categorical predictions can be made. When the studies in the literature are examined, it is seen that CART and Random Forest (RF) methods are frequently used in real estate price prediction.

(Afonso et al., 2019) compared the prediction performances of RF and Recurrent Neural Network (RNN) based on root mean square log error. RF outperformed RNN. The effect of variables on the outcome was not examined for either method.

Hog et al. (2020) compared the performances of RF and Hedonic methods. With a 6%, deviation in the hit rate RF showed a better prediction. In the related study, the relative importance of the variables was also calculated. In this way, the effect of the variables on the result was determined. However, the interactions of the variables with each other were not analyzed.

(Levantesi and Piscopo, 2020) examined the effect of socioeconomic variables on price using RF. In this study, variables such as demand, population growth, and migration were used. (Breiman, 2001) variable importance was run on the RF model and the relative effect of the variables on the result was shown.

In another study, (Sawant et al., 2018) the prediction performance of the RF model was compared with DT. R-Squared and mean absolute error metrics were used, and in both metrics, RF gave slightly better results. Variable importance was also calculated. However, it is used for feature reduction rather than showing the effect of variables on the prediction.

When the studies in the literature are examined, it is seen that regression, black box and DT-based methods are frequently used in real estate price estimation. The regression-based methods suffer from poor performance of categorical prediction. Black box approaches are quite successful in learning nonlinear relationships in high-dimensional data. However, it is very difficult to show the effect of the variables on the result due to the black box characteristics. Although relative importance can be calculated for the variables, this calculation becomes very costly as the number of hidden layers and the number of nodes in each layer increase. DT is one of the methods that can show the effect of the variables on the result according to their interactions with each other. The RF, in the form of DT ensembles, further improves the prediction performance. However, since the ensemble is a kind of black-box approach, it becomes difficult to explain the effect of the variables on the result in the form of rules as in the DT. In the light of this information, DT was preferred in our study to make both categorical and numeric predictions and to reveal the importance of the variables on the result, as inter related rules.

3. MATERIAL and METHOD

3.1. Material

In order to create a price prediction model, residential for sale category in Canakkale Cumhuriyet district is gathered by a web scraper based on python scrapy library. There are 61 residential ads for sale in the dataset and 11 attributes for each. The attributes and data types are presented in Table 1.

Table 1. Attributes and their data types

Attribute	Data Type
Unit Price (TL)	Numeric
Residential Type	Categorical
Number of Rooms	Categorical
Area (gross) (m ²)	Numeric
Current Floor	Categorical
Building Age	Numeric
Heating	Categorical
Number of Floors	Numeric
Deed	Categorical
Facade	Categorical
Fuel Type	Categorical

Two different predictions are made, numerical and categorical, in the related study. For categorical prediction, unit price is divided into three classes as "High", "Medium" and "Low". In order to determine the relevant class labels, standard deviation (σ) and mean (\bar{x}) is used for the value range of the unit price. The relevant calculation is done as follows:

$$\text{Low} = [\text{Min}_{\text{Unit_Price}}, \text{Min}_{\text{Unit_Price}} + \sigma]$$

$$\text{Medium} = [\text{Min}_{\text{Unit_Price}} + \sigma + 1, \bar{x} + \sigma]$$

$$\text{High} = [\bar{x} + \sigma + 1, \text{Max}_{\text{Unit_Price}}]$$

When the data set with categorical class labels is constructed according to the calculation above, there are 29 "Low", 20 "Medium" and 12 "High" class residential.

3.2. Method

In this study, decision tree (DT) is used to predict the sale prices both numerically and categorically and to examine the factors affecting the prediction. In addition, the performance of the model is compared with the DC, which is frequently used in the price prediction for real estate. In this section, the details of both models are given.

3.2.1 Decision Tree Models

Two different models based on DT are developed in order to make both numeric and categorical prediction. DTs are preferred because of their visual interpretation. By this way, the parameters that affect the pricing are determined.

The CART (Breiman et al., 1984) is used because the "Unit Price" attribute is numerical. The branching criterion in the related tree is determined as least squares. Suppose that n is the number of data points, x_i denotes each single data point, C is the class label, V is the attribute vector and f is the prediction function. Then the error rate between the actual unit price and prediction is calculated as in Equation 1.

$$\sum_{i=1}^n (C_i - f(v, x_i))^2 \quad (1)$$

The maximum depth for the regression tree is set as 10. The pruning algorithm (Salzberg, 1994) is used to minimize the repetitive paths. The minimum size required for a node to be divided into sub-branches is 4, and the minimum data number for a leaf is 2.

Since there are both numeric and categorical attributes, C4.5 (Salzberg, 1994) is used for classification. For the relevant model, the information gain ratio is used as the branch criterion. By this way, bias towards attributes with larger value range is prevented. Suppose that C is the class label and D is the data belonging to a certain class. The probability of the data i to belong class C_i, is p_i. Then relevant ratio is calculated as in Equation 2.

$$-\left(\sum_{i=1}^m p_i \log p_i\right) - \left[\left(\sum_{i=1}^m p_i \log p_i\right) \left(\sum_{i=1}^k \frac{D_{1i}}{D}\right)\right] \quad (2)$$

Similar to the regression tree in the first model, pruning is also used in the categorical model, the smallest node size is determined as 4 and the smallest leaf size is 2.

3.2.2 Direct Capitalization Model

DC is a sub branch of Hedonic calculation and widely preferred because it better states the financial and monetary condition of the property (Mayer et al., 2019). In this method, the value of a real estate is based on the annual rental income (Pinar and Demir, 2014). While applying the method, the expenses of the real estate and the rental losses due to its vacancy can be deducted (Onurlu, 2006; Yalçın et al., 2018). However, for the calculations made in the market, the expenses, loss caused by risk factors cannot always be estimated. For this reason, rental income can be used directly in the DC method (Michaletz and Artemenkov, 2018). Expenses and vacancy-rent loss are not taken into account in this study.

Capitalization rate (CR) is the rate calculated by dividing the annual rental yield of the real estate by the value. The most accurate approach to determine CR is to collect information from for sale and rental peers in the region. In the study, we also collected the rental information of the properties in the same region. The average unit price (AUP) is then calculated by the Equation 3. Here, p_r indicates the sale price and m gives the gross flat area.

$$AUP = \frac{\sum_{i=0}^{j=n} p_r}{\sum_{i=0}^{j=n} m} \quad (3)$$

AUP metric is used to calculate DC rate, which is the ratio between annual income and the AUP.

4. RESULTS

In this section, the results obtained from the DT model for categorical classification and unit price prediction are given and compared with the DC.

4.1. Unit Price Prediction

Since the unit price is numeric, CART with least squares is used. The maximum depth, the smallest leaf size and min. number of examples for branching are determined as 10, 2 and 4 respectively.

In order to create the model and determine the performance criteria, training and test datasets should be produced from the original dataset. It is important to preserve the class distribution of the original dataset in training and test sets to avoid any bias. Since this established model makes unit price estimation, the training and test data are created according to the distribution of this attribute in the original data. For this, the values given in Table 2 are calculated in the first step.

Table 2. The distribution of the unit price

Min Price (TL)	Max Price (TL)	Mean	Standard Deviation
2350	6847,826	3495,591	810,990

After the CART is built, we see that the most discriminative feature in the unit price prediction is the "Number of Rooms" attribute. According to the established tree, if the "Number of Room" attribute is "1+0" then the unit price is 3088 TL (Turkish Liras). For the values "3+2" and "5+1" the unit prices are predicted respectively as 6847 TL and 3111 TL. The tree structure is represented as sub-paths since it occupies a large space according to the rules specified in the page borders. The first two levels of the tree is given in Figure 1.

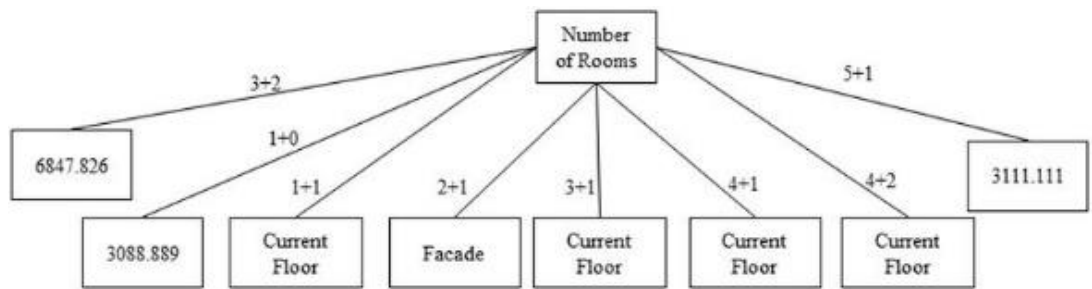


Figure 1. The first two levels of the regression tree

Given in Figure 1, apart from the branches for which direct price estimation is made, for some room numbers, branches are formed according to the "Floor" and "Facade" features. The subtrees formed for each room number value are presented in the following figures.

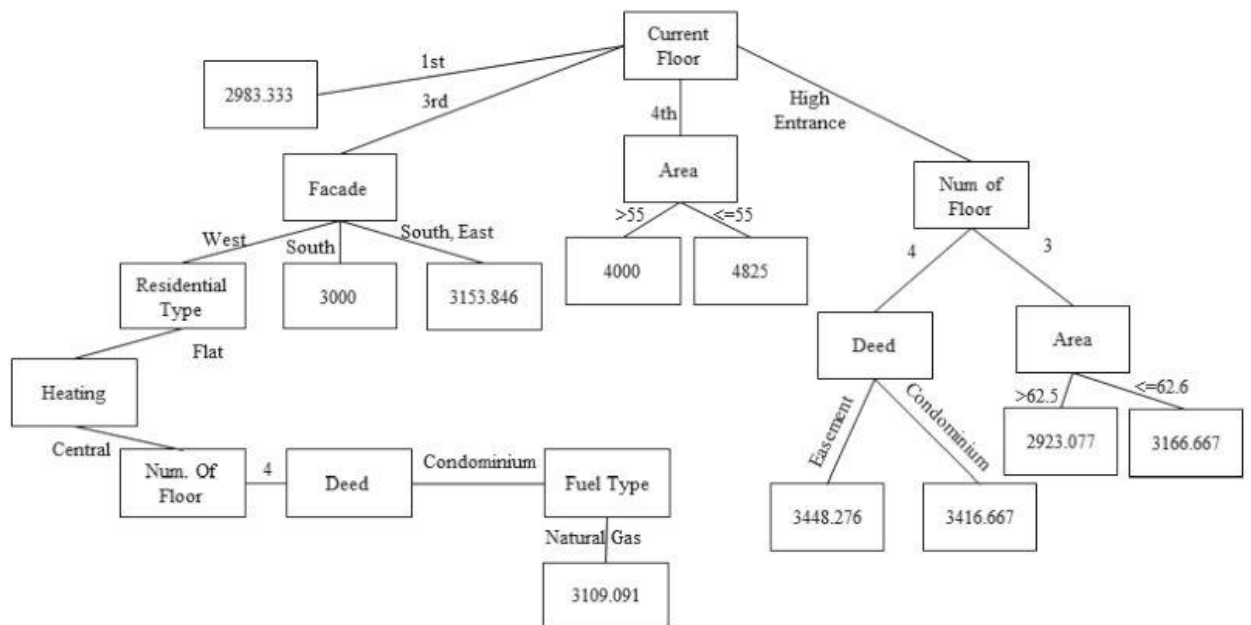


Figure 2. Sub regression tree for residences with 1+1 rooms

According to Figure 2, the most important attribute in the price prediction for the houses with 1+1 rooms is the "Floor". Accordingly, if the related house is on the first floor, the unit price prediction is given as 2983 TL. If the house is on the fourth floor, this time the area of the house is looked at, if the area is larger than 55 m², the unit price is 4000 TL, if it is smaller, the unit price is 4825 TL. If an apartment with 1+1 rooms is on the third floor, the "Facade" becomes important. If it is at a high

entrance, the number of floors of the building gains importance. The subtree formed for an apartment with 2+1 rooms is given in Figure 3.

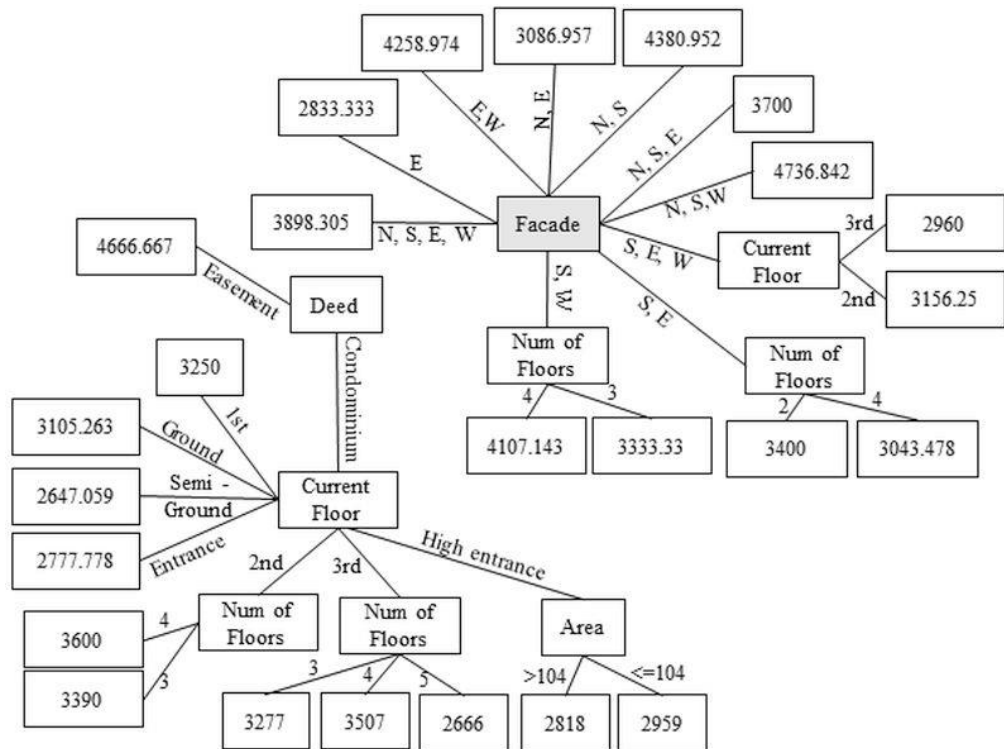


Figure 3. Sub-regression tree for residences with 2+1 rooms

According to Figure 3, "Facade" is the most important feature in price prediction for 2+1 flats. When the figure is examined, direct unit price prediction can be made for facades "East", "East-West", "North-East", "North-South-East", "North-South-West". For facades other than these, price predictions can be made by looking at the branches of the "Number of Floors", "Deeds" and "Floor" attributes.

The resulting subtree for the houses with 3+1 room number in Cumhuriyet district is given in Figure 4.

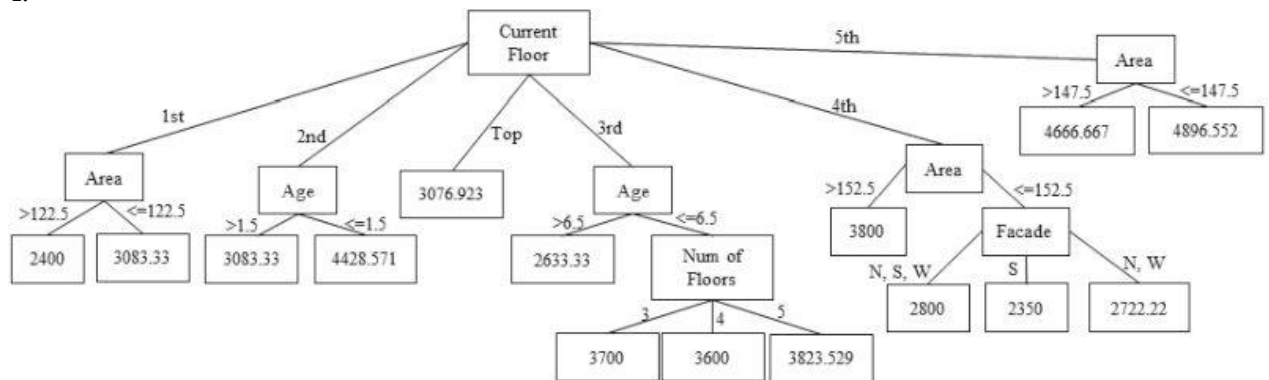


Figure 4. Sub-regression tree for residences with 3+1 rooms

For the flats with 3+1 rooms, the most important attribute in the price prediction is the "Current Floor" of the flat. While the unit price is predicted as 3076 TL for the flats on the top floor for the other floors, the prediction is made depending on the branching of the attributes of the flat area, "Building Age", and "Number of Floors".

For the flats with 4+1 and 4+2 rooms, the more compact subtrees are formed. That is because these flat types are very low in number Figure 5 represents the tree structures for these floor types.

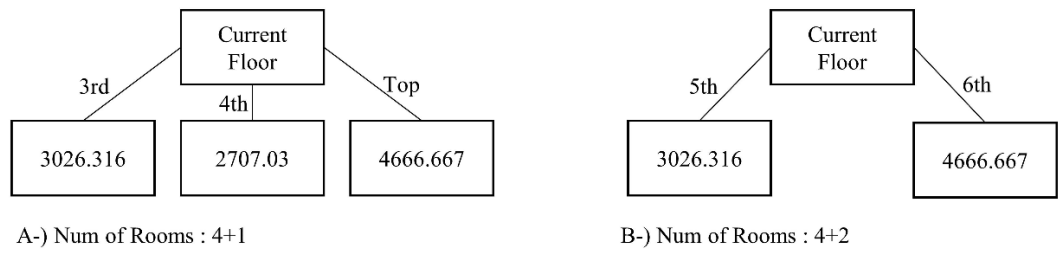


Figure 5. Sub-Regression tree for houses with 4+1 and 4+2 Rooms. A-) 4+1 flats B-) 4+2 flats

The price prediction is based on the “Current Floor” attribute for both flat types. When estimating the price for both types of flats, a price estimation is made according to the "Floor" attribute. If the 4+1 flat is on the third floor, the predicted unit price is 3026 TL. The prediction for the fourth and top floors are 2702 TL and 4666 TL, respectively. For 4+2 flats, the predicted unit price for those located on the fifth floor is 5121 TL. Those located on the sixth floor are 4444 TL.

4.2. Categorical Price Prediction

In order to group the unit prices under three classes (as explained in section 2.1), we calculated the distribution of the prices. This distribution is given in the Figure 6.

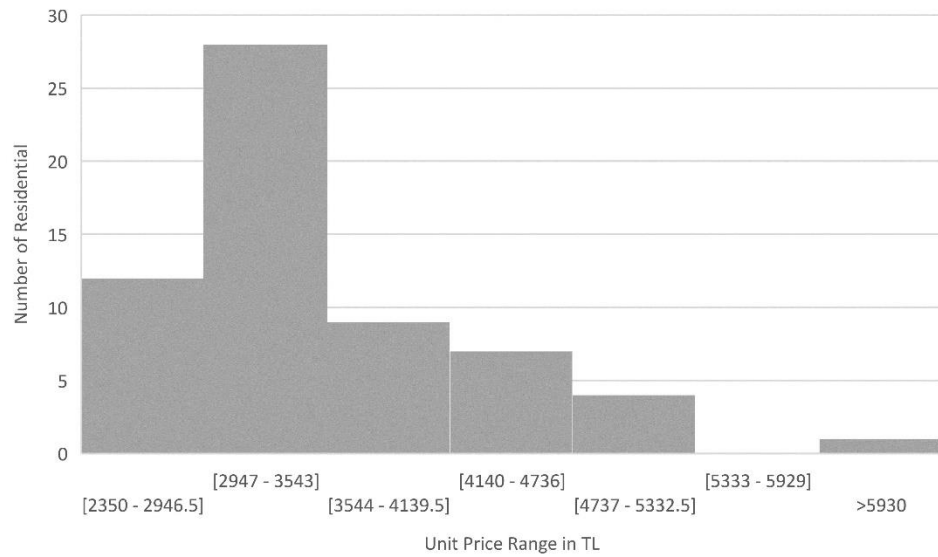


Figure 6. Distribution of unit prices of houses for sale in Cumhuriyet district

Figure 6 shows that most of the data is grouped close to the average unit price. Data as far as the standard deviation in the +/- direction from the mean is grouped as normal, and unit price values outside these limits are grouped as low and high. The classes are formed accordingly and the histogram graph is given in the Figure 7.

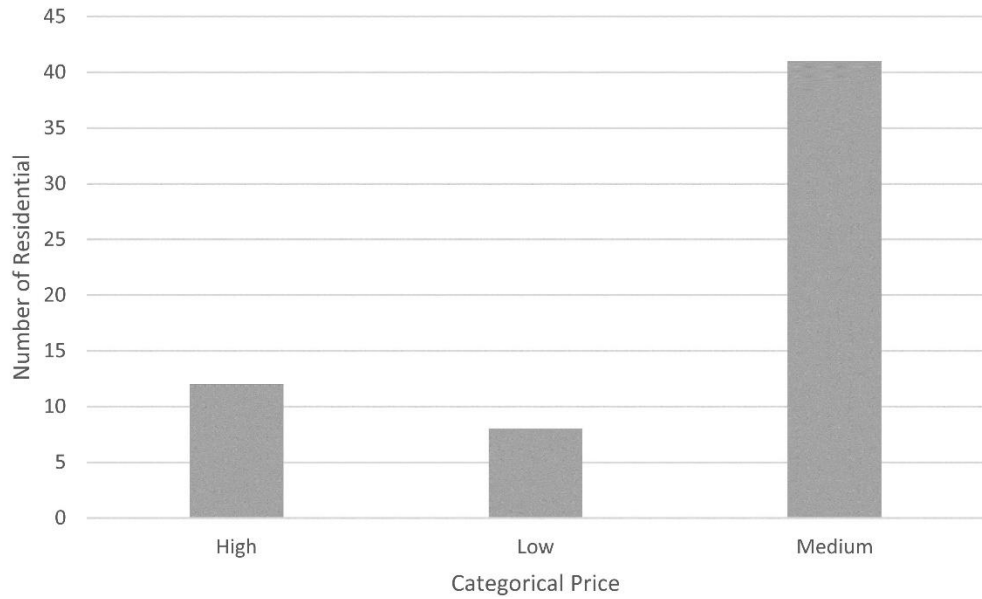


Figure 7. Distribution of unit prices of houses for sale in Cumhuriyet district by categorical classes

As given in the Figure 7, 20% of the data classified as high and 13% of them are classified as low. In the training and test datasets, these ratios are maintained to avoid bias and data are randomly selected.

C4.5 (Salzberg, 1994) is used as the decision tree since there are both categorical and numerical features in the related data set. In order to be compatible with the regression-based decision tree, the highest depth is determined as 10, the smallest leaf size is 2, and the lowest number required for branching is 4.

After the decision tree is built, we see that the most important feature in categorical unit price estimation is “Residential Type”. The first five levels of the tree is given in the Figure 8.

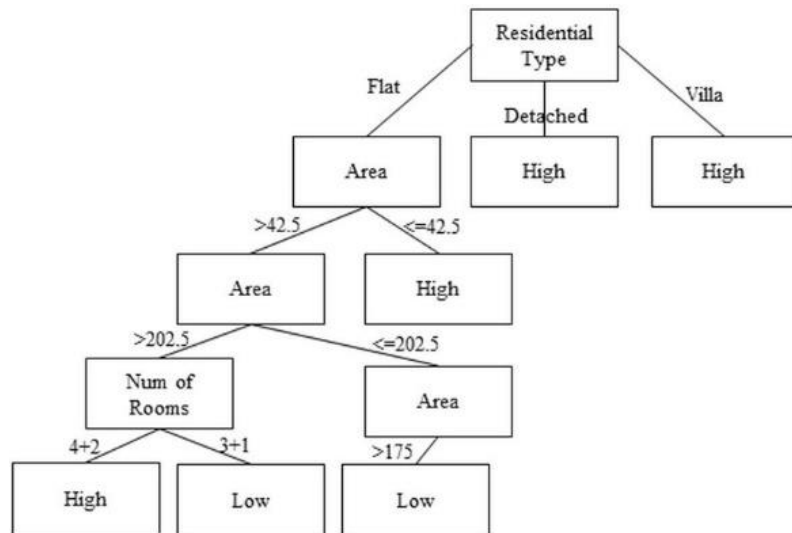


Figure 8. The C4.5 tree for the categorical unit price

Figure 8 shows that the prices of detached houses or villas are in the "High" class. Other attributes that are effective for unit price prediction are “Area” and “Number of Rooms”. The "Area" attribute at the fifth level of the tree is branched according to whether it is greater or less than 175 m². The two subtrees after this branching are given in Figure 9 and Figure 10.

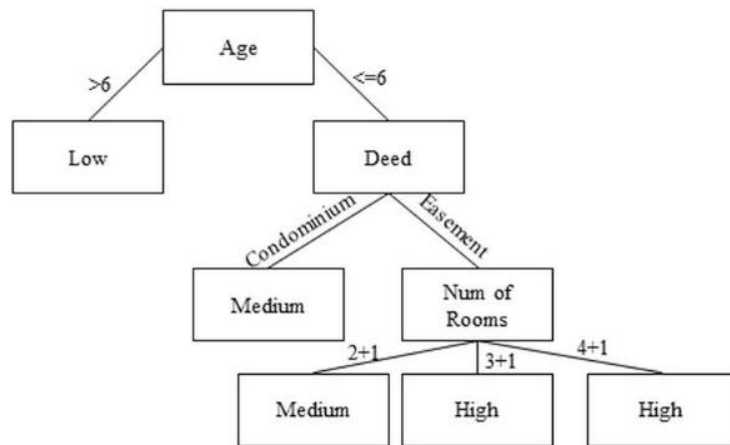


Figure 9. Sub tree of figure 8 when the area is larger than 175 m²

According to Figure 9, if the age of the residential is older than six, then these residential grouped under “Low” class. Otherwise, the “Deed” attribute is checked. If there is a condominium, the price is in “Middle” class. If the deed is condominium and the number of rooms 3+1 and 4+1, these residential belong to class “High”. While those with 2+1 are in the “Middle” class.

When we look to the bottom right level of the C4.5 given in the Figure 8, another subtree is formed for cases where the “Area” attribute is less than 175 m². This sub tree is given in Figure 10.

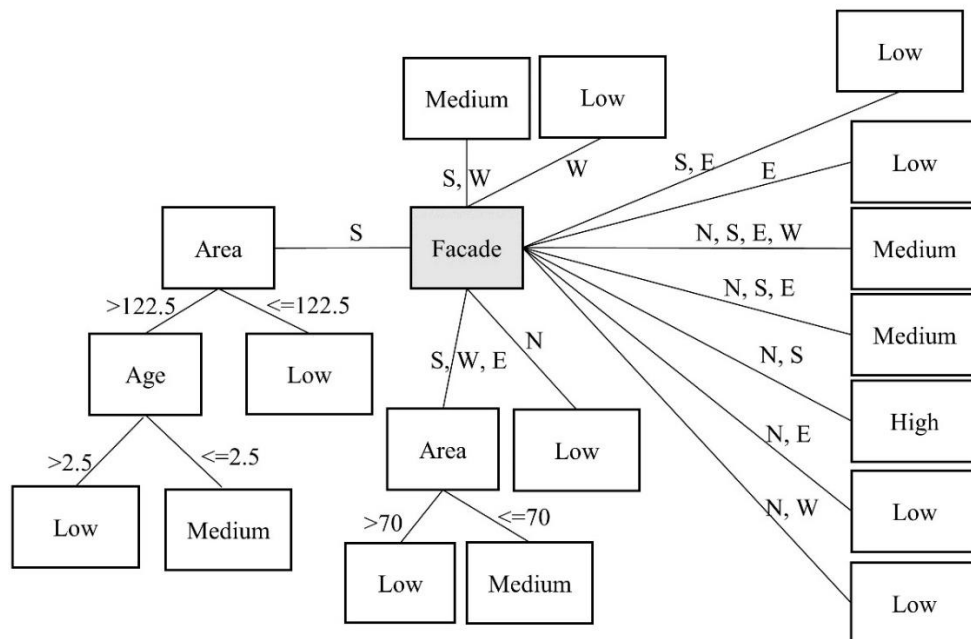


Figure 10. Sub tree of figure 8 when the area is smaller than 175 m²

According to Figure 10, the most important attribute in price classification is “Facade”. For residential on the west front, there is no probability of entering the “High” class, while the probability of entering the “Low” and “Middle” class is equal. The classification for the south facade is made according to the “Area” and “Building Age” attributes. Accordingly, flats on the south facade and larger than 122.5 m² are assigned to the “Middle” class.

4.3. Direct Capitalization Price Prediction

For DC calculation, the web scraper automatically gathers the information of the houses for sale and rental in the Cumhuriyet district. The unit prices for sale and rental residential in terms of TL/m² are given in the Table 3.

Table 3. The min, max and average unit prices for rental and sale residential

	Average	Min Average	Max Average
Rental	3495,591	10,625	16,667
Sale	13,239	2350	6847,826

The capitalization rate of the Cumhuriyet district, based on the numbers in Table 3, is calculated as 0.045447096. This rate is used in Equation 3 and the prediction of the DC is calculated as 3488,235 TL/ m² for residential in sale.

5. PERFORMANCE COMPARISONS

The regression tree is used for the unit price prediction. Considering the related problem within the framework of multi-classification, there are 61 classes, which is the total number of advertisements in the dataset. In this case, traditional performance metrics might not yield healthy results. Therefore, we preferred Root Mean Square Error (RMSE) (Armstrong and Collopy, 1992), as the performance metric.

RMSE for CART model is 13.169, and 358.69 for the DC. The error rate of the regression tree is quite low compared to the DC for the numerical unit price prediction.

The categorical price prediction is a multi-classification problem with three classes. Kappa (Vanbelle, 2017) and accuracy metrics are used to compare DC and C4.5. The results of C4.5 are given in Table 4.

Table 4. The performance metrics for C4.5

Accuracy	0,8852			
Kappa	0.811			
	<i>Actual</i>			
		Low	Medium	High
Model Prediction	Low	29	6	1
	Medium	0	14	0
	High	0	0	11

DC can predict lower and higher price for a given residential. Thus, DC gives two prediction models for the classification problem at the hand. The performance result of the first DC model, based on lower price prediction, is given in the Table 5.

Table 5. Performance criteria of the DC model established according to the lowest price prediction

Accuracy	0,754			
Kappa	0.633			
	<i>Actual</i>			
		Low	Medium	High
Model Prediction	Low	29	10	0
	Medium	0	10	5
	High	0	0	7

According to Table 5, DC based on the lower price successfully classifies the prices of residential in the low class. However, the classification performance decreases for the middle and high classes.

The results of the DC model for the highest price are presented in Table 6.

Table 6. Performance criteria of the DC model established according to the highest price prediction

Accuracy	0,639			
Kappa	0.470			
		<i>Actual</i>		
		Low	Medium	High
Model Prediction	Low	11	10	0
	Medium	18	16	0
	High	0	4	12

Table 6 shows that the DC model based on highest price is only successful for classifying the residential in high class. However, overall performance of the model is very low.

When the relevant tables are examined, the C4.5 model has a much better classification performance with 88% accuracy and 81% Kappa. On the other hand, DC has an average accuracy of 69.7% and average Kappa of 55%. These results indicate that the C4.5 classification model outperforms the domain standard, DC model.

6. CONCLUSION

There is no gold standard used by all stakeholders in estimating property prices for sale. Therefore, the general approach is to determine a price based on similar sale ads. The features of the similar properties are cross-compared and the price range is determined accordingly. However, the lack of a generally accepted standard may lead to incorrect pricing.

According to the literature search, it is seen that DC, is used to predict real estate prices (Adetiloye and Eke, 2014; Arslan, 2016). However, the success of this method depends on knowing the rental price of the property, as well as many other direct and indirect parameters (Wang et al., 2019; Yılmaz, 2019). If there is not enough expert opinion, the parameters are not examined, or the rental income is incorrect, the price is calculated incorrectly. In addition, the relevancy of the parameters are strongly dependent expert opinion which is subjective. Thus, DC itself cannot determine how the parameters affect the price. Apart from the traditional methods such as DC and Hedonic models, machine learning has just started to be used in the related field. However, studies focused on the prediction performance of the models rather than the factors affecting pricing.

In this study, our aim is to construct a model for the real estate price prediction and to find the parameters that affect pricing. In this way, a model is designed that can make price prediction without the need for rental information and an expert opinion.

The developed model is based on decision trees. Apart from the other studies, this model is able to make both numeric price prediction and categorical price classification. In order to make both estimations, CART (Breiman et al., 1984) is used for unit price prediction and C4.5 (Salzberg, 1994) is used for categorical price classification.

The relevant models are tested on the real estates for sale in the Cumhuriyet Neighborhood of Canakkale. In the numerical price prediction, the most important parameters are the "Number of Rooms", "Current Floor" and "Facade" attributes. According to the categorical classification, the parameters of "Residential Type", "Area" and "Number of Rooms" come to the fore.

The decision tree model is compared with the DC. The RMSE metric is used for this comparison. The RMSE for decision tree model is 13.169, while it is 358.69 for DC. In categorical price classification, KAPPA and accuracy is used as performance criteria. Accordingly, the decision tree model has 81% KAPPA and 88% accuracy, while these metrics for DC is only 55% and 69.7%, respectively.

Considering the results obtained, the developed model shows a superior performance in both numerical and categorical price prediction. In addition, the parameters that affect the pricing are revealed and analyzed in detail.

We plan to expand the relevant study further and turn it into a model that is applied to the whole province and then to the whole of Turkey. After this stage, the related model is planned as an application that can produce reports on different roles and detail levels by making predictions for sale and rental of different types of real estate for users.

REFERENCES

- Abidoye, R.B., Chan, A.P.C., 2017, "Modelling property values in Nigeria using artificial neural network", *Journal of Property Research*, vol. 34, no. 1, pp. 36-53. doi: 10.1080/09599916.2017.1286366
- Adetiloye, K.A., Eke, P.D., 2014, "A Review of Real Estate Valuation And Optimal Pricing Techniques", *Asian Economic and Financial Review*, vol. 4, no. 12, pp. 1878-1893. doi: <https://doi.org/10.1108/JERER-08-2018-0035>
- Afonso, B.K.A., Melo, L.C., Oliveira, W.D.G., Sousa, S.B.S., Berton, L., 2019, "Housing Prices Prediction with a Deep Learning and Random Forest Ensemble", web adresi: https://www.researchgate.net/publication/335527230_Housing_Prices_Prediction_with_a_Deep_Learning_and_Random_Forest_Ensemble, Ziyaret Tarihi: 20.12.20201
- Armstrong, S., Collopy, F., 1992, "Error Measures For Generalizing About Forecasting Methods: Empirical Comparisons", *International Journal of Forecasting*, vol.8, no.1, pp. 69-80, 1992. [https://doi.org/10.1016/0169-2070\(92\)90008-W](https://doi.org/10.1016/0169-2070(92)90008-W)
- Arslan, A., 2016, "Kentsel Alanlarda Taşınmaz Değerlemesi", Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir
- Breiman, L., 2001, "Random Forests", *Machine Learning*, vol. 45, pp. 5-32
- Breiman, L., Friedman, J., Stone, C.J., Olshen, R.A., 1984, "Classification And Regression Trees", 1st ed., Brooks/Cole Publishing, Monterey, CA, USA.
- He, H.M., Chen, Y., Xiao, J.Y., Chen, X.Q. Lee, Z.J., 2021, "Data Analysis on the Influencing Factors of the Real Estate Price", *Artificial Intelligence Evolution* [Internet]. 2021Sep.10 [cited 2021Dec.23]; 2(2):52-66. Available from: <https://ojs.wiserpub.com/index.php/AIE/article/view/966>
- Hong, J., Choi, H., Kim, W., 2020, "A house price valuation based on the random forest approach: the mass appraisal of residential property in South Korea", *International Journal of Strategic Property Management*, vol. 24, no. 3, pp 140-152. <https://doi.org/10.3846/ijsp.2020.11544>
- Khalafallah, A., 2008, "Neural network based model for predicting housing market performance", *Tsinghua Science and Technology*, vol. 13, no. S1, pp. 325-328. doi: 10.1016/S1007-0214(08)70169-X
- Levantesi, S., Piscopo, G., 2020, "The Importance of Economic Variables on London Real Estate Market: A Random Forest Approach", *Risks*, vol. 8, pp. 112. <https://doi.org/10.3390/risks8040112>
- Li, L., Chu, K., "Prediction of Real Estate Price Variation Based on Economic Parameters", 2017 *International Conference on Applied System Innovation (ICASI)*, Sapporo, Japan, 87-90, 2020. doi: 10.1109/ICASI.2017.7988353
- Madhuri, C.R., Anuradha, G., Pujitha, M.V., 2019, "House Price Prediction Using Regression Techniques: A Comparative Study", *International Conference on Smart Structures and Systems (ICSSS)*, Chennai, India, 1-5, 14-15 March 2019. doi: 10.1109/ICSSS.2019.8882834
- Manasa, J., Gupta, R., Narahari, N.S., "Machine Learning Based Predicting House Prices Using Regression Techniques", 2020 *2nd International Conference on Innovative Mechanisms for Industry Applications (ICIMIA)*, Bangalore, India, 624-630, 2020. doi: 10.1109/ICIMIA48430.2020.9074952
- Mayer M., Bourassa, M., Hoesli, D., Scognamiglio, D., 2019, "Estimation and Updating Methods for Hedonic Valuation", *Journal of European Real Estate Research*, vol. 12, no. 1, pp. 134-150. <https://doi.org/10.1108/JERER-08-2018-0035>.

- Michaletz, V.B., Artemenkov, A., 2018, "The Transactional Assets Pricing Approach and Income Capitalization Models In Professional Valuation: Towards A Quick Income Capitalization Format", *De Gruyter*, vol. 26, no. 1, pp. 89-107. doi: 10.2478/remav-2018-0008.
- Mukhlisin, M.F., Saputra, R., Wibowo, A., "Predicting House Sale Price Using Fuzzy Logic, Artificial Neural Network and K-Nearest Neighbor", *2017 1st International Conference on Informatics and Computational Sciences (ICICoS)*, Semarang, Indonesia, pp. 171-176, 2017. doi: 10.1109/ICICOS.2017.8276357
- Onurlu, Ö., 2006, *Uluslararası Değerleme Standartlarının Türkiye’de Uygulanması Sürecinde Gelir Kapitalizasyonu Yaklaşımının İrdelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Park, B., Bae, J.K., 2015, "Using Machine Learning Algorithms for Housing Price Prediction: The Case of Fairfax County, Virginia Housing Data", *Expert Systems with Applications*, vol. 42, no. 6, pp. 2928-2934. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2014.11.040>
- Peter, N.J., Okagbue, H.L., Obasi, E. C.M., Akinola, A.O., 2020, "Review on the Application of Artificial Neural Networks in Real Estate Valuation", *International Journal of Advanced Trends in Computer Science and Engineering*, vol. 9, no. 3, pp. 2918–2925. <https://doi.org/10.30534/IJATCSE/2020/66932020>
- Pınar, A., Demir, M., 2014, "Konut Sektöründe Kapitalizasyon Oranlarını Belirleyen Faktörler: Türkiye için Bir Mikro-Veri Analizi," *Sosyoekonomi*, vol. 22, no. 22, pp. 386-398.
- Piao, Y., Chen, A., Shang, Z., "Housing Price Prediction Based on CNN", *9th International Conference on Information Science and Technology (ICIST)*, Hulunbuir, China, 491-495, 2-5 Aug. 2019. doi: 10.1109/ICIST.2019.8836731
- Phan, T.D., "Housing Price Prediction Using Machine Learning Algorithms: The Case of Melbourne City, Australia", *International Conference on Machine Learning and Data Engineering (iCMLDE)*, Sydney, NSW, Australia, 35-42, 3-7 Dec. 2018. doi: 10.1109/iCMLDE.2018.00017
- Rave, J.I.P., Morales, J.C.C., Echavarría, F.G., 2019, "A Machine Learning Approach to Big Data Regression Analysis of Real Estate Prices for Inferential and Predictive Purposes, *Journal of Property Research*, vol. 36, no. 1, pp. 59- 96, DOI: 10.1080/09599916.2019.1587489
- Salzberg, S.L, 1994, "C4.5: Programs for Machine Learning by J. Ross Quinlan. Morgan Kaufmann Publishers, Inc., 1993", *Machine Learning*, vol. 16, pp. 235 – 240. <https://doi.org/10.1007/BF00993309>
- Sawant, R. Jangid, Y., Tiwari, T., Jain, S., Gupta A., "Comprehensive Analysis of Housing Price Prediction in Pune Using Multi-Featured Random Forest Approach," *2018 Fourth International Conference on Computing Communication Control and Automation (ICCUBEA)*, Pune, India, 1-5, 2018. doi: 10.1109/ICCUBEA.2018.8697402.
- Truong, Q., Nguyen, M., Dang, H., Mei, B., 2020, "Housing Price Prediction via Improved Machine Learning Techniques", *Procedia Computer Science*, vol. 174, pp. 433-442. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2020.06.111>
- Vanbelle, S., 2017, "Comparing Dependent Kappa Coefficients Obtained On Multilevel Data" *Biom J.*, vol. 59, no. 5, pp. 1016- 1034. <https://doi.org/10.1002/bimj.201600093>
- Wang, F., Zou, Y., Zhang, H., Shi, H., "House Price Prediction Approach Based on Deep Learning And ARIMA Model", *IEEE 7th International Conference on Computer Science and Network Technology (ICCSNT)*, Dalian, China, 303-307, 19-20 Oct. 2019. doi: 10.1109/ICCSNT47585.2019.8962443
- Ward, M.D., Gleditsch, K.S., 2019, *Spatial Regression Models*, 2nd ed., Sage Publications, Thousand Oaks, CA, USA.
- Varma, A., Sarma, A., Doshi, S., Nair, R., "House Price Prediction Using Machine Learning and Neural Networks", *2018 Second International Conference on Inventive Communication and Computational Technologies (ICICCT)*, Coimbatore, India, 1936-1939, 20-21 April 2018. doi: 10.1109/ICICCT.2018.8473231.

- Wu, C., Ren, F., Hu, W., Du, Q., 2019, "Multiscale Geographically and Temporally Weighted Regression: Exploring the Spatiotemporal Determinants of Housing Prices", *International Journal of Geographical Information Science*, vol. 33, no. 3, pp. 489-511, DOI: 10.1080/13658816.2018.1545158
- Yalçın, G., Selçuk, O., Şentürk, E., 2018, "Bursa İli Mustafakemalpaşa İlçesi Tarım Arazilerinde Kapitalizasyon Oranının Tespiti," *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, vol. 18, no. 2, pp. 548-560. doi: 10.5578/fmbd.67386
- Yılmaz, M., 2019, "Gayrimenkul Değerleme Yöntemleri Ve Bir Uygulama", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul
- Zhang P., Ma, W., Zhang, T., 2012, "Application of Artificial Neural Network to Predict Real Estate Investment in Qingdao", *Future Communication, Computing, Control and Management. Lecture Notes in Electrical Engineering*, 141, Editör: Zhang, Y., Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-27311-7_28



FARKLI TÜR BOR MİNERALLERİNİN JEOPOLİMER ESASLI HARÇLARIN MEKANİK VE MİKRO YAPI ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Oğuzhan ÖZTÜRK

Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Konya,
TÜRKİYE

oozturk@ktun.edu.tr

(Geliş/Received: 21.12.2021 Kabul/Accepted in Revised Form: 26.01.2022)

ÖZ: Uçucu kül, cüruf, metakaolin gibi endüstriyel yan ürünlerin alkali aktivatörlerle aktive edilmesiyle üretilen jeopolimer esaslı malzemeler, Portland çimentosu (PÇ) esaslı kompozitlerle rekabet eden mühendislik özelliklerine sahiptir. Ancak, hali hazırda PÇ üretim hacimleriyle karşılaştırıldığında, daha yaygın olarak kullanılması için farklı endüstriyel yan ürünlerle hammadde kaynaklarını çeşitlendirmek gerekmektedir. Bu anlamda, kalsiyum (Ca) tabanlı kolemanit, sodyum (Na) tabanlı tinkal ve hem kalsiyum hem de sodyum tabanlı üleksitin çimento içermeyen jeopolimerli karışımlarda değerlendirilmesi, bu tür bor minerallerini PÇ esaslı kompozitlerdeki kullanımına kıyasla daha değerli kılabilir. Bu çalışmada, kolemanit, üleksit ve tinkal esaslı bor minerallerinin bağlayıcı olarak jeopolimer üretiminde kullanılmasının mekanik özelliklere ve mikro yapı etkilerine dair araştırma ortaya konmuştur. Elde edilen sonuçlarda kolemanit ve üleksitin mekanik özellikleri kötüleştirilmesine rağmen, tinkal ikamesinin %100 cüruf içeren referans karışımları ile kıyaslanabilir olduğu görülmüştür. Araştırma bulguları, kolemanit ve üleksitten ziyade, tinkalin ikame olarak kullanıma daha uygun olduğunu göstermektedir. Ancak tinkalin bağlayıcı olarak ikamesinin yanında, alkali aktivatör olarak parametrik şekilde sınanarak boroaluminosilikatların daha kapsamlı olarak ayırt edilmesi gerektiği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Jeopolimer, Bor, Mekanik özellikler, Mikro yapı

The Effect of Different Types of Boron Minerals on the Mechanical and Microstructural Properties of Geopolymer Based Mortars

ABSTRACT: Geopolymer-based materials produced by activating industrial by-products such as fly ash, slag, and metakaolin with alkali activators have engineering properties that compete with Portland cement (PC)-based composites. However, it is necessary to diversify the raw material sources with different industrial by-products to be used more widely compared to the current PC production volumes. In this sense, the evaluation of calcium (Ca)-based colemanite, sodium (Na)-based tincal and both calcium and sodium-based ulexite in cement-free geopolymer mixtures may make these types of boron minerals more valuable than their use in PC-based composites. In this study, research on the mechanical properties and microstructure effects of colemanite, ulexite and tincal-based boron minerals as binders in the production of geopolymers has been studied. In the results, it was observed that the tincal substitution was comparable to the reference mixtures containing 100% slag, although colemanite and ulexite reduced the mechanical properties. Research findings show that tincal is more suitable for use as a substitute than colemanite and ulexite. However, it is thought that boroaluminosilicates should be handled more comprehensively by testing tincal as an alkali activator as well as its substitution as a binder.

Keywords: Geopolymer, Boron, Mechanical properties, Micro structure

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Artan kent nüfuslarına ve sanayileşmeye bağlı yapılan yatırımlarda inşaat endüstrisi ve ona bağlı yan endüstriler geniş bir yer tutmaktadır. Bu alanda çeşitli inşaat, onarım ve tadilat faaliyetleri gibi pek çok uygulamada gerek hacimce gerekse ağırlıkça en çok kullanılan malzeme Portland çimentosudur. Dünya’da en çok çimento üreten eden 5. ülke olan Türkiye’de dahil (Andrew, 2018) olmak üzere, dünya genelinde devam etmekte olan sanayileşme ile yapılan yatırımlarda altyapıların daha sürdürülebilir bir şekilde yapılması, onarılması ve tadilat edilmesi hem çevresel hem de ekonomik yönden bir zorunluluk haline gelmiştir.

Geleneksel çimento esaslı yapı malzemelerinde (beton, harç, çimento şerbeti, onarım malzemeleri) bağlayıcı malzeme olarak kullanılan Portland çimentosu (PÇ), ucuz ve nispeten kolaylıkla temin edilen hammaddeleri (kalker ve kil) nedeniyle inşaat mühendisliği alanında hala rekabet avantajını korumaya devam etmektedir. Ancak söz konusu durum son birkaç on yıldır sorgulanmakta ve artan çevresel etkiler (başlıca CO₂ salınımı) ve hammadde kaynaklarına erişimin kaygı verici düzeye gelmesi (Boden ve diğ. 2017) bu endişeleri arttırmaktadır. Bu nedenle alternatif hammadde kaynakları ve PÇ esaslı malzemelerin yerine ikame edilebilecek bağlayıcı malzemelerin, ekonomik, çevresel ve mühendislik ihtiyaçları ile uyumlu olarak tasarlanmasına yönelik çabalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Geleneksel PÇ esaslı yapı malzemelerine muadil olma potansiyeli taşıyabilecek bağlayıcı malzemelerden biri de jeopolimer bağlayıcı malzemelerdir. Her ne kadar ilk ortaya çıkışı görece eski de olsa (Purdon 1940), inşaat mühendisliği alanında yapısal anlamda çözümler sağlayamaya yönelik kapsamlı bilgiler nispeten son yıllarda ortaya konulmuştur (Provis, 2014). Jeopolimer esaslı bağlayıcılar, çeşitli alüminosilikat kaynaklarının alkali aktivatörlerle aktive edilmesi ile bağlayıcılık özelliği kazandırılan malzemeler olup, çimento içermediğinden kalsinasyon gerektirmez ve bu nedenle daha çevre dostu olarak nitelendirilebilir. Bu nitelendirme içerisinde jeopolimer bağlayıcı malzemelerin PÇ esaslı malzemelere kıyasla %80 daha az CO₂ salınımına sahip olması ile çevre dostu, üretimi sırasında %60 oranında daha az enerji gerektirmesi ile de kaynakların daha verimli kullanımı için avantajlı olduğundan rahatlıkla söz edilebilir (Duxson, 2007). Ayrıca, mühendislik özellikleri açısından ele alındığında, jeopolimer bağlayıcı kompozitlerin PÇ esaslı malzemelere kıyasla uygun tasarımla daha yüksek mekanik özelliklere sahip olduğu, çeşitli kimyasal ve fiziksel etkilere de daha dirençli olduğu rapor edilmiştir (Pacheco-Torgal ve diğ. 2012). Ancak jeopolimerizasyon sürecinde, daha çok endüstriyel yan ürünler olan uçucu kül, cüruf, metakaolin gibi çeşitli alüminosilikat kaynakların kullanılması, yıllık PÇ üretimi ve talebi dikkate alındığında yetersiz kalmaktadır. Ayrıca jeopolimerler için söz konusu alüminosilikatların her bölgeden temin edilememesi veya temin edilse dahi ulaşım maliyetleri nedeniyle uygulanabilir olmasında güçlükler bulunmaktadır. Bu nedenle hammadde kaynaklarının genişletilmesi ve farklı alternatif kaynakların jeopolimerli sistemlerdeki etkileşiminin ortaya konulması jeopolimer esaslı kompozitlerin yaygınlaşması açısından son derece önemlidir.

Jeopolimer esaslı yapı malzemelerinin üretim süreçlerindeki hammadde kaynaklarını artırmak için Türkiye’de yer altı kaynakları bakımından önde gelen zenginliklerden biri olan bor mineralleri dikkate alınabilir. Bu kapsamda, Türkiye’de en çok çıkarılmakta olan bor minerali türlerinden kalsiyum tabanlı kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$), sodyum tabanlı tinkal ($Na_2B_4O_7.5H_2O$) ve hem sodyum hem de kalsiyum tabanlı üleksit minerali ($Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$) jeopolimer bağlayıcı kompozitlerde bağlayıcı fazında alternatif kaynaklar sağlayabilir. Son yıllarda konu ile ilgili yapılan çok az sayıda çalışmada farklı bor minerallerinin alkali aktivatör ve bağlayıcı olarak değerlendirilmesine rastlanılsa da (Bagheri ve diğ. 2017) hali hazırda bilgi eksikliği mevcuttur. Bu durum, Türkiye’deki bor minerallerinin (kolemanit üleksit ve tinkal) içeriği özelinde jeopolimerler açısından çok daha belirgindir. Türkiye’nin dünyada %73 oranında bor rezervlerine sahip olması ve bu rezervlerden en çok üçü olan kolemanit, üleksit ve tinkal göz önüne alındığında, bor minerallerinin doğrudan bağlayıcı olarak kullanılabilen katma değeri yüksek alternatif bir kaynak olarak değerlendirilmesi dikkate değer bir alan olarak görülebilir. Bu amaçla, mevcut çalışmada kolemanit (kalsiyum tabanlı), tinkal (sodyum tabanlı) ve üleksit (hem sodyum hem kalsiyum tabanlı) ile ikame edilen jeopolimer bağlayıcı kompozitlerin mekanik özellikleri araştırılmıştır. Araştırmada kolemanit, üleksit ve tinkal, granüle yüksek fırın cürufu (YFC) yerine kullanılarak bor

minerali bileşenli jeopolimer harçlar geliştirilmiştir. Deneysel araştırmada, geliştirilen harçların farklı kür yaşlarındaki mekanik özellikleri mikro yapı özellikleri birlikte değerlendirilmiştir. Mekanik özellikler basınç ve eğilme dayanımları üzerinden değerlendirilirken, mikro yapısal analizler SEM-EDS (taramalı elektron mikroskopu ve enerji dağılımlı spektrometre) testleri ile gerçekleştirilmiştir. Böylece farklı tür bor iyonlarının karışımlarda aluminosilikatlarla birlikte ne derece bağlandığı ve jeopolimerli sistemlerdeki mekanik etkilerine dair sonuçlar ortaya konmuştur.

MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIALS and METHOD)

Malzemeler (Materials)

Üç farklı türde bor minerali olan kolemanit ($2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve üleksit ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 16\text{H}_2\text{O}$) Eti Maden Genel Müdürlüğü tarafından temin edilmiştir. Temin edilen farklı tür bor minerallerinde bor muhtevası (B_2O_3) kolemanit, üleksit ve tinkal için sırasıyla %40, %37 ve %47,80'dir (Çizelge 1). Bor muhtevasının ardından en çok bulunan bileşen kalsiyum (CaO) içeriğidir. Kolemanit, üleksit ve tinkal için CaO içeriği sırasıyla %27, %20 ve %3,25 olup, veriler Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünden elde edilmiştir. Jeopolimer harçlarda aluminosilikat kaynağı olarak granüle yüksek fırın cürufu (YFC) kullanılmıştır. YFC'nin SiO_2 ve Al_2O_3 içeriği sırasıyla %37,75 ve %11,56'dır. Kolemanit, üleksit, tinkal ve YFC'ye dair kimyasal ve fiziksel özellikler Çizelge 1'de detaylı olarak sunulmuştur.

Çizelge 1. Cüruf, kolemanit, üleksit, tinkalin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Table 1. Chemical and physical properties of slag, colemanite, ulexite and tinkal

Kimyasal İçerik, (%)	Cüruf	Kolemanit	Üleksit	Tinkal
B_2O_3	-	40,00	37,00	47,80
SiO_2	37,75	4,00	4,00	3,00
Al_2O_3	11,56	0,40	0,25	-
Fe_2O_3	0,25	0,08	0,04	0,11
MgO	8,12	3,00	2,50	3,00
CaO	36,00	27,0	20,00	3,25
Na_2O	-	0,50	3,50	21,36
Fiziksel Özellikler				
Özgül ağırlık	2,89	2,42	1,95	1,7
İncelik veya elek altı geçen (%)	5276 cm^2/g	<45 μm (%75)	<45 μm (%85)	<75 μm (%87)

Jeopolimer harçların üretiminde, maksimum agrega tane çapı 2 mm olan ve TS EN 196-1'e (2016) uygun RILEM standart kumu kullanılmıştır. Kumun özgül ağırlığı 2,62 olup su emme oranı %1,2'dir. Alkali aktivatör olarak kullanılan malzemelerden sodyum silikat (Na_2SiO_3) sıvı formda temin edilmiştir ve katı içeriği %40'tır. Özgül ağırlığı ise 1,43'tür. Sodyum hidroksit (NaOH) özgül ağırlığı 2,1 olup saflık derecesi %99'dur. Sodyum hidroksit, diğer alkali aktivatörlere kıyasla jeopolimerizasyon sürecinde silikat ve alüminatları daha yüksek serbest bırakma kabiliyeti nedeniyle tercih edilmiştir (Duxson ve diğ. 2017).

Karışım Oranları ve Karışımların Üretilmesi (Mixture Proportions and Production of Mixtures)

Kolemanit, üleksit ve tinkal, jeopolimer harçların üretilmesinde YFC ile yer değiştirilmiş ve toplam bağlayıcı miktarının %40'ı oranında kullanılmıştır. Karışımlarda toplam sodyum silikat (SS)/sodyum hidroksit oranı (SS) 1,71 olarak sabit tutulmuştur. Jeopolimerizasyon kinetiği ve derecesi silika modülü ile çok yakından ilişkili olduğundan (Firdous ve Stephan 2019), bütün karışımlarda sabit silika modülü (SM [0,6]) ve sabit sodyum hidroksit molaritesi (12 M) göz önüne alınmıştır. Böylece farklı tür bor minerallerinin mekanik özellikler üzerindeki etkileri sadece kendi içerikleri ve karışımlara katılan miktarı nispetinde irdelenmesi mümkün olmuştur. Ayrıca karışımlarda toplam su (SS ve SH çözeltisindeki su

dahil) / toplam katı madde oranı (cüruf, bor mineralleri, SS ve SH'deki katı maddeler) 0,40 olarak sabit tutulmuştur. Böylece mekanik özelliklerin yanında, bağlayıcı olarak kolemanit, üleksit ve tinkal ikamelerinin jeopolimerli harçların taze özellikleri üzerindeki etkisi ayrı olarak araştırmıştır. Bor minerali ikameli jeopolimer harçlar ile karşılaştırma yapmak amacıyla sadece cüruf esaslı referans karışımları da üretilmiştir. %40 oranında YFC ile yer değiştirilen kolemanit (K), üleksit (Ü) ve tinkal (T) ikameli jeopolimer harçların (JH) karışım parametrelerine ait detaylar Çizelge 2'de sunulmuştur.

Çizelge 2. Karışım miktarları (kg/m³)

Table 2. Mixture ingredients

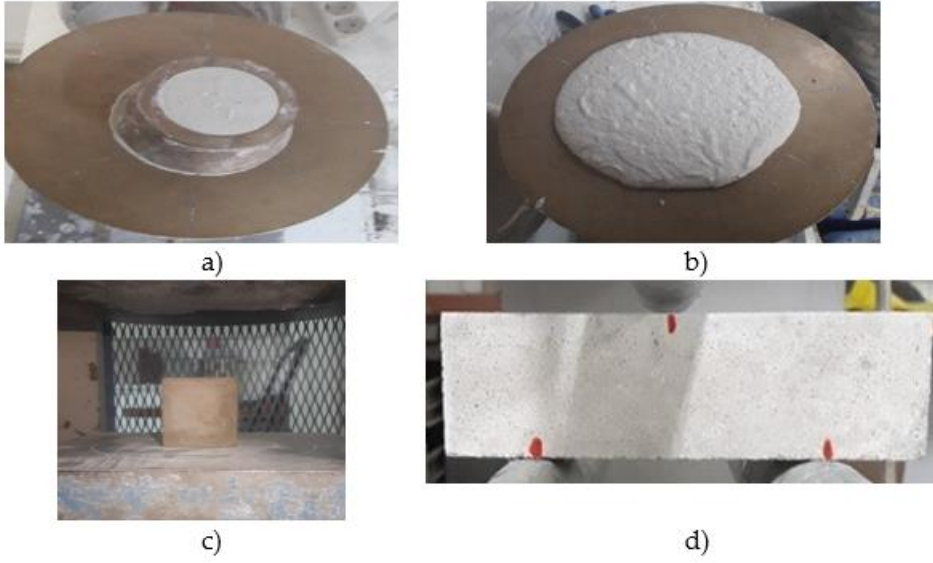
Mix ID	JH/Ref.	JH/K	JH/Ü	JH/T
Cüruf	500	300	300	300
Kum	800	800	800	800
Kolemanit	-	200	-	-
Üleksit	-	-	200	-
Tinkal	-	-	-	200
İlave su	15	15	15	15
SS	300	300	300	300
SH	175	175	175	175
SS/SH	1,71	1,71	1,71	1,71

Karışımların hazırlanması sırasında ilk olarak cüruf, ilgili bor mineralleri ve kum ile kuru karışım hazırlanarak 2 dakika boyunca karıştırılmıştır. Ardından, dökümlerden 24 saat önce hazırlanan sodyum hidroksit solüsyonuna, dökümlerden 1 saat önce eklenen sodyum silikat toplam aktivatör olarak karışımlara 30 saniye süresince eklenmiş ve karışım iki dakika boyunca devam ettirilmiştir. Karışımlarda işlenebilirliği iyileştirmek adına eşit miktarda 15 gram su ilave edilmiştir. Hazırlanan taze karışımlar ardından prizma (40×40×160) ve küp (50×50×50) kalıplara alınarak 50 °C sıcaklıkta 24 saat süresince kür edilmiştir. 24 saat sürenin ardından kalıplardan alınan küp ve prizma numuneler 3 ve 28. Günlük yaşlarda test edilmek üzere ilgili deney tarihlerine kadar laboratuvar ortamında kür edilmiştir. Dört farklı karışımda, her yaşta basınç testleri için 6'şar adet, 3 noktalı eğilme testleri için ise 3'er adet numune hazırlanmış olup toplamda 48 adet küp ve 24 adet prizma numune olmak üzere 72 adet numune üretilmiştir.

Taze, Mekanik ve Mikro yapısal Deneyler (Fresh, Mechanical and Microstructural Experiments)

Taze özellikler karışımların yayılma özellikleri ile test edilmiştir. Her bir karışım 300 mm çaplı tablada, taban çapı 100 mm, üst yüz çapı 70 mm ve yüksekliği 60 mm olan kesik koni şekilli kalıp içerisine doldurulmuştur. Ardından kesik koni kalıp yavaşça yukarı doğru dik bir şekilde kaldırılarak taze karışımların serbestçe yayılmasına izin verilmiştir. Her bir karışım için ortalama yayılma çapı belirlenmiştir (Şekil 1.a-b).

Kolemanit, üleksit ve tinkalin bağlayıcı olarak ikame edildiği jeopolimer harç numunelerinin basınç ve üç noktalı eğilmede çekme dayanımlarını araştırmak amacıyla mekanik testler gerçekleştirilmiştir. Basınç ve 3 noktalı eğilmede çekme testleri TS 1015-11'e uygun olarak yapılmıştır. Mekanik testlere ait görüntüler Şekil 1.c-d'de verilmiştir. Öte yandan, mikro yapısal analizlerle (SEM-EDS [tarayıcı elektron mikroskopu-enerji dağılımlı spektrometre] farklı karışımların morfolojisine ve karışımlara bağlı olarak elementel içeriklere dair testler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Bor ile ikame edilen jeopolimer harçların taze (a-b) ve mekanik deneyleri (c-d)
Figure 1. Fresh (a-b) and mechanical (c-d) experiments of boron incorporating geopolimer mortars

BULGULAR (FINDINGS)

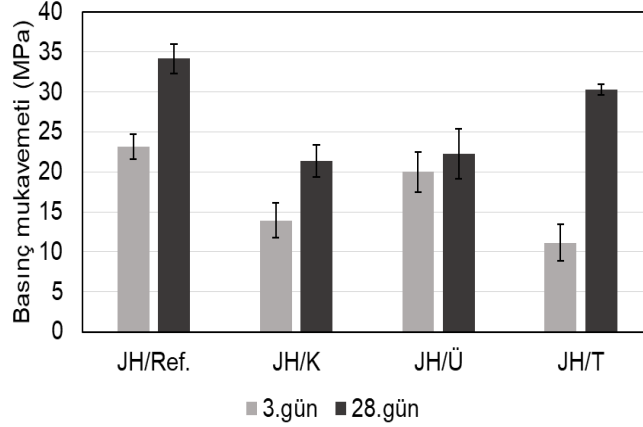
Karışımların Taze Özellikleri (Fresh Properties of Mixtures)

Dört farklı karışıma ait yapılan taze özelliklere dair deneylerde karışımların yayılma dereceleri daha önce detaylandırılan kesik koni yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan testlerde her iki yönden birbirine dik iki yayılma çapının ortalaması dikkate alınmıştır. Yapılan deneylerde en az yayılma çapını (14,5 cm) tamamen cüruf içeren karışımlar göstermiştir. Bu durumunun nedeni olarak granüle yüksek fırın cürufunun diğer bor minerali bileşenlerine göre çok daha ince formda olması (Çizelge 1) ve alkali aktivatörlerle temasının hemen ardından teorik olarak daha hızlı başlaması mümkün jeopolimerizasyon sürecidir. Bor içeren çeşitli karışımlar dikkate alındığında ise en yüksek yayılma çapı tinkal (17,5) ve üleksit (17,2 cm) karışımlarından elde edilmiş olup, kolemanit içeren jeopolimer karışımlarında yayılma çapı ortalaması referans (%100 cüruf içeren) karışımlara benzer (14,8 cm) elde edilmiştir. Farklı bor minerallerinin gösterdiği farklı yayılma özellikleri her bir bor mineralinin kendine ait karakteristik özellikler ile açıklanabilir. Örneğin kolemanitin oda sıcaklığında (25°C) sudaki çözünürlüğü 0,81 g/l iken, üleksit ve tinkalin ise sırasıyla 7,60 ve 27,00 g/l'dir (Özkan 1999, Özkan 2008). Geliştirilen karışımlar da oda sıcaklığında yapıldığından bu durumda işlenebilirlik özellikleri taze halde bor minerallerinin sudaki çözünme miktarları ile birlikte irdelenebilir. Bu durumda farklı bor minerallerinin oda sıcaklığındaki suda farklı çözünme kabiliyeti ile tinkal içeren karışımların (17,5 cm) ve ardından sırasıyla üleksit (17,2 cm) ve kolemanit (14,8 cm) içeren karışımların yayılma özelliklerinin tutarlı olduğu görülmektedir. Oda sıcaklığındaki suda daha fazla çözülebilen bor minerali olan tinkal, karışımların taze özelliklerini daha iyileştirmiş ve tinkal içeren karışımları sırasıyla üleksit, kolemanit ve referans karışımları takip etmiştir. Ancak karışımlara ait taze özelliklerin, farklı elementel içeriklere sahip bor minerallerinin karakteristik olarak reolojik özelliklerine dair incelemelerle de ortaya konması gerektiği düşünülmektedir.

Karışımların Basınç Dayanımları (Compressive Strength of Mixtures)

Sırasıyla kolemanit, üleksit ve tinkal ile ikame edilen jeopolimer harçların 3 ve 28 günlük basınç dayanımları Şekil 2'de verilmiştir. Sonuçlardan görüleceği üzere, sırasıyla referans ve %40 oranında kolemanit, üleksit ve tinkal ile ikame edilen 3 günlük jeopolimer harçların basınç dayanımları 23,2, 13,9, 20,1 ve 11,1 MPa olarak elde edilmiştir. Devam eden kür yaşlarında (28 günlük) JH/Ref, JH/K, JH/Ü ve

JH/T karışımlarına ait ortalama basınç dayanımları sırasıyla 34,2, 21,4, 22,3 ve 30,3 MPa olarak kaydedilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar, sırasıyla kür yaşları dikkate alınarak yorumlandığında, üç günlük bor içeren jeopolimer harçların, bor mineral tipinden bağımsız olarak, basınç dayanımlarının referans karışımına kıyasla azaldığı görülecektir. Basınç dayanımlarındaki söz konusu düşüş özellikle kolemanit ve tinkal içerikli karışımlarda daha belirgin iken, üleksit ihtiva eden karışımlarda ise daha sınırlı kalmıştır. Bu durumun temel nedeni, çalışmada kullanılan üleksitin, kolemanit ve tinkale kıyasla daha ince taneli olması ile ilgili olabilir. Daha önce Çizelge 1’de verildiği üzere, üleksit, kolemanit ve tinkale göre, 45 mikronluk elek altında daha fazla ince tane barındırmaktadır. Her ne kadar jeopolimerizasyon sürecine JH/Ref. karışımı kadar belirgin katılmasa da, diğer karışımlara kıyasla (JH/K ve JH/T) üleksit daha ince formda dolgu etkisi yaparak karışımların tane boyut dağılımını iyileştirmiş olabilir. Devam eden kür yaşları dikkate alındığında, 28 günlük jeopolimer harçların basınç dayanım gelişimlerinde önemli değişiklikler görülmektedir. Referans karışımından (JH/Ref.) sonra, 3 günlük harçların içerisinde en fazla dayanıma üleksit içeren karışımların ulaşmasına karşın, 28 günlük dayanımlarda en düşük ortalama basınç dayanım gelişim hızı JH/Ü olmuştur. Diğer karışımlar dikkate alındığında ve 3 ile 28 günlük dayanım değerleri karşılaştırıldığında, en yüksek basınç dayanımı gelişim hızını tinkal içeren jeopolimer harçları göstermiştir. Örneğin basınç dayanımı artış hızı 3 ve 28 günlük numuneler arasında JH/T için %173 iken, bu değerler JH/K, JH/Ref. ve JH/Ü için sırasıyla %53,6, %47,6 ve %11,1 olmuştur. 28 günlük basınç dayanımları genel olarak değerlendirildiğinde ve bütün bor minerali ikame oranının %40 olduğu düşünüldüğünde, kolemanit ve üleksit içeren karışımların (sırasıyla 21,4 ve 22,3 MPa) ortalama basınç dayanımlarının da JH/Ref. karışımına kıyasla (34,2 MPa) yaklaşık %40 düşüş gösterdiği görülmektedir. Bu durumda kolemanit ve üleksitin jeopolimerizasyon sürecine katılmadığından söz edilebilir. Ancak tinkal içeren karışımlarda, her ne kadar %100 cüruf içeren karışımlar kadar olmasa da, 28 günlük ortalama basınç dayanımlarının yapısal olarak yeterli dayanıma (>30 MPa) eriştiği görülmektedir (Türkiye Bina Deprem Yönetmeliği, 2019). Elde edilen sonuçlar tinkalin, üleksit ve kolemanite kıyasla basınç dayanımına katkısının daha fazla olduğunu göstermektedir. Bu noktada, tinkalin aynı zamanda Na₂O içeriği açısından üleksit (%0,50) ve kolemanit (%3,50) gibi bor minerallerine kıyasla çok daha fazla (%21,36) Na₂O içermesi aynı zamanda tinkalin kısmi düzeyde aktivatör olarak da jeopolimerizasyona katılmasını sağlamış olabilir. Literatürde az sayıdaki bor minerali ile jeopolimerli sistemlerin beraber ele alındığı çalışmalara bakıldığında (Liu ve diğ. 2017), özellikle tinkal formunda kullanılan (Na₂B₄O₇) bor mineralinin boroaluminosilikatların sentezlenmesinde görev yapabileceği belirtilmiştir. Bu çalışmada kullanılan tinkalin (Na₂B₄O₇.5H₂O) de benzer içeriğe sahip olması, her ne kadar cüruf içeren jeopolimer sistemlerde ana ürün kalsiyum-silika-hidrat (C-S-H) ve kalsiyum-alumino-silika-hidrat (C-A-S-H) da olsa (Palomo ve diğ. 2014), aynı zamanda boroaluminosilikatların da mevcut olabileceğini işaret etmektedir. Ancak bu bulgu sadece bağlayıcı ile yer değiştirilen karışımlarda değil aynı zamanda parametrik olarak tinkalin alkali aktivatörlerle yer değiştirildiği karışımlarda da sınanmalıdır. Öte yandan tinkalin diğer bor minerallerine ve referans karışımlarına kıyasla daha fazla basınç artış hızına sebep olması her bir bor mineraline ait bor muhtevası ile irdelenebilir. Örneğin Çizelge 1 dikkate alındığında, kolemanitin %40, üleksitin %37 ve tinkalin %47,8 B₂O₃ ihtiva ettiği görülecektir. Bor mineralinin, jeopolimerli karışımlarda da Portland çimentolu (PÇ) sistemlerde olduğu gibi (Pehlivanoğlu ve diğ. 2013) priz geciktirici ve erken yaş dayanımlarında sınırlayıcı bir etkisi olduğu rapor edilmiştir (Revathi ve Jeyalakshmi 2021). Bu nedenle daha fazla B₂O₃’e sahip tinkal, bu çalışmada kolemanit ve üleksite kıyasla erken yaştaki (3 günlük) basınç dayanımlarının daha sınırlı olmasına yol açmış olabilir. Ancak ilerleyen yaşlarda, daha önce açıklandığı üzere sodyum muhtevasının alkali aktivatör olarak kısmi de olsa yer alması dayanım gelişimine olumlu etki yapmış ve 28 günlük referans numunelerin ortalama basınç değerleri (34,2 MPa) ile kıyaslanabilir bir basınç dayanımı elde edilmesini sağlamıştır (30,3 MPa).

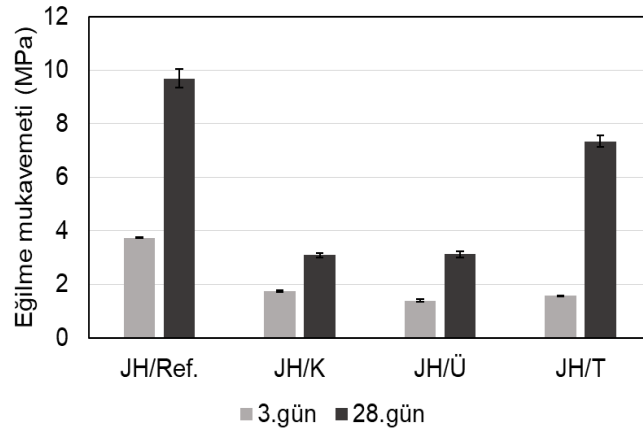


Şekil 2. Bor ile ikame edilen farklı jeopolimer harçların basınç dayanımları

Figure 2. Compressive strength of geopolymer mortars having different boron minerals

Karışımların Eğilme Dayanımları (Flexural Strength of Mixtures)

%40 oranında bor ile ikame edilmiş jeopolimer harçların ortalama 3 noktalı eğilme dayanımı sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda 3 günlük jeopolimer harçların eğilme dayanımları JH/Ref., JH/K, JH/Ü ve JH/T karışımları için sırasıyla 3,74, 1,76, 1,40 ve 1,57 MPa olarak kaydedilmiştir. Benzer şekilde 28 günlük eğilme dayanımları ise sırasıyla JH/Ref., JH/K, JH/Ü ve JH/T karışımları için 9,69, 3,09, 3,13 ve 7,34 MPa bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardan basınç dayanımına benzer şekilde bir eğilme davranışının olduğu görülmektedir. Her ne kadar referans karışımları kadar olmasa da, tinalı içeren jeopolimer harçlarının kolemanit ve üleksit içeren karışımlara göre daha fazla etkili olduğu görülebilir. Aynı şekilde basınç testlerinde olduğu gibi, JH/T üç günlük eğilme dayanımlarında diğer karışımlarla benzer bir davranış gösterse de, ilerleyen yaşlarda (28 günlük) referans numunelerle (9,96 MPa) daha kıyaslanabilir sonuçların elde edildiği (7,34 MPa) görülecektir (Şekil 3).



Şekil 3. Bor ile ikame edilen farklı jeopolimer harçların eğilme dayanımları

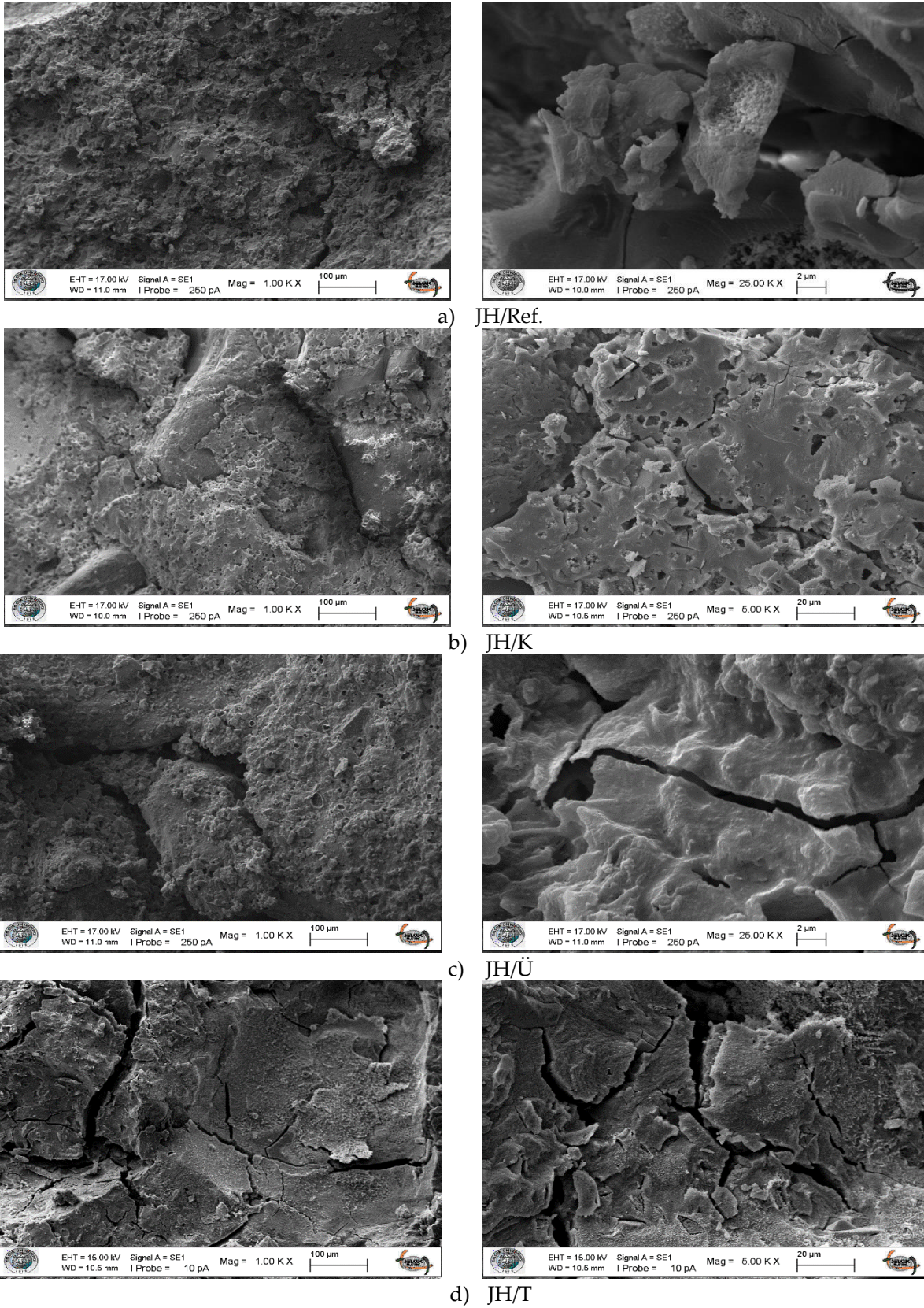
Figure 3. Flexural strength of geopolymer mortars having different types of boron minerals

Karışımların İç Yapı Özellikleri (Microstructural Properties of Mixtures)

Mekanik özelliklerin basınç ve eğilme dayanımlarının üzerinden değerlendirilmesinin yanında, aynı zamanda mikro yapısal (SEM-EDS [taramalı elektron mikroskopu-enerji dağılımlı spektrometre] testler ile de irdelenmiştir. Böylece farklı tür bor iyonlarının karışımlardaki etkisi hem yüzeysel özellikleri

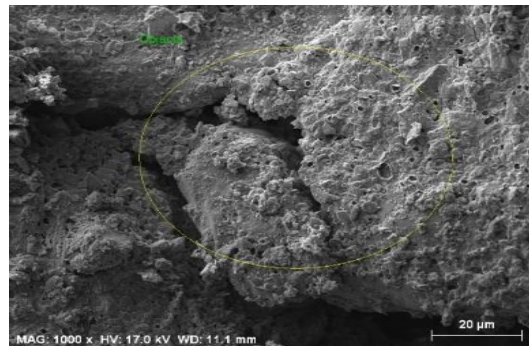
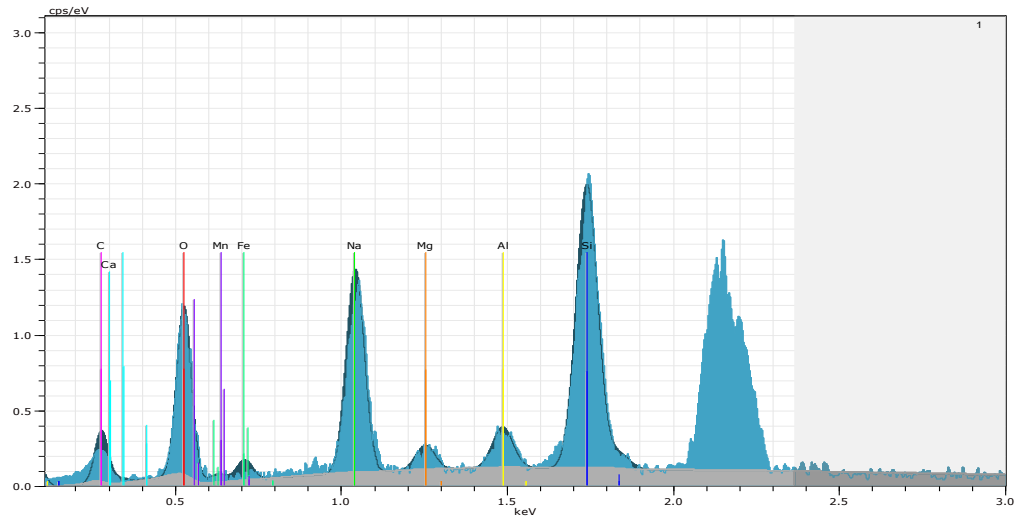
açısından (SEM) hem de elementel düzeyde irdelenmiştir. Şekil 4.a-d'de sırasıyla JH/Ref., JH/K, JH/Ü, JH/T numunelerinin 1000-25000 kez büyütülmüş çeşitli taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.a'da verilen %100 cüruf içeren karışımlara ait numuneler incelendiğinde daha yoğun ve kristal bir yüzey olduğu görülecektir. Ayrıca sıkı bir iç yapının yanında jeopolimer ürünlerinin daha plaka şeklinde ve kararlı olduğu görülmektedir. Ancak, kolemanit ve üleksit içeren karışımlara ait SEM görüntülerinde daha az yoğun bir yüzey morfolojisinden bahsedilebilir. Bu durum özellikle üleksit ihtiva eden jeopolimer harçlarında daha belirgin olarak gözlemlenmektedir (Zawrah ve diğ. 2016). Tinkal ihtiva eden jeopolimer harç numuneleri incelendiğinde ise diğer karışımlara kıyasla bazı bölgelerde mikro çatlakların daha yoğun olduğu gözlemlenmektedir. Ancak her ne kadar referans numuneleri kadar olmasa da JH/T numunelerinin kolemanit ve üleksit içeren karışımlara kıyasla daha plaka şekilli jeopolimer ürünlerinden oluştuğu gözlemlenebilir. Bu gelişim jeopolimer ürünlerinin daha kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde çeşitli bor minerali ihtiva eden jeopolimer harçların iç yüzey yapısı ile basınç dayanımı sonuçları açısından tutarlılık olduğu görülmektedir. Özellikle tinkal içeren karışımlar değerlendirildiğinde, her ne kadar jeopolimer oluşumunun diğer bor minerallerine kıyasla (kolemanit ve üleksit) daha iyi olduğu anlaşılrsa da, tinkale (boraks) ait yüksek sodyum içeriğinin referans karışımına kıyasla daha kararsız jeopolimerler meydana getirdiği görülmektedir. Bu çalışmada, toplamda bağlayıcı ağırlığına %40 oranında tinkalin cürufuyla yer değiştirildiği düşünüldüğünde, bu noktada tinkalin bağlayıcıdan ziyade sodyum içeren diğer alkali aktivatörlerle (sodyum hidroksit ve sodyum silikat) yer değiştirilmesinin konu ile ilgili daha ileri çalışmalarda araştırılmaya değer olduğu düşünülmektedir.

Numunelerin taramalı elektron mikroskobu ile eş zamanlı olarak yapılan alan enerji dağılımlı spektrometre sonuçları incelendiğinde, cüruf tabanlı jeopolimer ürünlerin çeşitli bor mineralleri ile etkileşiminden kaynaklı farklılıklar gözlemlenmektedir. Ancak yine de bütün karışımlarda pik olarak işaretlenen elementlerin sırasıyla oksijen (O), karbon (C), kalsiyum (Ca), silika (Si), sodyum (Na) ve alüminyum (Al) olduğu görülmektedir (Şekil 5.a-d). Karışımlara ait numunelerin Ca/Si oranları incelendiğinde, JH/Ref., JH/K, JH/Ü ve JH/T'in sırasıyla 1,42, 0,67, 0,83, 0,57 değerlerine sahip olduğu görülecektir. Elde edilen Ca/Si oranlarından tamamen cüruf içeren karışımlarda C-S-H ürününün diğer bor içeren karışımlara kıyasla daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç (1,42) cüruf tabanlı jeopolimerli sistemlerde C-S-H için 0,67 ile 1,50 arasında belirtilen Ca/Si oranı (Yip ve diğ. 2005) ile benzerlik içermektedir. Her ne kadar referans karışımları kadar olmasa da, cüruf içeriği nedeniyle diğer bor minerali ikameli jeopolimer ürünlerinde de (Ca/Si: 0,57-0,83) C-S-H mevcut olduğundan söz edilebilir. Elde edilen sonuçlarda, cürufa bağlı olarak kalsiyum ve silisin regülatör olarak jeopolimer ürünlerinin üzerinde etkisi olduğu görülse de kolemanit içeriğindeki yüksek oranda bulunan CaO'in (%27,00 [Çizelge 1]) jeopolimerizasyon sürecine olumlu olarak katkı yapmadığı görülmektedir (Şekil 5.b). Benzer bir sonuç üleksit için de gözlemlenmiş olup bu bulgu basınç dayanımı sonuçları ile de sabittir.



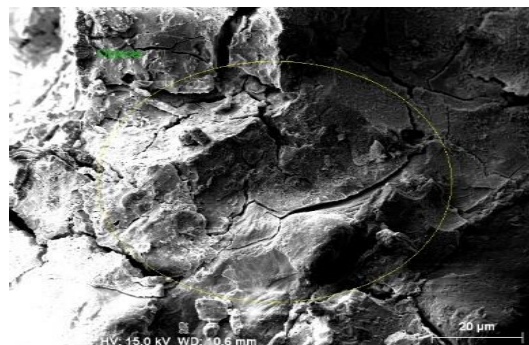
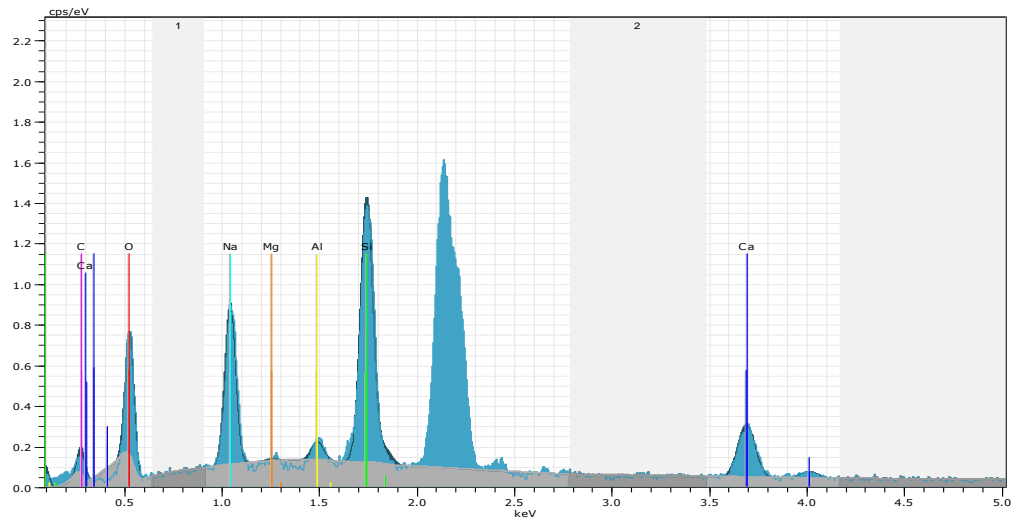
Şekil 4. Bor ile ikame edilmiş jeopolimer harçların SEM görüntüleri

Figure 4. SEM images of geopolymer mortars having boron minerals



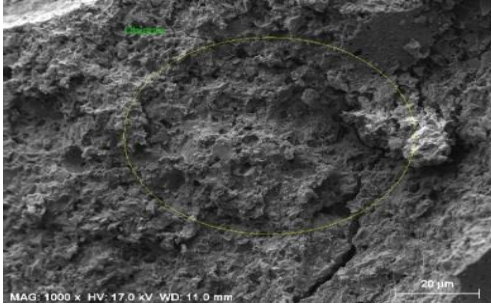
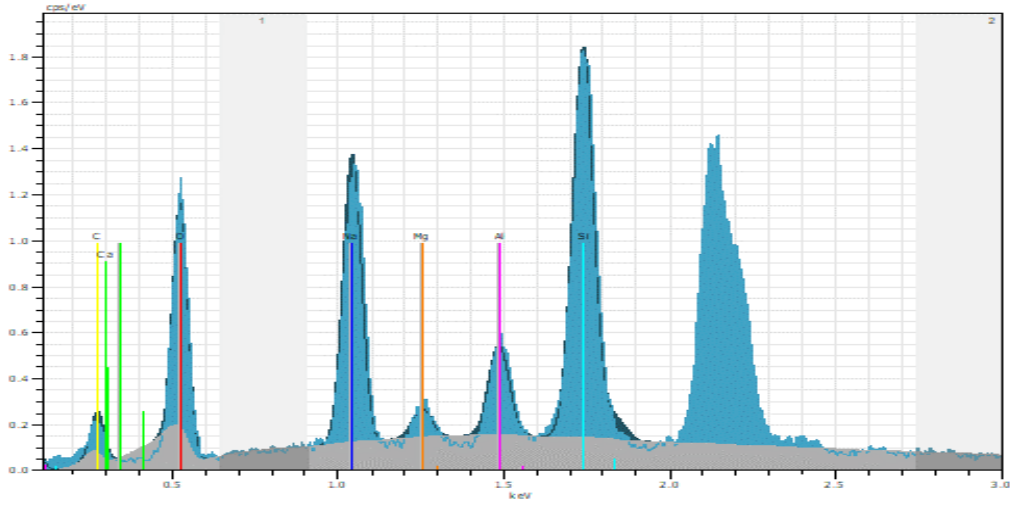
JH/ Üleksit	Ağırlıkça (%)
Oksijen	71,08
Kalsiyum	4,11
Sodyum	5,70
Silika	4,96
Aluminyum	0,77
Karbon	11,56

a)



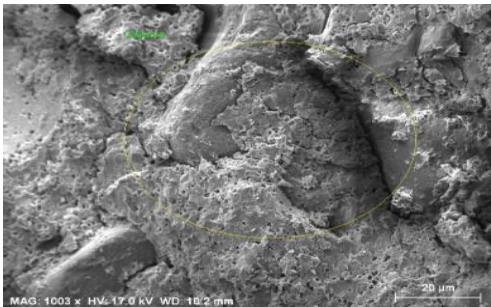
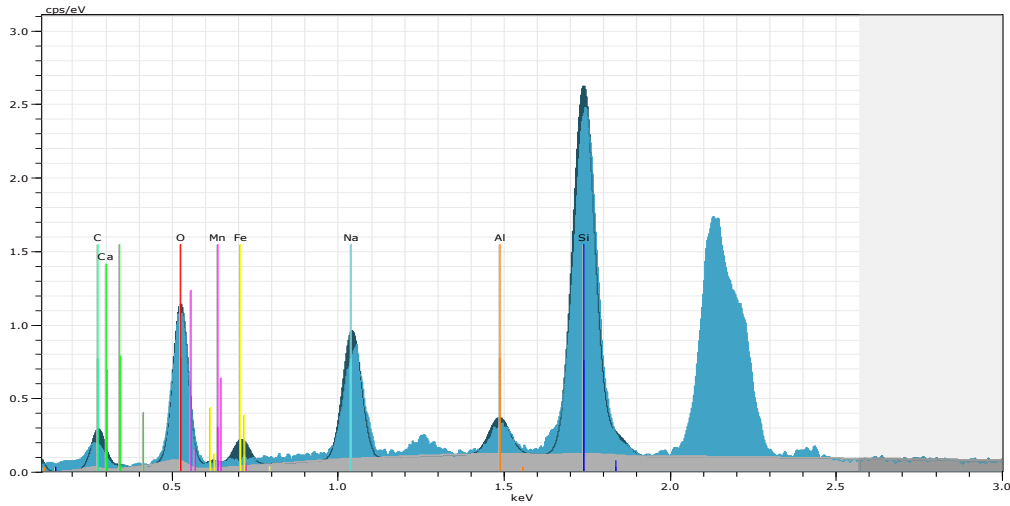
JH/ Tinkal	Ağırlıkça (%)
Oksijen	80,00
Kalsiyum	2,07
Sodyum	2,70
Silika	3,65
Aluminyum	0,23
Karbon	11,31

b)



JH/ Ref.	Ağırlıkça (%)
Oksijen	77,11
Kalsiyum	5,40
Sodyum	4,00
Silika	3,79
Aluminyum	0,89
Karbon	8,51

c)



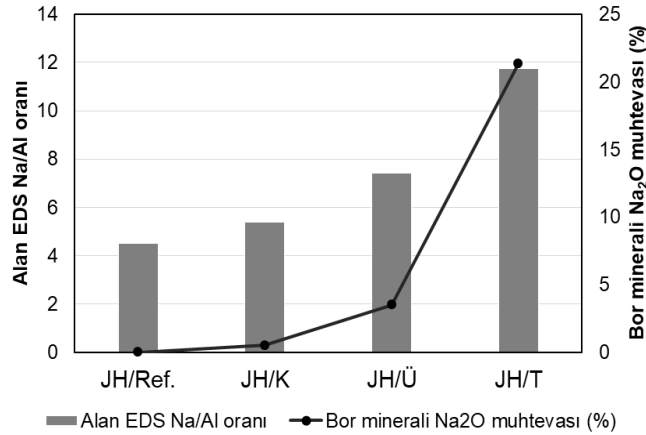
JH/ Kolemanit	Ağırlıkça (%)
Oksijen	73,46
Kalsiyum	4,53
Sodyum	3,87
Silika	6,77
Aluminyum	0,72
Karbon	10,09

d)

Şekil 5. Bor ile ikame edilmiş jeopolimer harçların alan EDS değerleri (a-d)

Figure 5. EDS values of geopolymer mortars having boron minerals

Bor ile ikame edilen jeopolimer harçların Na/Al molar ağırlık oranları incelendiğinde, bor minerallerin bireysel sodyum muhtevaları ile harç numunelerinin Na/Al değerleri arasında benzerlikler olduğu görülecektir. Örneğin, JH/Ref., JH/K, JH/Ü ve JH/T'in sırasıyla Na/Al oranı 4,49, 5,4 7,4 ve 11,74 iken yine sırasıyla kolemanit, üleksit ve tinkalin Na₂O içeriği %0,5, %3,5 ve %21,36'dır (Şekil 6). Sonuçlar Na/Al oranının yükseldikçe silika taneciklerinin artan sodyum etkisi ile daha kolay yıkanarak çözünmesine dair literatürdeki çalışmalarla uyumludur (Wongpa ve diğ. 2015). Bu durumun mekanik özellikleri kötüleştirilmesi ve özellikle bor minerali ihtiva eden karışımlarda, bor mineral tipinden bağımsız olmak üzere düşük mekanik dayanımları açıklamaktadır. Ancak, elde edilen bu sonuç farklı karışımlardaki artan Na/Al oranı ile düşen mekanik dayanımlar açısından tam bir tutarlılık barındırmamaktadır. Örneğin, JH/T karışımı farklı bor mineralleri ile ikame edilmiş karışımlar içerisinde en yüksek basınç ve eğilme dayanımı göstermiş olmasına karşın, en yüksek alan EDS Na/Al oranı (11,74) içermektedir. Bu tutarsızlık karışımların artan sodyum varlığında Si içeriklerinin değerlendirilmesi ile açıklanabilir. Örneğin, JH/Ref., JH/K, JH/Ü ve JH/T için Si/Al oranının sırasıyla 4,25, 9,4, 6,44 ve 15,87 olarak görülecektir (Şekil 5). JH/T karışımının bütün karışımlara kıyasla sahip olduğu yüksek Si/Al oranı, barındırdığı yüksek Na/Al dezavantajını ötelemiş olabilir. Ancak sonuçlar farklı mikroyapısal araştırmalarla da karşılaştırmalı olarak sınanmalıdır.



Şekil 6. Çeşitli bor minerallerindeki Na₂O muhtevası ve harç numunelerinin Na/Al oranı ilişkisi

Figure 6. Relationship of Na₂O content in different boron minerals and Na/Al ratio of mortar specimens

SONUÇLAR (RESULTS)

Bu çalışmada, kalsiyum tabanlı kolemanit, sodyum tabanlı tinkal ve hem sodyum hem kalsiyum tabanlı üleksit %40 oranında cüruf ile ikame edilerek jeopolimer harçlar üretilmiştir. Deneysel araştırmada, geliştirilen harçların farklı kür yaşlarındaki basınç ve eğilme dayanım özellikleri değerlendirilmiştir. Ayrıca mikroyapısal analizler, elde edilen mekanik özelliklere göre yorumlanan nedenleri sınamak amacıyla karşılaştırmalı olarak kullanılmıştır. Araştırma bulguları aşağıdaki sonuçlara işaret etmektedir:

- %40 bor ikamesi karışımların genel olarak basınç ve eğilme dayanımlarını düşürmüştür ancak tinkal içeren karışımlarda bu düşüşün özellikle ileri yaşlarda sınırlı olduğu kaydedilmiştir.
- Bor mineral ikamesi, özellikle tinkal (boraks) PÇ esaslı sistemlerde olduğu gibi karışımların mekanik dayanımlarını erken yaşlarda olumsuz etkilemiştir.
- Araştırma sonuçlarına göre sadece referans (%100 cüruf içeren) ve %40 tinkal içeren (JH/T) karışımlarına ait numunelerin 28 günlük basınç dayanımları yapısal olarak uygundur (>30 MPa).
- Karışımlara ait iç yapı özellikleri değerlendirildiğinde, tinkalin kısmen aktivatör olarak da yer alması olabileceği düşünülmekle birlikte, parametrik olarak sodyum içeren alkali aktivatörle ikame edilerek araştırılmasının gerektiği düşünülmektedir.

Maden yatakları olarak geniş bir bor rezervine sahip olan Türkiye’de, bor minerallerinin kullanım alanlarının yaygınlaştırılması ve aynı zamanda mevcut jeopolimer esaslı malzemelerin hammadde kaynaklarının PÇ’ye kıyasla sınırlı olduğu dikkate alındığında, her iki alana da cevap verecek şekilde ileriye dönük gerçekleştirilecek daha kapsamlı araştırmaların değerli olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Andrew, R.B., 2018. “Global CO₂ emissions from cement production”. *Earth System Science Data*, 10, 195-217.
- Boden, T. A., Andres, R. J., ve Marland, G. 2017. “Global, regional, and national fossil-fuel CO₂ emissions”. *Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Lab., U.S. Department of Energy, USA*.
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., 2007. “Geopolymer technology: the current state of the art”. *Journal of Materials Science*, 42, 2917–2933.
- Firdous, R., Stephan D., 2019. “Effect of silica modulus on the geopolymerization activity of natural pozzolans”, *Construction and Building Materials*, 219, 31-43.
- Liu H., Sanjayan J.G, Bu, Y., 2017. “The application of sodium hydroxide and anhydrous borax as composite activator of class F fly ash for extending setting time”. *Fuel*, 206, 534-540.
- Özkan, Ş.G., 1999. “A practical approach to solubility of colemanite ores”, *The Institution of Mining and Metallurgy Transactions; Section C*, 108, C53-C55.
- Özkan, Ş.G., Güngören, C., Eskibalçı, 2008, “Effects of Ultrasonic Energy on Solubility of Colemanite and Ulexite”, *proc. 11th Int. Mineral processing Symposium*, 823- 828, Antalya.
- Pacheco-Torgal, P., Abdollahnejad, Z., Camões, A.F., Jamshidi, M., Ding Y. 2012. “Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue?”. *Construction and Building Materials*, 30, 400-405
- Palomo, A., Krivenko, P., Garcia-Lodeiro, I., Kavalerova, E., Maltseva, O., & Fernández-Jiménez, A. 2014. “A review on alkaline activation: new analytical perspectives”. *Materiales D*, 64, 315.
- Pehlivanoglu, H.C., Davraz M., Kılınçarslan, Ş. 2013. “Bor bileşiklerinin çimento priz süresine etkisi ve denetlenebilirliği”. *SDU International Technologic Science*, 5, 3, 39-48.
- Provis, J.L., 2014. “Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?”. *Materials and Structures* 47, 11–25.
- Purdon, A.O., 1940. “The Action of Alkalis on Blast-Furnace Slag”. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 59, 9, 191-202.
- Revathi T., Jeyalakshmi R., 2021. “Fly ash–GGBS geopolymer in boron environment: A study on rheology and microstructure by ATR FT-IR and MAS NMR”, *Construction and Building Materials*, 267, 120965.
- TBDY 2019. “Türkiye Bina Deprem Yönetmeliği. Deprem Etkisi Altında Binaların Tasarımı İçin Esaslar”. Ankara: 1-416.
- Wongpa, J., Jantathai, S., Cheerarot, R., 2015. “Compressive Strength Development Of Inorganic Polymeric Mortars: Effects Of Water Glass And Curing”. *Maharakham International Journal of Engineering Technology*, 1, 1-5”
- Yip, C. K., Lukey, G. C., van Deventer ve Te, J. S. J., 2005. “Coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation”. *Cement and Concrete Research*, 35, 1688–1697.
- Zawrah, M.F., Gado, R.A., Feltin, N. Ducourtieux, S. Devoille, l., 2016. “Recycling and utilization assessment of waste fired clay bricks (Grog) with granulated blast-furnace slag for geopolymer production”, *Process Safety and Environmental Protection*, 103, 237-251.



MAKİNE KONSTRÜKSİYONUNDA KULLANILABİLİRLİK İÇİN HASTELLOY C-22 SÜPER ALAŞIMININ AŞINMA DİRENCİNİN KRİYOJENİK İŞLEM İLE ETKİLEŞİMİNİN İNCELENMESİ

¹Muhammed Salih GÜL , ²Hasan GÖKKAYA , ³Bilgehan KONDUL ,
⁴Muhammet Hüseyin ÇETİN 

^{1,2,3}Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Karabük, TÜRKİYE
⁴Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Konya,
TÜRKİYE

¹msalihgul@karabuk.edu.tr, ²hgokkaya@karabuk.edu.tr, ³bilgehankondul@karabuk.edu.tr,
⁴mhcetin@ktun.edu.tr

(Geliş/Received: 16.11.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 27.01.2022)

ÖZ: Makine konstrüksiyonunda kullanılacak parçaların aşınma, yorulma ve korozyon dirençlerinin yüksek olması önem taşımaktadır. Hastelloy C-22 süperalaşımı yüksek korozyon direnciyle dikkat çekmekte fakat aşınma dayanımının yetersizliği nedeniyle konstrüktif kullanımı sınırlı kalmaktadır. Bu çalışmada, Hastelloy C-22 süper alaşımına, aşınma direncini iyileştirebilmek amacıyla derin ve sığ kriyojenik işlem uygulanmıştır. Aşınma deneyi öncesi metalurjik karakterizasyon amacıyla XRD analizleri, sertlik ölçümü ve mikroyapı görüntülemesi yapılmıştır. Kriyojenik işlem uygulanmış numuneler, kriyojenik işlem uygulama sıcaklıklarında 24'er saat bekletildikten sonra oda sıcaklığına 6 saatlik bir sürede getirilmiştir. Oda sıcaklığına getirilen numunelere 200 °C 'de 2 saat süreyle temperleme işlemi uygulanmıştır. Isıl işlem sonrası yapılan sertlik ölçümlerinde, derin kriyojenik işlem uygulanmış numunenin sertlik değerinin %45 oranında, sığ kriyojenik işlem uygulanmış numunenin sertlik değerinin ise %14 oranında arttığı tespit edilmiştir. Aşınma deneyleri ASTM G133 standartına göre doğrusal olarak ileri geri hareket eden pim üzeri plaka (ball-on flat) tipi metoduyla, tüm numunelere 10 N, 20 N ve 40 N kuvvet uygulanarak 72 mm/s sabit kayma hızında toplamda 1000 m kayma mesafesinde gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri sonucunda, sığ kriyojenik işlemde %24, derin kriyojenik işlemde ise %44 oranında hacimsel kayıp gerçekleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kriyojenik işlem, Hastelloy C-22, Sertlik, Aşınma, Mikroyapı

Investigation of the Interaction of Wear Resistance of Hastelloy C-22 Super Alloy with Cryogenic Process for Usability in Machine Construction

ABSTRACT: The parts to be used in machine construction must have high wear, fatigue and corrosion resistance. Hastelloy C-22 superalloy draws attention with its high corrosion resistance, but its constructive use is limited due to insufficient wear resistance. In this study, deep and shallow cryogenic treatment was applied to Hastelloy C-22 superalloy to improve wear resistance. Before the wear test, XRD analysis, hardness measurement and microstructure imaging were performed for metallurgical characterization. The cryogenic treated samples were brought to room temperature for 6 hours after being kept at cryogenic treatment application temperatures for 24 hours. The samples brought to room temperature were tempered at 200 °C for 2 hours. In the hardness measurements made after heat treatment, it was determined that the hardness value of the deep cryogenic treated sample increased by 45%, and the hardness value of the shallow cryogenic treated sample increased by 14%. Wear tests were carried out according to ASTM G133 standard using the ball-on-flat type method that moves back and forth linearly, a force of 10 N, 20 N and 40 N was applied to all samples at a constant sliding speed of 72

mm/s at a total sliding distance of 1000 m. As a result of wear tests, volumetric loss was 24% in shallow cryogenic treatment and 44% in deep cryogenic treatment.

Keywords: *Cryogenic treatment, Hastelloy C-22, Hardness, Wear, Microstructure*

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Nikel (Ni) bazlı süper alaşımlar, geleneksel paslanmaz çeliklere kıyasla yüksek korozyon direnci, iyi mekanik ve termal özellikleri nedeniyle yüksek sıcaklıklı çalışma koşullarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Abu Kassim ve diğ., 2020; Firouzdor ve diğ., 2013; He ve diğ., 2016). Nikel bazlı bir süper alaşım olan Hastelloy C-22, yüksek korozyon direncine sahip bir alaşımdır (Hashim ve diğ., 2015; Sharma ve diğ., 2019). Bu süper alaşımlar, yüksek sıcaklık çalışmalarında korozyona karşı direnç gösterebilen koruyucu bir oksit tabakası (Cr_2O_3) oluşturmaları sayesinde avantajlıdırlar (Abdullah ve diğ., 2013). Bu sayede nükleer sanayi, petrol, kimya, gıda ve hidrolik sistem esaslı birçok endüstriyel uygulamada yoğun kullanım alanı bulmaktadır (Hashim ve diğ., 2015; He ve diğ., 2016). Hastelloy serisindeki alaşımların iyi korozyon direncininin sağlanmasında Cr ve Mo elementleri önemli rol oynamaktadırlar (Abu Kassim ve diğ., 2020; Sharma ve diğ., 2019). C-22 alaşımı korozyon ortamında yüksek performans göstermesine rağmen aşınmaya maruz ortamlarda, mekanik özellikleri sebebiyle düşük performans sergilemektedir. Hastelloy alaşımının düşük sertlik (~170 HB) ve yüksek süneklik (~%70) değerleri aşınma direncini kısıtlamaktadır (Gül, 2019). Bu sebeple mekanik zorlamalı (pistonlar, dişli çarklar, yüksek basınçlı kaplar, buhar kazanları, içten yanmalı motorların silindir gömlekleri, pompa mili ve motoru gibi) korozyon ortamlarında ürün kullanım ömrünün arttırılabilmesi için Hastelloy C-22 süper alaşımının aşınma direncininin arttırılması gerekmektedir.

Hastelloy C-22 süper alaşım malzemesine yüksek aşınma direnci kazandırabilmek için geleneksel ısıtma işlem yöntemleri, mekanik yüzey işlemleri ve kriyojenik işlem uygulanabilir. Bütün yöntemlerde malzemenin sertlik artışına bağlı olarak aşınma direncininin artması beklenmektedir (Slatter ve diğ., 2011). Kriyojenik işlem, malzemelerin sertliğini, aşınma direncini ve kullanım ömrünü arttırmakta etkili bir yöntem olarak dikkat çekmektedir (Bensely ve diğ., 2005; Leskovšek ve diğ., 2006; Reitz ve Pendray 2001; Slatter ve diğ., 2011). Geleneksel ısıtma işlem ile kriyojenik işlem kıyaslandığında, kriyojenik işlem malzemenin tüm yapısına etki etmektedir (Mohan Lal ve diğ., 2001). Bu sayede sadece yüzeysel sertleşme değil, bütün iç yapıda homojen bir sertlik elde edilebilmektedir. İlaveeten, mekanik yüzey işlemlerinde (bilyalı dövme gibi) görülen yüzey pürüzlülüğü artışı problemi kriyojenik işlemde görülmemektedir. Kriyojenik işlem, malzemelerin mikro yapısı üzerinde; kalıntı östenit martenzite dönüştürme (Barron, 1982; Barron ve Mulhern 1980), yeni karbür oluşturma, karbür dağılımını homojenleştirme (Baldissera ve Delprete 2008) ve tane yapısını inceltme (Zhisheng ve diğ., 2003) etkilerine sahiptir. Kriyojenik işlem sonrasında kalıntı östenit fazının daha sert ve dayanımlı olan bir martenzit fazına dönüştürülmesi sayesinde makine parçalarının sertlik değerlerinde, aşınma dirençlerinde ve dolayısıyla yorulma ömürlerinde artış görülmektedir (Barron, 1982; Barron ve Mulhern, 1980; Moore ve Collins, 1993).

Aşınma ve korozyon parametreleri makine parçalarının kullanım ömrünü belirleyen en önemli iki fiziksel ve kimyasal unsurdur. Korozyona maruz makine parçalarında yüzey elektronlarının taşınımı sonucu kütle kaybı oluşmaktadır. Aşınmada ise birbiri ile temas halinde olan yüzeylerin birbirlerine karşı gösterdikleri direnç sonucu kütle kaybı gerçekleşmektedir. Her iki durumda ortak olan unsur kütle kaybıdır ve makine tasarımı açısından bu durum tolerans ve ölçü hassasiyetinin bozulması olarak ifade edilebilir. Birbirleriyle etkileşimli olarak çalışan makine sistemlerinde tolerans ve ölçü hassasiyetinin bozulması makine kullanım ömrünü azaltmakta ve üretilen ürünler için belirlenen kalite seviyesini de düşürmektedir. Özellikle doğrudan temas halinde olan sistemlerde (yataklar, dişli çarklar, kayış-kasnak mekanizmaları) karşılaşılan aşınma ve korozyon kaynaklı bu durumu minimize edebilmek için malzeme yüzeylerinin sertliklerininin arttırılması gerekmektedir. Hastelloy C-22 malzemesinin yüksek korozyon direncine sahip olması, malzemeyi makine tasarımları için önemli bir alternatif durumuna getirmektedir. Fakat aşınma direncininin düşüklüğü sebebiyle malzeme kaybının önlenmesi güçtür. Bu sebeple Hastelloy

C-22 malzemesinin sertlik ve aşınma direnci artışının araştırılması gerekmektedir. Vimal ve diğ. (2008), EN 31 çeliğine farklı sıcaklıklarda geleneksel ısıl işlem ve derin kriyojenik işlem uygulamışlardır. Uygulanan ısıl işlemlerin, numunelerin mikroyapı ve aşınma dirençlerine olan etkisini incelemişlerdir. Kriyojenik işlem için numuneler -183 °C'ye 3 saatte getirilmiş ve numuneler -183 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiştir. Kriyojenik işlemden sonra numunelere temperleme işlemi uygulanmıştır. Araştırmacılar Grup B numunelerinin (kriyojenik işlem + temperleme işlemi), diğer numunelere kıyasla daha yüksek sertliğe ve aşınma direncine sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Akhbarizadeh ve diğ. (2009), sıg ve derin kriyojenik işlemin D6 takım çeliğinin aşınma davranışına olan etkilerini belirlemek için sıg kriyojenik işlemi -63 °C'de, derin kriyojenik işlemi -185 °C'de gerçekleştirmişlerdir. Kriyojenik işlemlerin ardından farklı yüklerde ve farklı hızlarda gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda kriyojenik işlem uygulanan numunelerin yüksek performans gösterdiğini tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, kriyojenik işlem sonrasında kalıntı östenit miktarının azalmasından dolayı, numunelerin sertliğinin arttığını ve aşınma direncinin doğru orantılı olarak artış gösterdiğini ifade etmişlerdir. Literatür incelendiğinde, kriyojenik işlem uygulanan Hastelloy C-22 süper alaşımının sertlik ve aşınma direnci değişiminin incelendiği bir çalışma bulunmadığı belirlenmiştir.

Bu çalışmanın özgün değeri, korozyon direnci çok yüksek olan fakat aşınma direnci ve sertliği çeliklere nazaran düşük olan Hastelloy C-22 süper alaşımının kriyojenik işlem ile sertlik ve aşınma direncinin değişiminin incelenmesidir. Hastelloy C-22 süper alaşımının aşınma direncinin artırılması, makine konstrüksiyonlarında kullanılabilirliğinin artırılması için önem taşımaktadır. Sıg ve derin kriyojenik işlem uygulanan numuneler için sıcaklık değerleri sırasıyla -80 °C ve -145 °C olarak seçilmiş ve kriyojenik işlem bekleme süresi olarak 24 saat tercih edilmiştir.

MATERYAL VE METOT (MATERIAL and METHOD)

Çalışmada Kullanılan Malzeme (Material Used in the Study)

Çalışma kapsamında Çizelge 1'de kimyasal bileşeni verilen Hastelloy C-22 nikel-krom-molibden süper alaşımı kullanılmıştır. Hastelloy C-22 süper alaşımı yüksek krom ve nikel içeriği sayesinde, hem oksitleyici ve oksitleyici olmayan kimyasallara karşı hem de çukurlaşma, çatlak korozyonu ve gerilim korozyon çatlama karşı olağanüstü direnç gösterebilmektedir (Abu Kassim ve diğ., 2020).

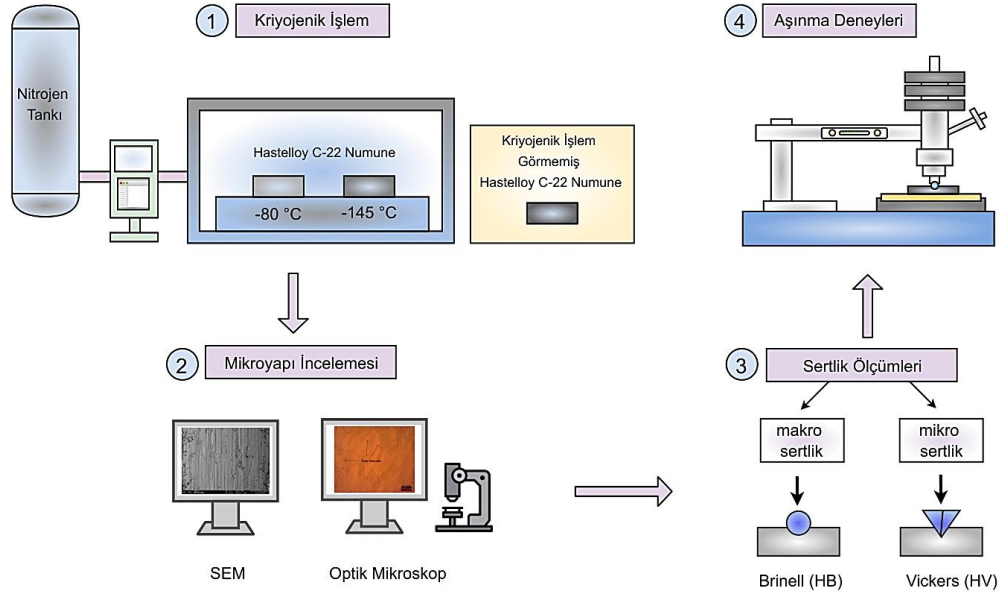
Çizelge 1. Hastelloy C-22'nin spektral analiz sonuçları (Ağırlık, %).

Table 1. Spectral analysis of Hastelloy C-22 (Weight, %)

Kimyasal Bileşen	Ni	Cr	Mo	Fe	W	Co	Mn	Si	C	Cu
Ağırlık, %	56	22	13	3	3	Max. 2,5	Max. 0,5	Max. 0,08	Max. 0,01	0,5

Kriyojenik İşlemin Uygulanması (Application of Cryogenic Treatment)

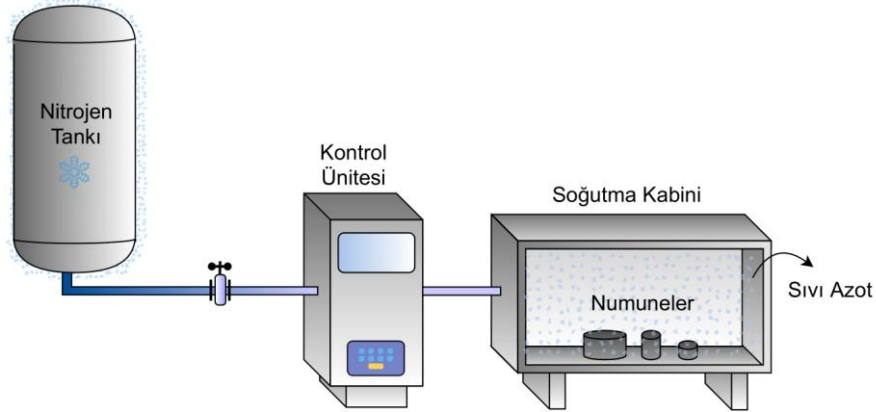
Korozyon direnciyle birlikte aşınma direncinin artırılabilmesi için Hastelloy C-22 süper alaşımının sertlik değerinin artırılması gerektiğinden dolayı alaşıma, -80 °C ve -145 °C'de olmak üzere 2 farklı koşulda kriyojenik işlem uygulanmıştır. -80 °C koşulu sıg kriyojenik işlem, -145 °C koşulu ise derin kriyojenik işlem olarak dikkate alınmış, bu sayede farklı kriyojenik işlem koşulları ile sertlik nüfuziyeti, mikroyapı ve aşınma direnci değişimi arasındaki korelasyon incelenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Deneysel ve görsel değerlendirme faktörleri.

Figure 1. Experimental and visual evaluation factors

Deneylerde 12x5x2 mm boyutlarında dikdörtgen numune kullanılmıştır. Hastelloy C-22 numunesine uygulanan kriyojenik işlem, özel olarak tasarlanan bilgisayar kontrollü kriyojenik işlem ünitesinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). Isıl işlem sırasında meydana gelebilecek termal şokları ve mikro yapıda oluşabilecek mikro çatlakları engellemek için kademeli soğutma ve ısıtma ile kriyojenik işlem gerçekleştirilmiştir. Numuneler -80 °C ve -145 °C'ye kadar 6 saat sürede soğutulmuştur. -80 °C ve -145 °C sıcaklık değerlerine ulaşan numuneler, bu sıcaklıkta 24 saat bekletilmiştir. İşlem sonrası, numuneler 6 saat sürede oda sıcaklığına kademeli olarak ulaşmıştır.



Şekil 2. Bilgisayar kontrollü kriyojenik işlem ünitesi.

Figure 2. Computer controlled cryogenic treatment unit.

Kriyojenik işlemden sonra numuneler temperleme işlemine maruz bırakılmışlardır. Uygulanan temperleme işlemiyle numunelerde homojen karbür yapısı oluşumu ve bu sayede iç gerilmelerinin minimizasyonu hedeflenmiştir. Temperleme işlemi, literatür çalışmaları örnek alınarak 200 °C 'de 2 saat uygulanmıştır (Baldissera ve Delprete, 2008; Bensely ve diğ., 2005; Mohan Lal ve diğ., 2001; Zhirafar ve diğ., 2007). Temperleme işlemi Termal marka ısıl işlem fırınında gerçekleştirilmiştir.

Metalografik İşlemler (Metallographic Processes)

Isıl işlem sonrası elde edilen numunelerin iç yapı analizleri için optik mikroskop (OM-Eclipse MA200) ve taramalı elektron mikroskobu (FESEM - CARL ZEISS GEMINI) görüntüleri kullanılmıştır. Hastelloy C-22 süper alaşımının yüksek korozyon dayanımı sebebiyle, hassas yüzey parlatma ve uzun süreli

dağlama ile iç yapı görüntüleri elde edilmiştir. Metalografik analiz için öncelikle bakalite alınan numuneler, Tegramin 30 cihazında sırası ile 240-400-600-800-1000-1200-2000-3000 zımpara aşamalarından geçirilmiş ve numunelerin yüzeyleri parlatma işlemi için temizlenmiştir. Tegramin 30 cihazına Floc Parlatma keçesi takılmış ve 3 mikron elmas süspansiyon kullanılarak yüzey parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Dağlama çözeltisi için 5 ml oksalik asit ($H_2C_2O_4$) – 95 ml hidroklorik asit (HCl) çözelti içeriği emülsiyonu hazırlanmıştır. Yaklaşık 30 saat dağlama işleminden sonra etanol ile numune yüzeyleri temizlenmiştir. Mikro yapı incelemeleri için Eclipse MA200 cihazında optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. Bu sayede kriyojenik işlemin malzemenin tane yapısına/ boyutuna nasıl etki ettiği incelenmiştir.

Sertlik Ölçümleri (Hardness Measurements)

Hastelloy C-22 numunelerin kriyojenik işlem sonrası oluşan sertlik değerleri Brinell yöntemi ile makro boyutta ve Vickers yöntemi ile mikro boyutta ölçülmüştür. Mikro sertlik ölçümleri Karabük Üniversitesi MARGEM laboratuvarında bulunan QNESS Q10 A+ mikro sertlik ölçüm cihazı ile her bir numune için en dış yüzeyden merkeze doğru 10 farklı noktadan ölçüm alınarak yapılmıştır. Ölçümler, 10 s süre ve 5 kg yük altında gerçekleştirilmiştir. Hastelloy C-22 süper alaşım numunelerinin makro sertlik değerleri Brinell sertlik cinsinden ölçülmüştür. Makro sertlik değerleri, Karabük Üniversitesi MARGEM laboratuvarında bulunan QNESS Q250M Makro sertlik ölçüm cihazı ile her bir numune için üç farklı bölgeden ayrı ayrı alınan sertlik değerlerinin aritmetik ortalaması hesaplanarak belirlenmiştir. Brinell sertlik ölçümünde 2,5 mm çapındaki tungsten karbür bilye, numuneye 62,5 kg yük altında 15 s süreyle uygulanmıştır.

X Işını Kırınım Yöntemi (XRD) Analizi (X-Ray Diffraction Method (XRD) Analysis)

Hastelloy C-22 süper alaşım numunelerine uygulanan sıg ve derin kriyojenik işlemler sonucunda, malzemenin mikro yapılarında ortaya çıkan değişimleri incelemek ve değerlendirmek için X ışını kırınım yöntemiyle (XRD) görüntüleme yapılmıştır. XRD analizleri, Karabük Üniversitesi MARGEM Laboratuvarında bulunan Rigaku Ultra IV XRD cihazı ile yapılmıştır. Analizler 40 kV voltaj, 40 mA akım 10° - 120° C arasındaki açı ölçüleriyle, $0,02^\circ$ adım tarama büyüklüğünde $3^\circ/\text{dk}$ hız ile gerçekleştirilmiştir.

Aşınma Deneyleri (Wear Tests)

Kriyojenik işlem ve temperleme işlemine maruz kalan Hastelloy C-22 numunelerine uygulanan ısı işlemlerin etkilerini görmek amacıyla Karabük Üniversitesi MARGEM Laboratuvarlarında bulunan UTS Tribometer T 10/20 markalı aşınma cihazı ile kuru kayma ortamında deneyler yapılmıştır. Aşınma deneyleri doğrusal olarak ileri geri hareket eden pim üzeri plaka (ball-on flat) tipi metoduyla oda sıcaklığında 10 N, 20 N ve 40 N yük koşulları altında, 72 mm/s sabit kayma hızında ve toplamda 1000 m yol kat edilerek yapılmıştır (Çizelge 2). Hastelloy C-22 süper alaşımı pistonlar, dişli çarklar, yüksek basınçlı kaplar gibi mekanik zorlamalı korozyon ortamlarında kullanılan bir alaşım olduğundan dolayı aşındırıcı olarak 803 HV yüksek sertliğe sahip 6 mm çapında 52100 çelik bilye kullanılmıştır. Tüm yüzeylerde aynı yüzey kalitesinin sağlanması için aşınma deneylerine başlamadan önce yüzeyler 220 mesh SIC zımpara ile zımparalanmıştır. Aşınma deneyleri sırasında sürtünme katsayısı verileri kaydedilmiştir.

Çizelge 2. Aşınma deneyi parametreleri.

Table 2. Wear test parameters

Aşınma Deney Parametreleri		
Uygulanan Yük	Kayma Mesafesi	Kayma Hızı
10 N, 20 N ve 40 N	1000 m	72 mm/s

Hastelloy C-22 deney numunelerinde aşınan malzeme miktarlarının kıyaslanması için aşınma izi bölgelerinin hacim kaybı hesapları yapılmıştır. Denklem 1'e göre hesaplanan hacim kayıplarının toplam

kayma mesafesine bölünmesi ile aşınma oranı elde edilmiştir (Turan ve diğ., 2018). Denklem 1’de “V” hacimsel aşınma kaybını, “a” aşınma genişliğini, “b” aşınma derinliğini ve “c” strok mesafesini ifade etmektedir.

$$V = \frac{2}{3} abc$$

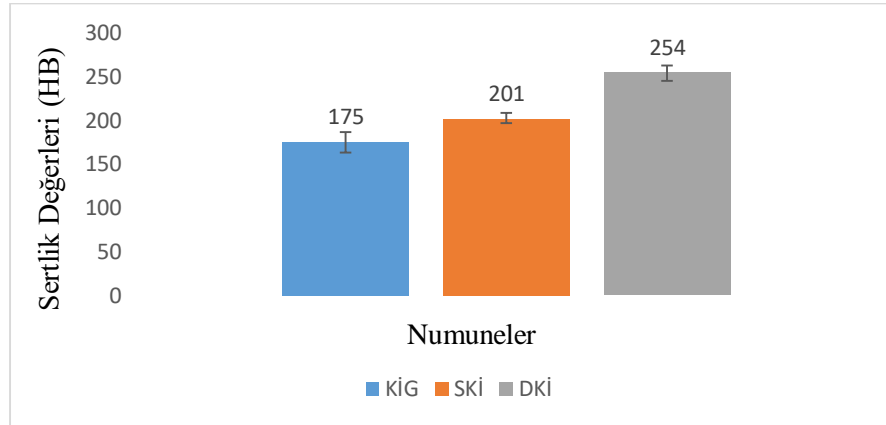
Denklem 1.

Aşınma deneyleri sonucunda aşınma mekanizmalarını ve yüzey morfolojisini analiz edebilmek için Karabük Üniversitesi MARGEM laboratuvarında bulunan CARL ZEISS ULTRA PLUS GEMINI FESEM marka Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) kullanılmıştır.

3. DENEY SONUÇLAR VE TARTIŞMA (EXPERIMENT RESULTS AND DISCUSSION)

3.1 Sertlik Ölçümleri (Hardness Measurements)

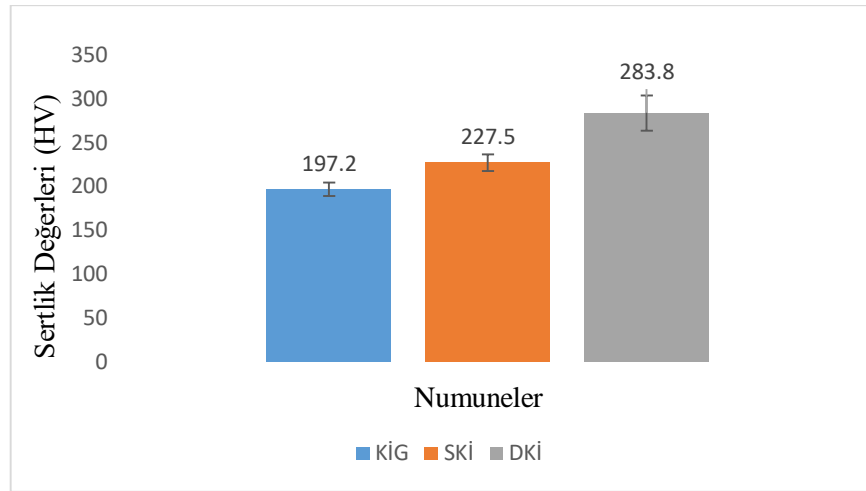
Malzemelerin sertlik değerlerinin artmasıyla birlikte aşınma dirençlerinin artması beklenir (Kondul ve Çetin, 2021). Aynı zamanda yüksek sertlik değerleri, malzemelerin yorulma ömürlerini artırmaktadır (Zhirafar ve diğ., 2007). Çalışma kapsamında Hastelloy C-22 süper alaşım numunesine uygulanan kriyojenik işlemin numunedeki sertlik değeri değişimini belirlemek için numunelere makro ve mikro sertlik ölçüm testleri yapılmıştır. Numunede aşınma testi öncesi XRD sonuçlarında farklı fazlar görüntülenmiştir (Şekil 5). Farklı fazlardaki sertlik değeri değişebileceği için iki farklı sertlik ölçüm testi yapılmıştır. Makro sertlik değerini tespit etmek için kullanılan Brinell sertlik ölçme testindeki batıcı uç çapı büyük olması nedeniyle her fazdaki sertlik değeri net olarak tespit edilememektedir. Bu yüzden mikro sertlik ölçümü yapılması gerekmektedir. Yapılan iki sertlik ölçüm testinin sonuçları ise benzerlik göstermektedir. Makro sertlik ölçümlerinde her bir numune için üçer ölçüm alınarak aritmetik ortalama değerleri dikkate alınmıştır. Şekil 3’te ortalama makro sertlik ölçüm değerlerinin grafiği verilmiştir. Kriyojenik işlem görmemiş (KİG), sığ (SKİ) ve derin kriyojenik işlem (DKİ) görmüş numunelerin makro sertlik değerleri sırasıyla 175, 201 ve 254 HB olarak ölçülmüştür.



Şekil 3. Numunelerin makro sertlik değerleri.

Figure 3. Macro hardness values of the samples.

Şekil 3’e göre sığ kriyojenik işlem ve derin kriyojenik işlem görmüş numunelerin sertlik değerlerinde artış meydana gelmiştir. En düşük sertlik (175 HB) kriyojenik işlem görmemiş numune elde edilirken en yüksek makro sertlik (254 HB) DKİ uygulanmış numunelerde elde edilmiştir. Kriyojenik işlem görmemiş numuneye kıyasla SKİ uygulanan numunenin sertlik değerlerinde %14, DKİ uygulanan numunenin sertlik değerinde %45 oranında bir artış gözlenmiştir. Mikro sertlik ölçümlerinde, her bir numune için yapılan 10 adet ölçümün aritmetik ortalaması Şekil 4’te verilmiştir. Kriyojenik işlem görmemiş, sığ ve derin kriyojenik işlem görmüş numunelerin mikro sertlik değerleri sırasıyla ~192, 227 ve 283 HV’dur. Sonuçlar literatür ile uyumludur (Akhbarizadeh ve diğ., 2009; Bensely ve diğ., 2005; Leskovšek ve diğ., 2006; Reitz ve Pendray 2001).



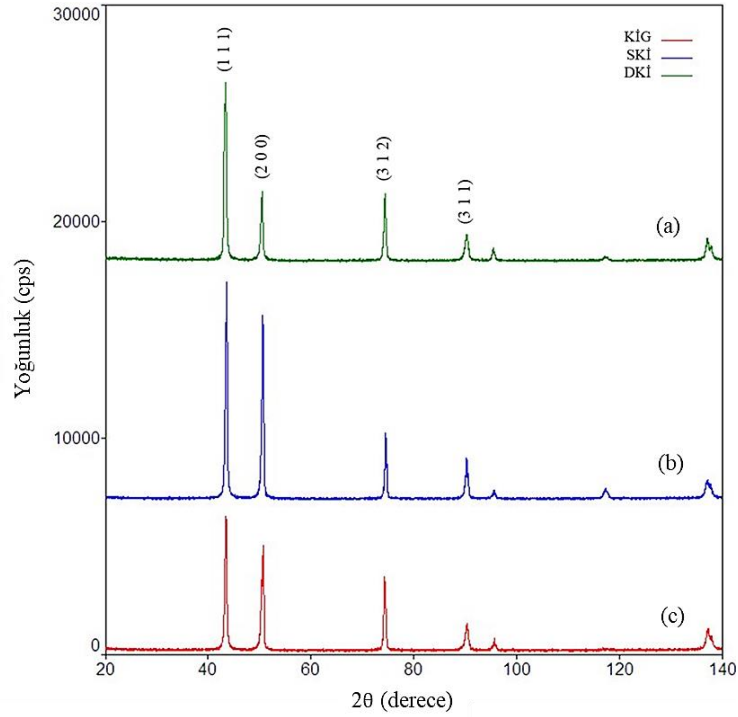
Şekil 4. Numunelerin mikro sertlik değerleri.

Figure 4. Microhardness values of the samples.

Kriyojenik işlem, malzemenin sertlik değerini arttırmıştır. Kriyojenik işlem görmemiş numuneye kıyasla SKİ uygulanan numunenin sertlik değerlerinde %15, DKİ uygulanan numunenin sertlik değerinde %44 oranında bir artış gözlenmiştir. Bu iyileşme kalıntı östenitin martenzite dönüşmesine bağlanabilir. Akhbarizadeh ve diğ., (2009) çalışmalarında, sıg kriyojenik olarak işlenmiş numunelerin yüksek sertliğini kalıntı östenit miktarının azalmasından kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Ayrıca derin kriyojenik işlem görmüş numunelerde, kalıntı östenit eliminasyonu, yüksek krom karbür yüzdesi ve homojenleştirilmiş krom karbür dağılımı sertliğin daha fazla artmasına neden olmuştur (Akhbarizadeh ve diğ., 2009). Sıg ve derin kriyojenik işlem ile numunelerin martenzitik yapıları homojen olarak dağılmıştır (Kalsi ve diğ., 2014). Bu homojen yapı numunelerdeki kararlılığı arttırdığı için numunelerin sertliği artmaktadır. Sertlik artışındaki diğer bir sebep ise tane boyutlarının küçülmesiyle birlikte tane sınırı sayısının artmasıdır. Tane sınırlarının çok olması, malzemenin tane yapısındaki düzlemlerin (dislokasyonların) birbiri üzerinden kaymasına engel olmaktadır. Bu durum, malzemelerin mekanik özelliklerini dolayısıyla sertlik değerlerini arttırmaktadır. Şekil 9'daki optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde en fazla tane sınırına sahip olan numunenin DKİ uygulanmış numune olduğu görülmektedir. Sertlik grafikleri ile optik mikroskop görüntülerinin birbirleri ile tutarlı olduğu görülmektedir. Ayrıca, malzemelere uygulanan kriyojenik işlem, sertlik değerinin yanı sıra aşınma direnci ve tokluk değerini arttırmaktadır (Candane ve diğ., 2013). Elde edilen bulgular, literatürdeki çalışmalarla örtüşmektedir (Akhbarizadeh ve diğ., 2009; Bensely ve diğ., 2005; Candane ve diğ., 2013; Leskovšek ve diğ., 2006; Reitz ve Pendray, 2001).

XRD Analizleri (XRD Analysis)

KİG, SKİ ve DKİ uygulanmış Hastelloy C-22 süper alaşım numunelerinin kristalografik özellikleri ve faz bileşimleri XRD analizi ile elde edilmiş ve XRD analiz grafikleri Şekil 5'te verilmiştir. Uygulanan ısıl işlemlere göre piklerin yarı yükseklikteki pik genişliği (FWHM) değerleri Çizelge 3'te verilmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre, bütün numunelerde Nikel (Ni), krom (Cr), molibden (Mo) ve demire (Fe) ait karakteristik pikler gözlenmiştir. Bu gözlenen piklerden, $2\theta=43$ derecedeki 111 düzlemi Ni, $2\theta=50$ derecedeki 200 düzlemi Cr, $2\theta=74$ derecedeki 312 düzlemi Mo ve $2\theta=90$ derecedeki 311 düzlemi Fe elementinin varlığını göstermektedir. Grafiğe göre kriyojenik işlem uygulanmış numunelerin pik şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Isıl işlem sonucunda düzlem yönlenmelerinde farklılaşmalar olduğu ve bu yüzden pik şiddetlerinde artış olduğu düşünülmektedir. Ayrıca yapılan kriyojenik işlemin malzemenin iç yapısında yeni bir faz oluşumuna sebep olmadığı da söylenebilir.



Şekil 5. Hastelloy C-22 süper alaşım numunelerinin XRD analiz grafikleri, (a) DKİ, (b) SKİ, (c) KİG.

Figure 5. XRD analysis graphs of Hastelloy C-22 superalloy samples, (a) DKİ, (b) SKİ, (c) KİG.

Çizelge 3. Uygulanan ısı işlemlerin yarı yükseklikteki pik genişliği değerleri.

Table 3. Peak width values at half height of applied heat treatments.

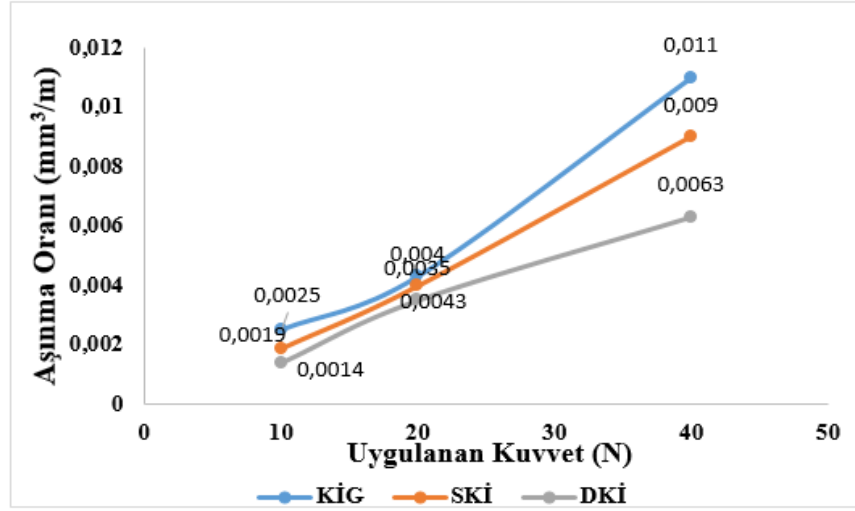
2θ (°)	Pik	FWHM (°)			Karşılık Gelen Element
		KİG	SKİ	DKİ	
43,47	111	0,223	0,385	0,403	Ni
50,33	200	0,21	0,27	0,419	Cr
74,32	312	0,28	0,275	0,35	Mo
90,363	311	0,309	0,622	0,658	Fe

Kriyojenik işlem sonrası XRD grafikleri analiz edildiğinde FWHM değerlerinde farklılıklar gözlenmiştir. Grafikte gördüğümüz FWHM değerlerinin artmasıyla birlikte tane boyutunun azalması arasında bir ilişki literatürde görülmüştür (Khakbaz ve Kazeminezhad, 2012; Kumar ve diğ., 2016; Maleki ve Unal, 2018). Bu nedenle kriyojenik işlemle, Hastelloy C-22 süper alaşımının tane boyutunun küçüldüğünü söyleyebiliriz. Böylece XRD grafiği (Şekil 5) ile sertlik grafikleri (Şekil 3-4) birbirleri ile örtüşmekte olup, tane boyutunun küçülmesiyle birlikte sertlik değerinin arttığını ifade edebiliriz.

Aşınma Deneyleri (Wear Tests)

Kriyojenik işlemin Hastelloy C-22 süper alaşımının aşınma direnci üzerindeki etkisi aşınma oranı, sürtünme katsayısı ve aşınma mekanizmaları açısından değerlendirilmiştir. Literatür incelemeleri sonucunda sertlik ile aşınma dayanımı arasındaki ilişkinin doğru orantılı olduğu bilinmektedir (He ve diğ., 2015). 10, 20 ve 40 N yük koşulları altında yapılan aşınma deneyleri sonucunda numunelerde meydana gelen aşınma oranları Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6'ya göre, kriyojenik işlem görmüş numunelerin daha yüksek aşınma direncine sahip olduğu gözlenmiştir. 10 N yük altında aşınma deneylerine tabii tutulmuş KİG, SKİ ve DKİ uygulanmış numunelerin aşınma oranları sırasıyla 0,0025, 0,0019 ve 0,0014 mm³/m'dir. 20 N yük altındaki KİG, SKİ ve DKİ uygulanmış numunelerin aşınma oranları sırasıyla 0,0043, 0,004 ve 0,0035 mm³/m'dir. 40 N yük altındaki KİG, SKİ ve DKİ uygulanmış numunelerin

aşınma oranları sırasıyla 0,011, 0,009 ve 0,0063 mm³/m olarak hesaplanmıştır. Aşınma oranı sonuçlarına bakıldığında literatürle uyumlu olarak (Bensely ve diğ., 2005; Candane ve diğ., 2013; Dixit ve diğ., 2013; Vimal ve diğ., 2008) sertlik değeri yüksek olan numunelerin aşınmaya karşı daha fazla dirençli oldukları görülmüştür.



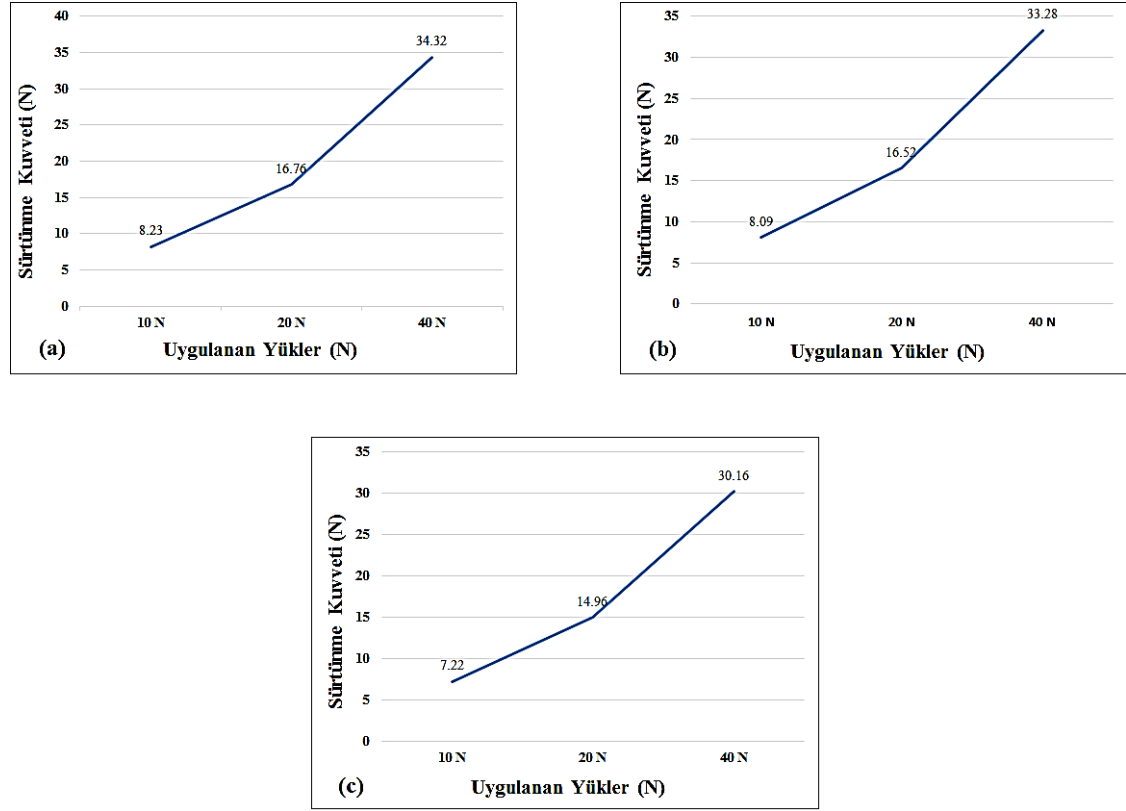
Şekil 6. KİG, SKİ ve DKİ uygulanmış numunelerin aşınma oranı grafikleri.

Figure 6. Graphs of wear rate of the samples applied KIG, SKI and DKI.

3 farklı numune arasında minimum aşınma derin kriyojenik işlem görmüş numunede elde edilmiştir. Akhbarizadeh ve diğ. (2009) bu durumun kalıntı östenit eliminasyonu ve homojenleştirilmiş karbür dağılımının yanı sıra daha fazla krom karbür yüzdesinden kaynaklanabileceğini söylemişlerdir. Yine grafik incelendiğinde, artan yükte doğru orantılı olarak aşınma oranlarının arttığı görülmektedir.

Birbiri ile temas halinde olan iki yüzey arasında kayma hızı ve yük etkisiyle sürtünme enerjisi meydana gelmektedir. Birbirleriyle temaslı olan yüzey pürüzlülük noktalarında oluşan sürtünme enerjisi malzeme yüzeyinde plastik deformasyonlara sebebiyet vermektedir. Çalışma kapsamında kriyojenik işlem uygulanan ve uygulanmayan numunelerin sürtünme kuvveti grafikleri Şekil 7'de verilmiştir. Verilen grafiğe göre minimum sürtünme kuvveti her 3 kuvvet için DKİ uygulanmış numunelerde elde edilmiştir. En yüksek sürtünme kuvvetleri ise KİG numunelerde elde edilmiştir.

Aşınma ile sürtünme katsayısı birbirine bağlı parametrelerdir. Aşınma sonrasında malzemelerin yapısında mikro çatlaklar meydana gelmektedir. Oluşan bu mikro çatlak etkisinden kaynaklanan plastik deformasyonlar sürtünme katsayısını etkilemektedir (Erdoğan, 2019). 3 farklı yük ve kuru kayma koşulu altında yapılan aşınma deneylerinde sürtünme katsayısı değerleri ölçülmüş ve deney sırasında kaydedilen sürtünme katsayılarının ortalama değerleri Çizelge 4'te verilmiştir. Kriyojenik işlem uygulanmamış numunenin sürtünme katsayısı, kriyojenik işlem uygulanmış numunelere oranla yüksek elde edilmiştir. Kriyojenik işlem ile sürtünme katsayısı arasındaki ilişki, kriyojenik işlem görmüş numunelerin yüzey sertlikleri ve pürüzlülükleri ile açıklanabilir. Kriyojenik işlemin numunenin tribolojik özelliklerine etkisini inceleyen Podgornik ve diğ. (2009) ve Senthilkumar ve Rajendran (2011), kriyojenik işlem ile elde edilen yüksek yüzey sertlikleri sayesinde düşük sürtünme katsayısı elde edildiğini çalışmalarında belirtmişlerdir.



Şekil 7. Sürtünme kuvveti grafiği (a) KİG, (b) SKİ ve (c) DKİ.

Figure 7. Friction force graph (a) KIG, (b) SKI and (c) DKI.

Bunun yanı sıra kriyojenik işlem sırasında oluşan ince karbür çökeltileri, dispersiyon sertleşmesi etkisiyle aşınma direncini arttırmıştır. İnce karbürlerin varlığından dolayı, derin kriyojenik işleme tabi tutulan numunelerde plastik deformasyon meydana gelmemiştir. Dolayısıyla ara yüzde birbirleriyle temas eden pürüzler minimum sürtünme katsayısı oluşumuna yol açmıştır (Candane ve diğ., 2013). SKİ ve DKİ uygulanmış numunelerin yüzey sertliklerinin artmasıyla birlikte yüzey dirençleri artmış ve bu nedenle sürtünme katsayılarında düşüş yaşanmıştır.

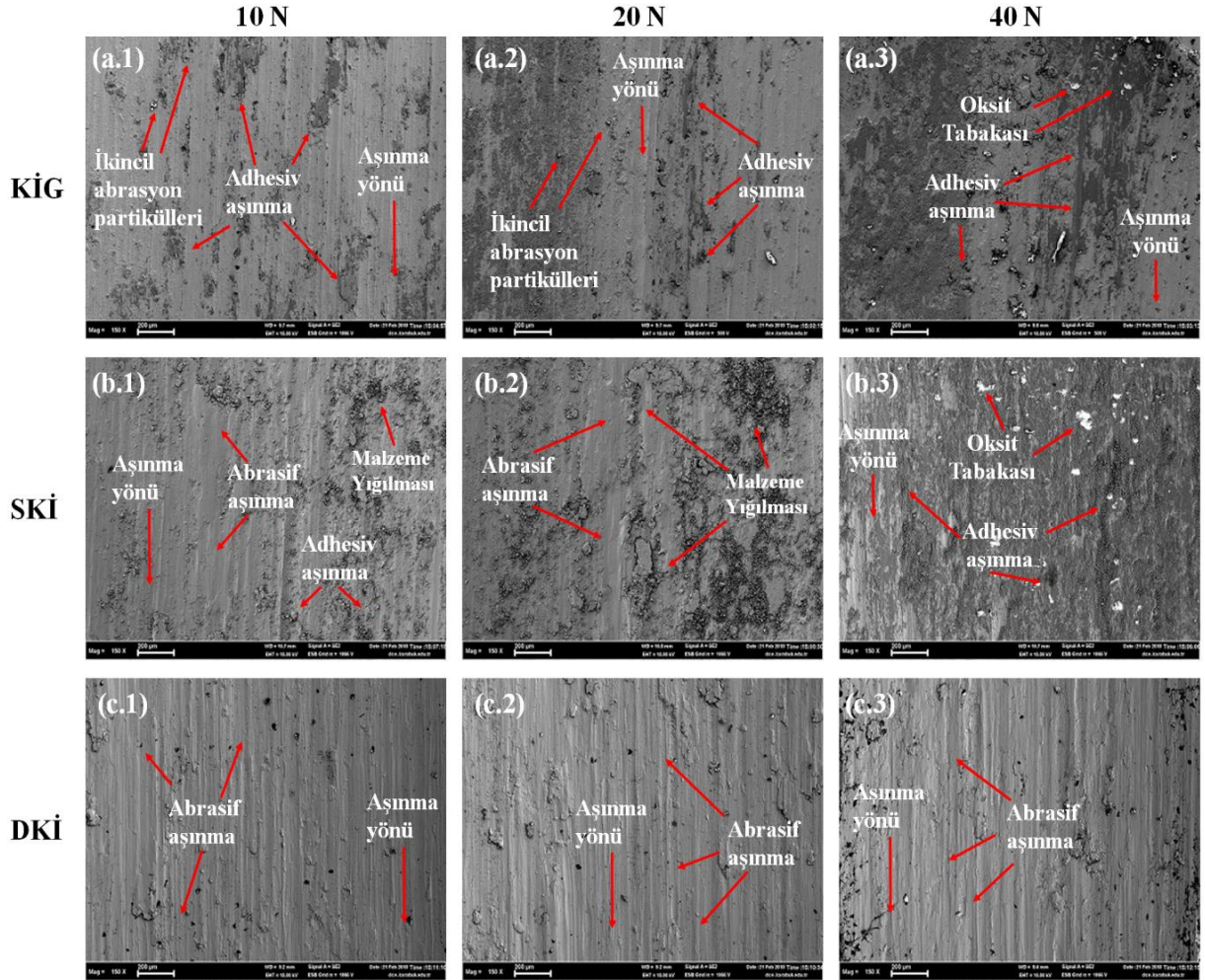
Çizelge 4. Ortalama sürtünme katsayısı değerleri (μ).

Table 4. Average friction coefficient values (μ).

Numuneler	10 N Yük	20 N Yük	40 N Yük
KİG	0,823	0,838	0,858
SKİ	0,809	0,826	0,832
DKİ	0,722	0,748	0,754

Kriyojenik işlem uygulanmamış ve kriyojenik işlem uygulanmış numunelerin aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 8'de gösterilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde aşınmaya daha fazla direnç gösteren numunenin DKİ (Şekil 8.c) uygulanmış numuneler olduğu görülmektedir. Dolayısıyla aşınma oranı grafiği ile (Şekil 6) SEM görüntüleri birbirleri ile tutarlılık göstermektedir. SEM görüntülerine göre 10 N ve 20 N yük altında aşınma deneyi yapılan SKİ uygulanmış numunelerde (Şekil 8.b1 – b2) malzeme yığılmaları gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Hastelloy C-22 malzemesinin farklı koşullarda çoklu aşınma mekanizmalarına maruz kaldığı görülmüştür. KİG numunelerde (Şekil 8.a) adhesiv aşınma mekanizması, SKİ uygulanmış numunelerde adhesiv ve abrasif aşınma mekanizmalarının birlikte olduğu ve DKİ uygulanan numunelerde (Şekil 8.c) ise sadece abrasif aşınma mekanizmasının meydana geldiği görülmüştür. DKİ uygulanan numunenin 40 N yük altındaki aşınma sonucunda yüzeylerindeki aşınma yönü çizgileri (Şekil 8.c3) net olarak görülmektedir. Net olarak görünen aşınma çizgileri, DKİ uygulanmış numunede abrasif aşınmanın bir göstergesi olarak yorumlanmıştır. Aşınma deneyleri

yapıldığı esnada aşınma yönü çizgileri bölgesinden ya da aşındırıcıdan kopan malzemeler abrasif aşınma mekanizmasına sebep olmuşlardır. Kriyojenik işlem uygulanmasının tane dağılımını düzenleyerek aşınma direncine katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Literatürde kriyojenik işlem sayesinde kalıntı östenitin martenzite dönüştürüldüğü ve karbür çökmesiyle sertlik değerlerinin (Şekil 3-4) artmasından dolayı malzemenin aşınma direncinin arttığı belirtilmiştir (Akhbarizadeh ve diğ., 2009; Barron, 1982).

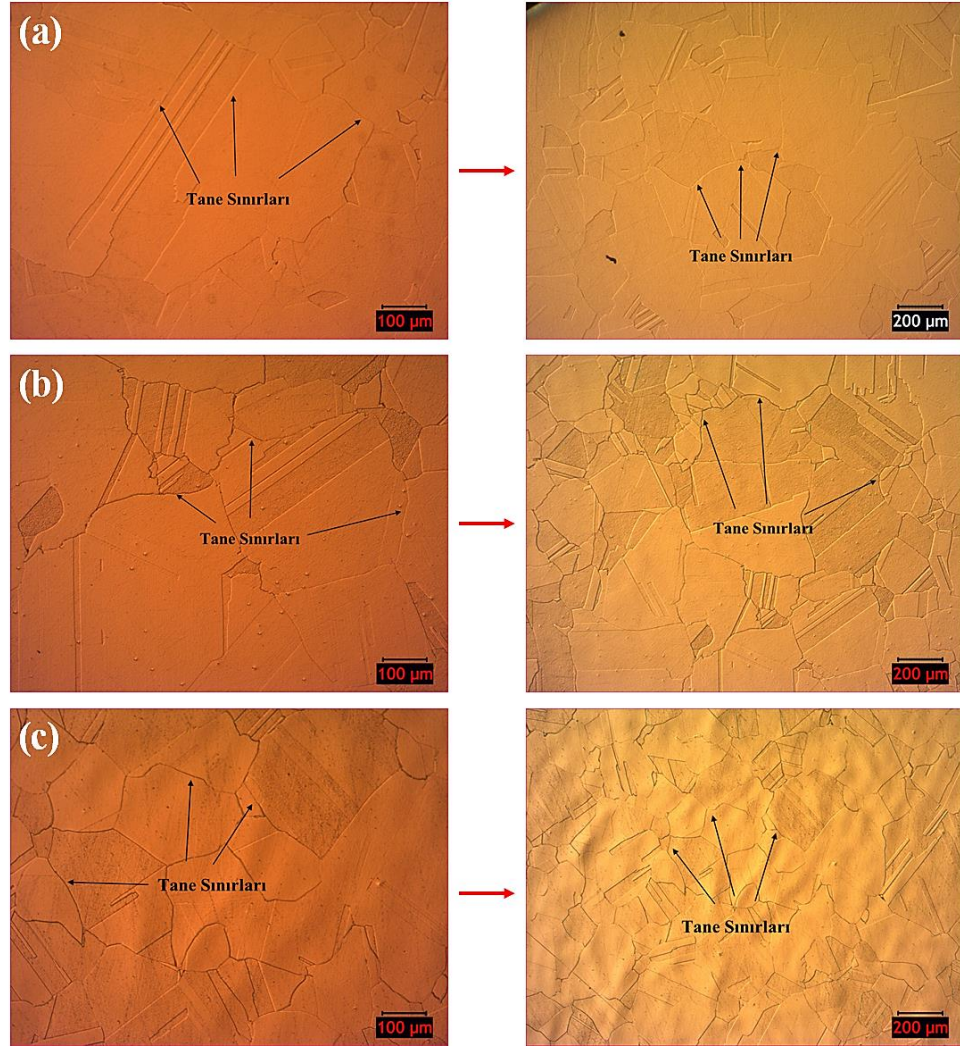


Şekil 8. Aşınma deneyleri sonucu numunelerin yüzeyinde meydana gelen aşınma izi SEM görüntüleri.
Figure 8. SEM images of the wear trace on the surface of the samples as a result of the wear tests.

Mikroyapı İncelemeleri (Microstructure Review)

Hastelloy C-22 süper alaşımına uygulanan 3 farklı ısıl işlem sonucu mikroyapıda meydana gelen değişimleri gözlemleyebilmek için numunelerin mikroyapıları önce optik mikroskopla ardından SEM cihazıyla incelenmiştir. Optik mikroskop görüntüleri Şekil 9'da verilmiştir.

Optik mikroskop görüntülerine bakıldığında Hastelloy C-22 süper alaşım numunelerinin tane boyutlarının DKİ ile küçüldüğü görülmektedir. Küçülen tane boyutları daha çok tane sınırı meydana getirmektedir. Tane sınırlarının çoğalması, malzemedeki atomların dislokasyon hareketlerini, mikroyapıdaki düzlemlerin birbiri üzerinde ve tane sınırları üzerinde kayarak ilerlemesini zorlaştırmaktadır. Malzemedeki dislokasyon hareketinin kısıtlanması malzemenin mukavemetlenmesini sağlamaktadır (Firouzdor ve diğ., 2008; Patil ve Tated, 2012; Thakur ve diğ., 2008). Uygulanan ısıl işlemlere göre piklerin yarı yükseklikteki pik genişliği (FWHM) değerlerinin artmasıyla birlikte tane boyutunun azalması arasında bir ilişki literatürden bilinmektedir. XRD ölçümleri sonucunda Çizelge 3'te verilen FWHM değerlerine göre DKİ uygulanmış numunenin FWHM değerleri en yüksek çıkmaktadır. Bu nedenle DKİ uygulanmış numunenin tane boyutu küçülmüş ve tane sınırları artmıştır.



Şekil 9. Optik mikroskop görüntüleri (a) KİG, (b) SKİ, (c) DKİ.

Figure 9. Optical microscope images (a) KIG, (b) SKI, (c) DKI.

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yüksek korozyon direncine sahip Hastelloy C-22 süper alaşımı, korozyon ortamında yüksek performans göstermesine rağmen aşınmaya maruz ortamlarda, mekanik özellikleri sebebiyle düşük performans sergilemektedir. Çalışma kapsamında, Hastelloy C-22 süper alaşım malzemesine uygulanan kriyojenik işlemin malzemedeki sertlik ve aşınma direncine olan etkileri araştırılmış olup yapılan deneysel çalışmaların sonuçları aşağıda verilmiştir.

- Kriyojenik işlem, sığ ve derin kriyojenik işlem olmak üzere 2 şekilde uygulanmıştır. Derin kriyojenik işlemin etkileri daha net bir şekilde gözlenmiştir.
- Hastelloy C-22 süper alaşımının sertliği (175 HB) SKİ uygulanması sonucu %14 oranında (201 HB), DKİ uygulanması sonucu ise %45 oranında (254 HB) artış göstermiştir.
- Aşınma deneylerinde hacimsel kayıp, sığ kriyojenik işlemde %24 oranında (0,0019 mm³/m), derin kriyojenik işlemde ise %44 oranında (0,0014 mm³/m) azalmıştır. Minimum sürtünme kuvveti DKİ uygulanmış numunelerde elde edilmiştir. En yüksek sürtünme kuvvetleri ise KİG numunelerinde elde edilmiştir.

- Kriyojenik işlemle beraber malzemedeki tane boyutları küçülmüştür. Küçülen tane boyutları optik mikroskopla gözlenmiştir. SEM ve EDX analizlerine göre mikroyapıda herhangi bir faz değişimi oluşmadığı belirlenmiştir.
- Mikroyapı incelemelerinde, Hastelloy C-22 süper alaşım numunelerinde, SKİ uygulanması sonucu oluşan tane boyutlarının, KİG numuneye göre daha küçük olduğu, DKİ uygulanmış numunelerin tane boyutlarının ise SKİ uygulanmış numuneden daha küçük olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Abdullah, T.K., Petitjean, C., Panteix, PJ., Rapin, C., Vilasi, M., Hussain Z., ve Rahim, AA., 2013, "Dissolution Equilibrium of Chromium Oxide in a Soda Lime Silicate Melt Exposed to Oxidizing and Reducing Atmospheres", *Materials Chemistry and Physics*, Cilt 142, Sayı 2-3, ss. 572-79.
- Abu Kassim S., Thor, JA., Abu Seman, A., ve Abdullah TK., 2020, "High Temperature Corrosion of Hastelloy C22 in Molten Alkali Salts: The Effect of Pre-Oxidation Treatment", *Corrosion Science*, Cilt 173, ss. 108761.
- Akhbarizadeh, A., Shafyei, A., ve Golozar MA., 2009, "Effects of Cryogenic Treatment on Wear Behavior of D6 Tool Steel", *Materials and Design*, Cilt 30, Sayı 8, ss. 3259-3264.
- Baldissera, P., ve Delprete, C., 2008, "Deep Cryogenic Treatment: A Bibliographic Review", *The Open Mechanical Engineering Journal*, Cilt 2, Sayı 1, ss. 1-11.
- Barron, RF., 1982, "Cryogenic Treatment To Improve Wear Resistance of Steel By the 'Cryotough' Process", *Cryogenics*, Cilt 22, Sayı 8, ss. 409-13.
- Barron, RF., ve Mulhern CR., 1980, "Cryogenic Treatment of Aisi-T8 and Ci045 Steels", *Advances In Cryogenic Engineering Materials*, Cilt 26, ss. 171-79.
- Bensely, A., Prabhakaran, A., Mohan Lal, D., ve Nagarajan, G., 2005, "Enhancing the Wear Resistance of Case Carburized Steel (En 353) by Cryogenic Treatment", *Cryogenics*, Cilt 45, Sayı 12, ss. 747-54.
- Candane, D., Alagumurthi, N., ve Palaniradja, K., 2013, "Effect of Cryogenic Treatment on Microstructure and Wear Characteristics of AISI M35 HSS", *International Journal of Materials Science and Applications*, Cilt 2, Sayı 2, ss. 56-65.
- Dixit, Swadesh S., Nimbalkar, SR., ve Kharde, RR., 2013, "Dry Sliding Wear Analysis of D5 Tool Steel at Different Heat Treatments", *The International Journal Of Engineering And Science (IJES)*, Cilt 2, Sayı 5, ss. 16-26.
- Erdoğan, A., 2019, "Investigation of High Temperature Dry Sliding Behavior of Borided H13 Hot Work Tool Steel with Nanoboron Powder", *Surface and Coatings Technology*, Cilt 357, Sayı September 2018, ss. 886-95.
- Firouzdar, V., Nejati, E., ve Khomamizadeh, F., 2008, "Effect of Deep Cryogenic Treatment on Wear Resistance and Tool Life of M2 HSS Drill", *Journal of Materials Processing Technology*, Cilt 206, Sayı 1-3, ss. 467-72.
- Firouzdar, V., Sridharan, K., Cao, G., Anderson, M., ve Allen, TR., 2013, "Corrosion of a Stainless Steel and Nickel-Based Alloys in High Temperature Supercritical Carbon Dioxide Environment", *Corrosion Science*, Cilt 69, ss. 281-91.
- Gül, MS., 2019, Kriyojenik Isıl İşlemin Hastelloy C-22 Süper Alaşımının Aşınma Davranışına Olan Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.
- Hashim, AA., Hammood, AS., ve Hammadi, NJ., 2015, "Evaluation of High-Temperature Oxidation Behavior of Inconel 600 and Hastelloy C-22", *Arabian Journal for Science and Engineering*, Cilt 40, Sayı 9, ss. 2739-46.
- He, X., Xiao, H., Ozaydin, MF., Balzuweit, K., ve Liang, H., 2015, " Low-Temperature Boriding of High-Carbon Steel Xingliang", *Surface and Coatings Technology*, Cilt 263, ss. 21-26.
- He, Y., Yang, J., Chen, S., ve Gao, Z., 2016, "Influence of Simulated Heat-Affected Zone Thermal Cycle Treatment on Mechanical Performances and Microstructural Stability of Ni-17Mo-7Cr Based

- Superalloy", *Vacuum*, Cilt 125, ss. 26–35.
- Kalsi, NS., Sehgal, R., ve Sharma, VS., 2014, "Effect of Tempering after Cryogenic Treatment of Tungsten Carbide-Cobalt Bounded Inserts", *Bulletin of Materials Science*, Cilt 37, Sayı 2, ss. 327–35.
- Khakbaz, F., ve Kazeminezhad, M., 2012, "Work Hardening and Mechanical Properties of Severely Deformed AA3003 by Constrained Groove Pressing", *Journal of Manufacturing Processes*, Cilt 14, Sayı 1, ss. 20–25.
- Kondul, B., ve Çetin MH., 2022, "Increasing The Wear Resistance of Railway Switches With Boron Coating And Analysis of Tribological Performance by ANOVA Method", *Wear*, Cilt 488-489, Sayı Eylül 2021, ss. 204132.
- Kumar, S., Chattopadhyay, K., ve Singh V., 2016, "Effect of Surface Nanostructuring on Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V Alloy", *Materials Characterization*, Cilt 121, ss.23–30.
- Leskovšek, V., Kalin, M., ve Vižintin J., 2006, "Influence of Deep-Cryogenic Treatment on Wear Resistance of Vacuum Heat-Treated HSS", *Vacuum*, Cilt 80, Sayı 6, ss. 507–18.
- Maleki, E., ve Unal, O., 2018, "Roles of Surface Coverage Increase and Re-Peening on Properties of AISI 1045 Carbon Steel in Conventional and Severe Shot Peening Processes", *Surfaces and Interfaces*, Cilt 11, Sayı March 2018, ss. 82–90.
- Mohan Lal, D., Renganarayanan, S., ve Kalanidhi A., 2001, "Cryogenic Treatment to Augment Wear Resistance of Tool and Die Steels", *Cryogenics*, Cilt 41, Sayı 3, ss. 149–55.
- Moore, K., ve Collins DN., 1993, "Cryogenic Treatment of Three Heat-Treated Tool Steels", *Key Engineering Materials*, Cilt 86–87, ss. 47–54.
- Patil, PI., ve Tated RG., 2012, "Comparison of Effects of Cryogenic Treatment on Different Types of Steels: A Review", *IJCA Proceedings on International Conference in Computational Intelligence*, Sayı 9, ss. 10–29.
- Podgornik, B., Leskovsek, V., ve Vizintin, J., 2009, "Influence of Deep-Cryogenic Treatment on Tribological Properties of P/M High-Speed Steel", *Materials and Manufacturing Processes*, Cilt 24, Sayı 7-8, ss. 734-738.
- Reitz, W., ve Pendray J., 2001, "Cryoprocessing of Materials: A Review of Current Status", *Materials and Manufacturing Processes*, Cilt 16, Sayı 6, ss. 829–40.
- Senthilkumar, D., ve Rajendran, I., 2011, "Influence of Shallow and Deep Cryogenic Treatment on Tribological Behavior of En 19 Steel", *Cilt 18, Sayı 9*, ss. 53-59.
- Sharma, S., Taiwade, RV., Yadav, A., ve Vashishtha, H., 2019, "Influence of Fillers and Welding Processes on the Microstructural Evolution, Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Dissimilar Hastelloy C-22/AISI 321 Joints", *Materials Research Express*, Cilt 6, Sayı 9.
- Slatter, T., Lewis, R., ve Jones AH., 2011, "The Influence of Cryogenic Processing on Wear on the Impact Wear Resistance of Low Carbon Steel and Lamellar Graphite Cast Iron", *Wear*, Cilt 271, Sayı 9–10, ss.1481–89.
- Thakur, D., Ramamoorthy, B., ve Vijayaraghavan, L., 2008, "Influence of Different Post Treatments on Tungsten Carbide-Cobalt Inserts", *Materials Letters*, Cilt 62, Sayı 28, ss. 4403–4406.
- Turan, ME., Sun, Y., ve Akgul, Y., 2018, "Improved Wear Properties of Magnesium Matrix Composite with the Addition of Fullerene Using Semi Powder Metallurgy", *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Cilt 26, Sayı 2, ss. 130–36.
- Vimal, AJ., Bensely, A., Lal, DM., ve Srinivasan, K., 2008, "Deep Cryogenic Treatment Improves Wear Resistance of En 31 Steel", *Materials and Manufacturing Processes*, Cilt 23, Sayı 4, ss. 369–76.
- Zhirafar, S., Rezaeian, A., ve Pugh, M., 2007, "Effect of Cryogenic Treatment on the Mechanical Properties of 4340 Steel", *Journal of Materials Processing Technology*, Cilt 186, Sayı 1–3, ss. 298–303.
- Zhisheng, W., Ping, S., Jinrui, L., ve Shengsun H., 2003, "Effect of Deep Cryogenic Treatment on Electrode Life and Microstructure for Spot Welding Hot Dip Galvanized Steel", *Materials and Design*, Cilt 24, Sayı 8, ss. 687–92.



EFFICIENT AND SELECTIVE ANTITUMOR AGENTS BASED ON CATIONIC CALIXARENES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND ANTIPROLIFERATIVE PROPERTIES

Mehmet OGUZ

Selcuk University, Department of Chemistry, Konya, TÜRKİYE

moguz@selcuk.edu.tr

(Geliş/Received: 20.12.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 07.02.2022)

ABSTRACT: Research work on the preparation of anti-tumor agents with active properties is still a major field for the pharmaceutical industry to promote more potent anticancer drugs to the market. However, one of the main disadvantages of current and future anticancer drugs is selectivity. Therefore, in recent decades, a new perspective has to be developed for chemotherapy, such as "targeted" drugs and minimal side effects. Calixarenes, composed of phenolic units linked by methylene bridges are versatile kinds of macrocyclic compounds in supramolecular chemistry that can be modified to hydrophilic and hydrophobic cavities. The biocompatibility of calixarene derivatives allows them to be used in the development of in vivo and in vitro applications. For this reason, the calixarenes with different active groups, have been synthesized by many researchers as a target structure, and their biological activities and in particular their anti-cancer properties, have been studied. The purpose of the current study is to synthesize calix[4]arene derivatives bearing the cationic group at the lower rim and investigation their cytotoxic effect for several cancerous cells. Results demonstrated that calix[4]arene derivative having 5-bromopentyl trimethylammonium bromide moieties (CN) and calix[4]arene derivative having 3-bromopropyl-triphenylphosphonium bromide moieties (CP) compounds selectively inhibits proliferation of A549 (13.42 μM) and HeLa (17.05 μM) and Hep-2 cells (>200 μM and 162.71 μM), respectively.

Keywords: Supramolecule, Calixarene, Cytotoxicity, Cationic, Anticancer Agent

Katyonik Kaliksarenlere Dayalı Etkili ve Seçici Antitümör Ajanlar: Sentez, Karakterizasyon ve Antiproliferatif Özellikler

ÖZ: Aktif özelliklere sahip anti-tümör ajanların hazırlanmasına yönelik araştırma çalışmaları, farmasötik endüstrisinin piyasaya daha güçlü antikanser ilaçları tanıtması için hala önemli bir alandır. Bununla birlikte, mevcut ve gelecekteki antikanser ilaçlarının ana dezavantajlarından biri seçiciliktir. Bu nedenle, son yıllarda kemoterapi için "hedeflenen" ilaçlar ve minimal yan etkiler gibi yeni bir bakış açısı geliştirilmelidir. Metilen köprüleriyle bağlı fenolik birimlerden oluşan kaliksarenler, supramoleküler kimyada hidrofilik ve hidrofobik boşluklara dönüştürülebilir çok yönlü makrosiklik bileşiklerdir. Kaliksaren türevlerinin biyouyumluluğu, in vivo ve in vitro uygulamaların geliştirilmesinde kullanılmalarına izin verir. Bu nedenle farklı aktif gruplara sahip kaliksarenler birçok araştırmacı tarafından hedef yapı olarak sentezlenmiş ve biyolojik aktiviteleri ve özellikle kanser önleyici özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmanın amacı, alt kenarda katyonik grubu taşıyan kaliks[4]aren türevlerini sentezlemek ve çeşitli kanserli hücreler için sitotoksik etkilerini araştırmaktır. Sonuçlar, CN ve CP bileşiklerinin sırasıyla A549 (13.42 μM) ve HeLa (17.05 μM) ve Hep-2 hücrelerinin (>200 μM ve 162.71 μM) proliferasyonunu seçici olarak engellediğini gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Supramolekül, Kaliksaren, Sitotoksikite, Katyonik, Antikanser Ajan

1. INTRODUCTION

Cancer, i.e., uncontrolled growth of abnormal cells, is the second leading cause of death in the world after cardiovascular diseases (Siegel et al., 2019). Pharmaceutical industries throughout the world produce many anticancer agents, most of them have negative side effects, and they cannot distinguish selectively tumor cells from healthy cells. To overcome this situation, efforts are made by different scientists and they are working mainly on hybrid molecules containing two or more pharmacophores' groups that can selectively target tumor cells without effecting healthy cells (Geraci et al., 2008; Pur, 2016). Moreover, supramolecular chemistry has provided a more sophisticated solution in the form of macrocyclic compounds such as calixarenes. Calix[n]arene are third-generation supramolecular class with eclectic applications after cyclodextrin and crown ethers. They are synthesized by base catalyzed condensation of para-substituted phenol and formaldehyde. They consist of central annulus phenolic rings connected by methylene units, at the lower part hydroxyl groups and a hydrophobic cavity on the upper rim (Akceylan et al., 2021; Cengel ve Farabi, 2021; Consoli et al., 2015; Oguz et al., 2020; Oguz et al., 2020; Oguz et al., 2020; Oguz et al., 2021; Ozcelik, Farabi ve Tabakci, 2019). Calixarenes have excellent flexible structural properties that can be modified according to its application. Recently, calixarenes have been proven to be good building scaffolds for the synthesis of anticancer agents in the literature (Rouge et al., 2010; Nimse ve Kim, 2013; Santos et al., 2015; Yousaf et al., 2015; Naseer et al., 2017; Yilmaz et al., 2020; An et al., 2021; Zhou et al., 2021). Due to their multiple derivatization possibilities, different functional groups that have anti-tumor properties can easily be incorporated at their lower/upper rim (de Fátima et al., 2009; Rodik et al., 2009; Dings et al., 2013; Saluja ve Sekhon, 2013; Läppchen et al., 2015; Yousaf et al., 2015; An et al., 2016; An et al., 2019; Rego ve ark., 2019).

Here, based on all of the above considerations, we have focused on synthesizing two cationic group-bearing calix[4]arene derivatives to investigate their anticancer activity in different human cancer cell lines and human healthy epithelial cell line.

1. EXPERIMENTAL SECTION

1.1. Methods, Materials and Instruments

All chemicals and solvents used in the experimental studies were supplied as the analytical grade from various commercial companies like Merck and Sigma-Aldrich. Infrared spectra (FT-IR) measurements were performed using a Vertex 70 (ATR) instrument spectrometer. Varian (400 MHz) instrument was used for NMR measurements (^1H and ^{13}C NMR) of both **CN** and **CP** in deuterated solvents.

1.2. Synthesis of Compound CP

The compound **CP** has been synthesized according to the literature with some modifications (Sayin ve Yilmaz, 2017). A mixture of *p*-tert-butylcalix[4]arene (**C**) (0.75 g, 1.15 mmol) and (3-bromopropyl)triphenylphosphonium bromide (1.21 g, 3.25 mmol) in acetone (30 mL) was refluxed in the presence of K_2CO_3 (0.27 g, 2.87 mmol) for 36 h. The reaction was checked with TLC until compound **C** disappeared. The excess of the solvent was evaporated in a vacuum and the remaining product was extracted with chloroform/ H_2O . The chloroform phase was dried with anhydrous magnesium sulfate. The target product (**CP**) was obtained as a white solid (yield: 88%). ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 1.08 (s, 18H, *t*-butyl), 1.54 (s, 18H, *t*-butyl), 2.53 (s, 4H, - CH_2), 3.32 (d, 4H, $J = 13.2$ Hz, Ar- CH_2 -Ar), 4.22 (d, 4H, $J = 13.3$ Hz, Ar- CH_2 -Ar), 4.47-4.47 (m, 8H, - CH_2), 6.77 (s, 2H, ArOH), 6.84 (s, 4H, ArH), 7.52 (s, 4H, ArH), 7.91-8.14 (m, 30H, ArH). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): 17.5, 22.2, 31.2, 31.9, 33.7, 34.1, 34.3, 75.0, 118.1, 119.0, 125.9, 127.6, 130.8, 132.9, 134.0, 135.4, 135.6, 142.1, 147.5, 149.1, 150.3.

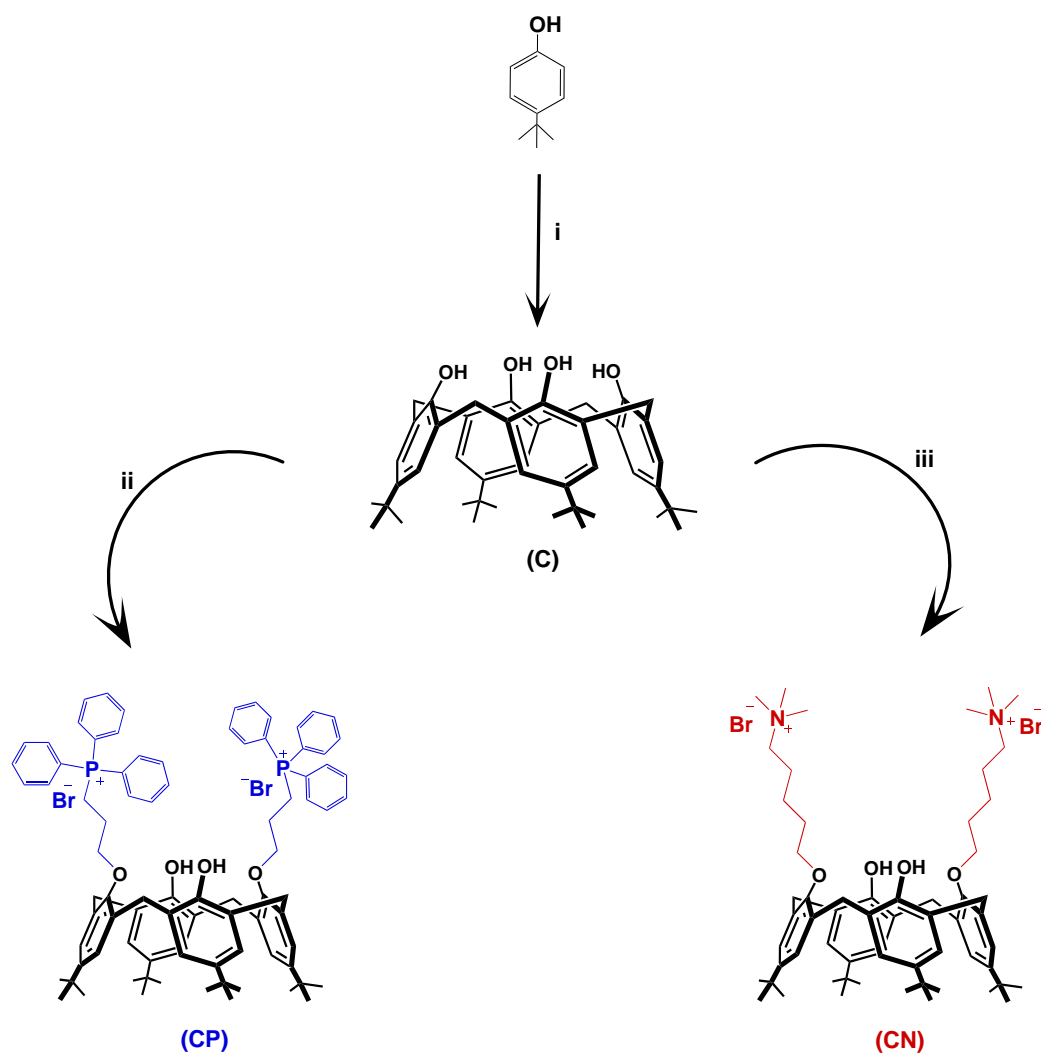


Figure 1. The synthesis pathway for the preparation of CP and CN. Reaction conditions: (i) HCHO, NaOH; (ii) K_2CO_3 , acetone, 3-bromopropyl-triphenyl-phosphonium bromide; (iii) K_2CO_3 , acetone, 5-bromopentyl-trimethylammonium bromide.

1.3. Synthesis of Compound CN

The compound CN was synthesized with some modifications according to the previous method (Sayin ve Yilmaz, 2017). In acetone (30 mL), *p*-tert-butylcalix[4]arene (C) (0.75 g, 1.56 mmol), (5-bromopentyl)trimethylammonium bromide (0.94 g, 3.27 mmol) and K_2CO_3 (0.54 g, 3.92 mmol) were refluxed for 20 h. The reaction was checked with TLC until compound C disappeared. The excess solvent was evaporated in a vacuum and the remaining product was extracted several times with chloroform/ H_2O . The chloroform phase was dried with anhydrous magnesium sulfate. The target product (CN) was obtained as a white solid (yield: 90%). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.17 (s, 18H, *t*-butyl), 1.52 (s, 18H, *t*-butyl), 2.02 (bs, 4H, -CH₂), 2.27-2.36 (bs, 8H, -CH₂), 3.56 (d, 4H, $J = 13.3$ Hz, Ar-CH₂-Ar), 3.69-3.73 (s, 18H, N-CH₃), 3.99 (bs, 4H, -CH₂), 4.22 (bs, 4H, -CH₂), 4.44 (d, 4H, $J = 13.3$ Hz, Ar-CH₂-Ar), 7.12 (s, 4H, ArH), 7.29 (s, 4H, ArH), 7.39 (s, 2H, ArOH). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 22.3, 22.8, 29.2, 31.2, 31.3, 36.5, 31.8, 34.0, 34.4, 52.7, 65.8, 76.2, 125.6, 126.0, 128.1, 133.5, 141.9, 147.4, 150.3, 150.5.

1.4. Cells and Cell Culture

A-549 (human Lung cancer line), HeLa (human cervix cancer line) and healthy epithelial cell line, Hep-2 were obtained from ATCC (American Type Culture Collection). Cells were incubated with DMEM F-12K, EMEM and MEM mediums, respectively and supplemented with 10% FBS (fetal bovine serum), antibiotics (100 U/mL penicillin and 100 µg/mL streptomycin) and 2 mM L-glutamine at 37 °C in a 5% CO₂ atmosphere and 95% humidity.

1.5. Alamar Blue Cell Viability Assay

Cell viability was determined by the Alamar Blue method (Invitrogen, Thermo Fischer Scientific, Waltham, MA, USA). Cells in the sub-culture stage were harvested from the flask by treatment with trypsin [0.05% in PBS (pH 7.4) containing 0.02% EDTA (Erdemir ve ark., 2021)]. The IC₅₀ value of compounds CN and CP were detected from the sigmoidal graph of cell inhibition, statistical analyzes were performed with GraphPad Prism software.

2. RESULTS AND DISCUSSION

The intent of current study was to synthesize antiproliferative agents from calixarene by containing cationic groups like 3-bromopropyl-triphenyl-phosphonium bromide and 5-bromopentyl-trimethylammonium bromide (**Figure 1**). As depicted in Figure 1, Compound CN and CP were synthesized by reacting *p*-tert-butylcalix[4]arene with 3-bromopropyl-triphenyl-phosphonium bromide and 5-bromopentyl-trimethylammonium bromide in acetone e for 20 h and 36 h, respectively. The formation of CN was approved by the presence of specific bands at 1197 cm⁻¹ for C-N, 3350 cm⁻¹ for Ar-OH in the FTIR spectra (Fig. 2). The formation of CP was confirmed by the appearance of the characteristic Ar-P bands at about 1475 cm⁻¹ and Ar-OH at 3341 cm⁻¹ in the FTIR spectra (Fig. 3).

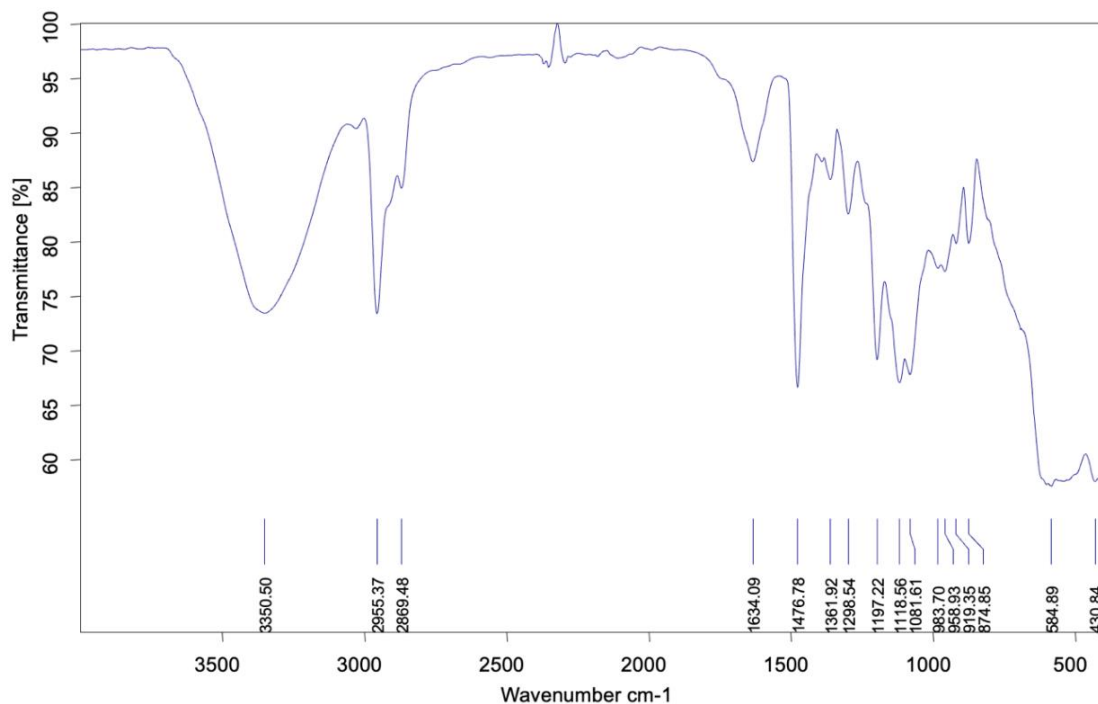


Figure 2. FTIR spectrum of compound CN

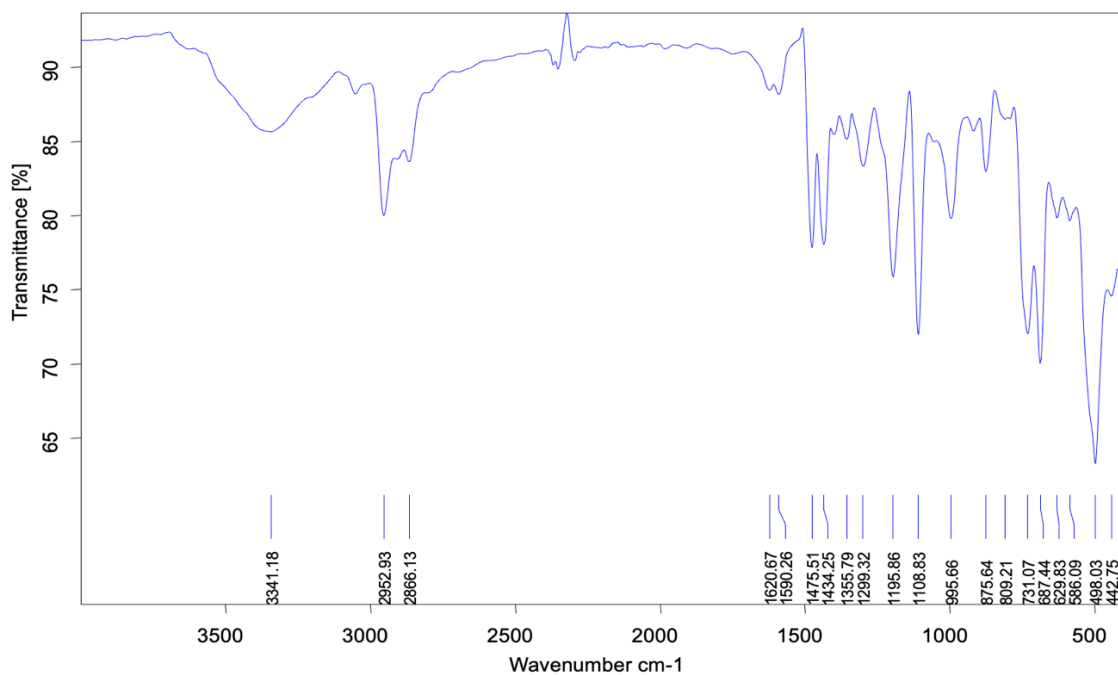


Figure 3. FTIR spectrum of compound CP

According to ¹H NMR spectra, the structure of CN was approved by the presence of -CH₂ signals between 2.22 and 4.44 ppm, the existence of two p-tert butyl signals (-C(CH₃)₃) at 1.17 ppm and 1.52 ppm. In addition, the presence of the N-CH₃ signals at 3.75 ppm, ArH signals at 7.01 ppm and 7.29 ppm proved the successful synthesis of CN (Fig. 4).

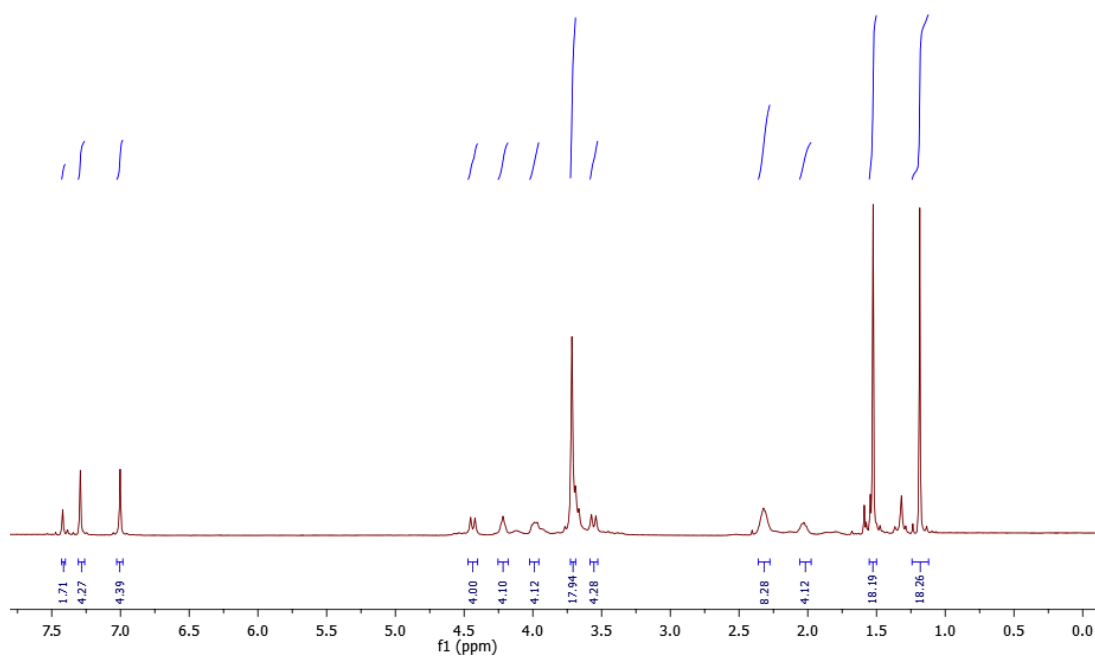


Figure 4. ¹H NMR spectrum of compound CN

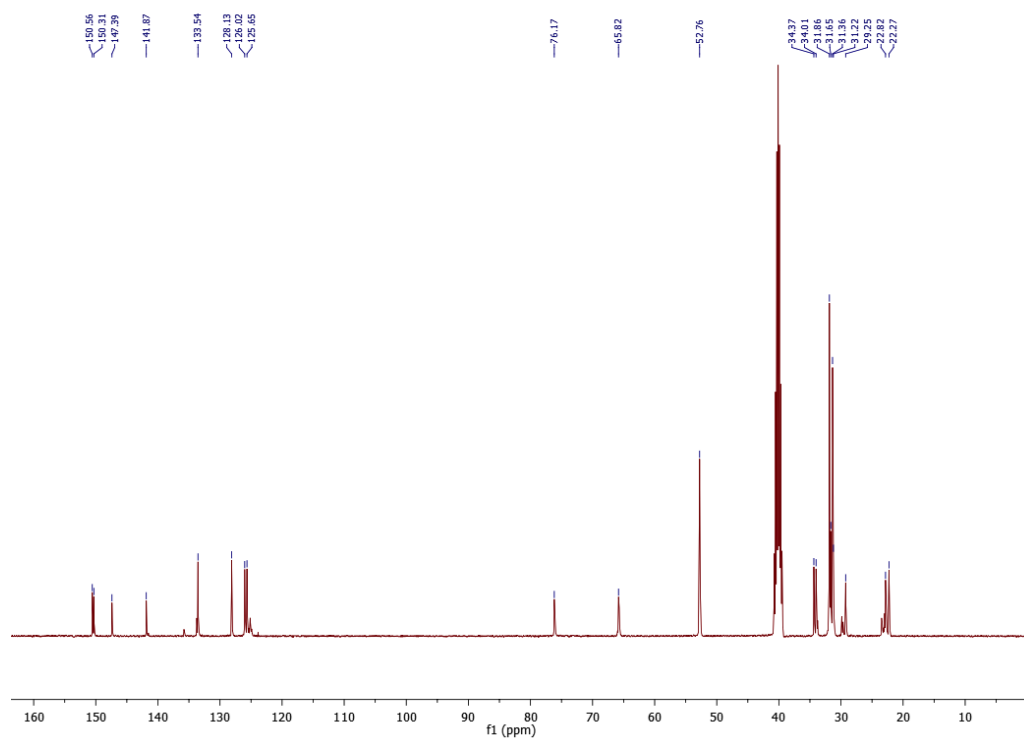


Figure 5. ^{13}C NMR spectrum of compound **CN**

The existence of the peaks at 1.08 ppm and 1.54 ppm for *p*-tert-butyl groups ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), the peaks between 2.53 ppm and 4.47 ppm for $-\text{CH}_2$ groups, and the presence of new ArH protons from 7.91 to 8.14 ppm was confirmed the successful synthesis of **CP** (Fig. 6).

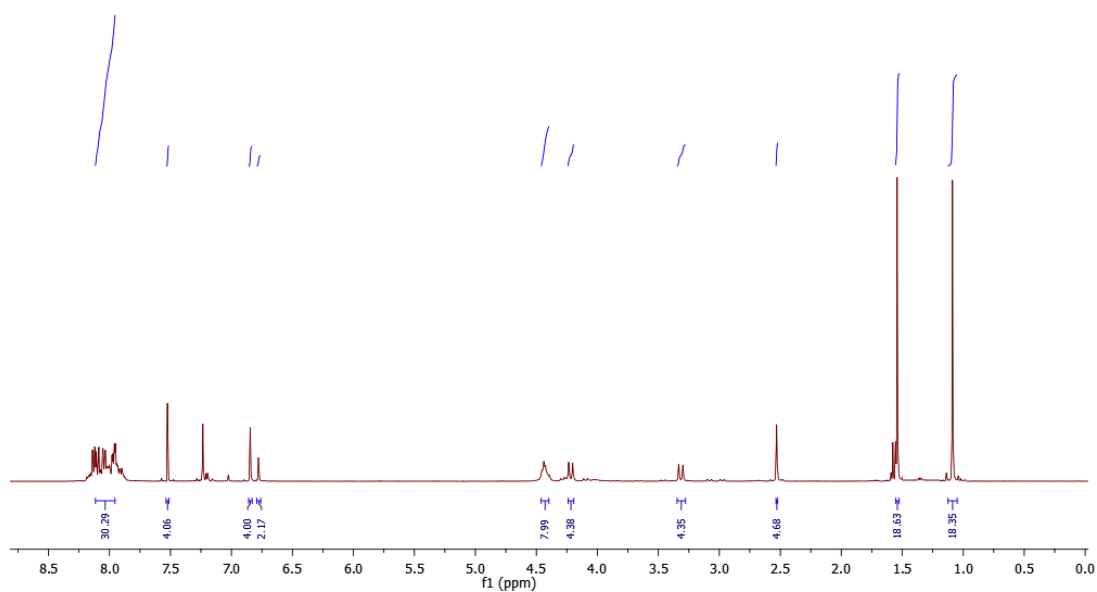


Figure 6. ^1H NMR spectrum of compound **CP**

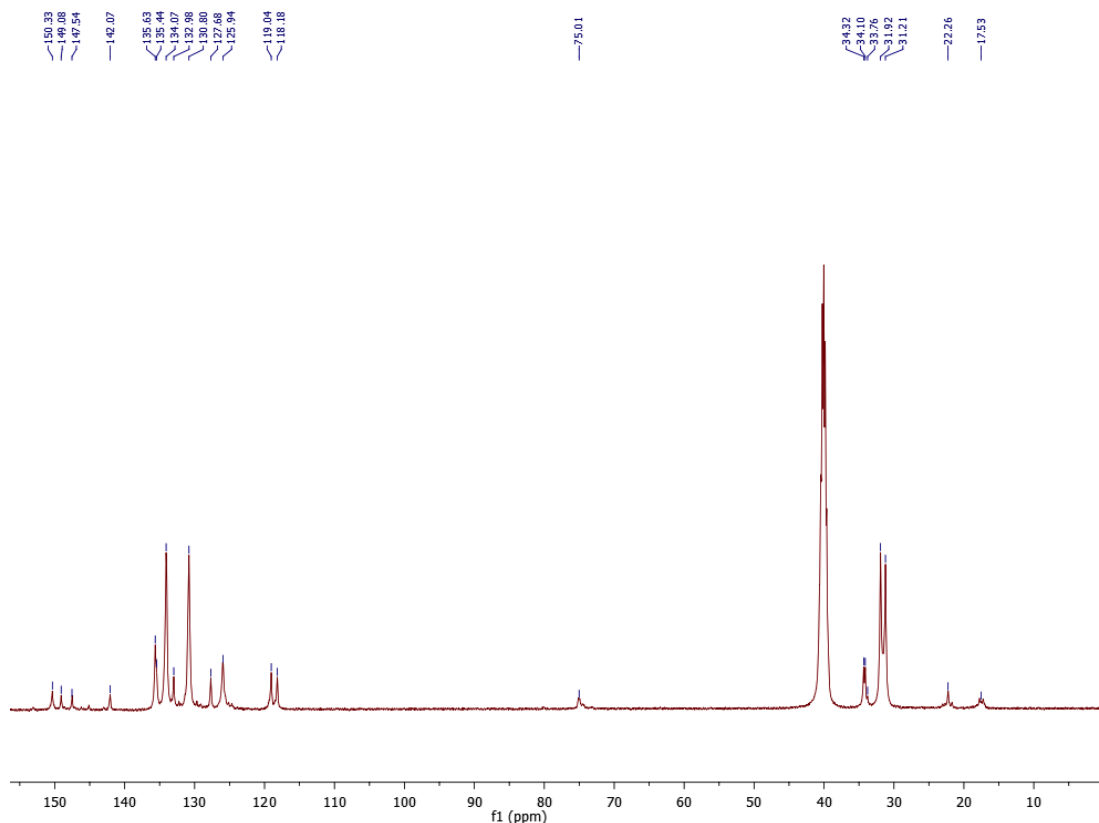


Figure 7. ^{13}C NMR spectrum of compound CP

2.1. Cytotoxicity study of cationic calix[4]arene Derivatives (CN and CP)

In vitro cytotoxicity of CN and CP compounds was examined at various concentrations to determine their cytotoxic effects on the proliferation and viability of lung cancer cell line A549, cervix cancer cell line HeLa and epithelial cell line Hep-2 cells using the Alamar blue assay (Figure 8). CN and CP compounds inhibited the proliferation and viability of the lung and cervix cancer cell lines in a dose-dependent manner (Table 1). As shown in Table 1, compounds CN and CP were found to show high cytotoxic effect over human lung cancer cell (A549) and human cervix cancer cell (HeLa) and had IC_{50} values of $13.42\ \mu\text{M}$ for CN and $17.05\ \mu\text{M}$ for CP, respectively (Figure 9). In addition, CN and CP did not have cytotoxic effect on human epithelial cells (Hep-2) and their IC_{50} values were found to be $162.71\ \mu\text{M}$ and $>200\ \mu\text{M}$, respectively.

Table 1. IC₅₀ values (0-200 μM) of cationic calix[4]arenes on different cells

	Hep-2	A549	HeLa
CN	>200	13.42	28.96
CP	162.71	22.94	17.05
3a*	--	89	100
3d*	--	16	95

(*) Ref. (An et al., 2016)

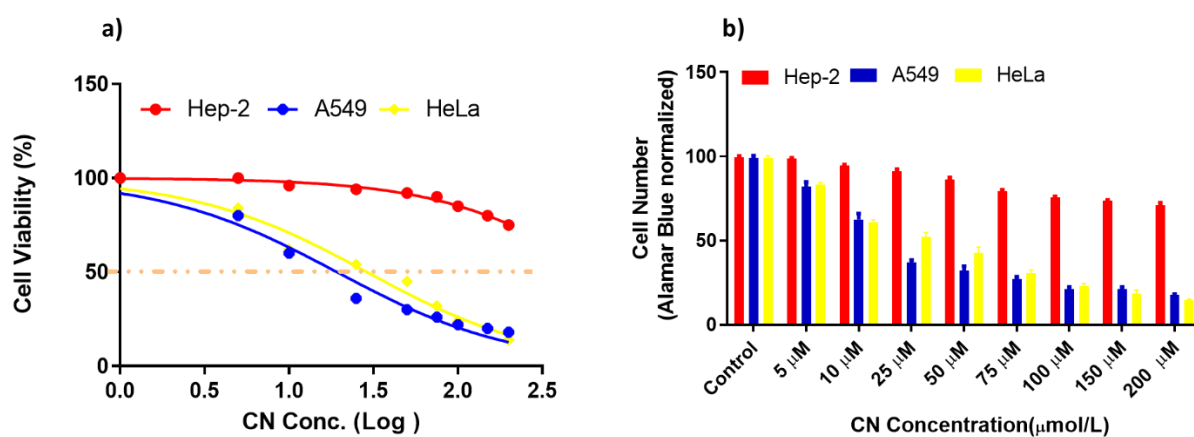


Figure 8. Influence of compound CN on the viability of A549, HeLa and Hep-2 cells. a) Alamar Blue test was utilized to analyze cytotoxicity. It was incubated for 48 hours with different concentrations in the range of 0-200 μM. b) IC₅₀ value of A549 and Hep-2 cells.

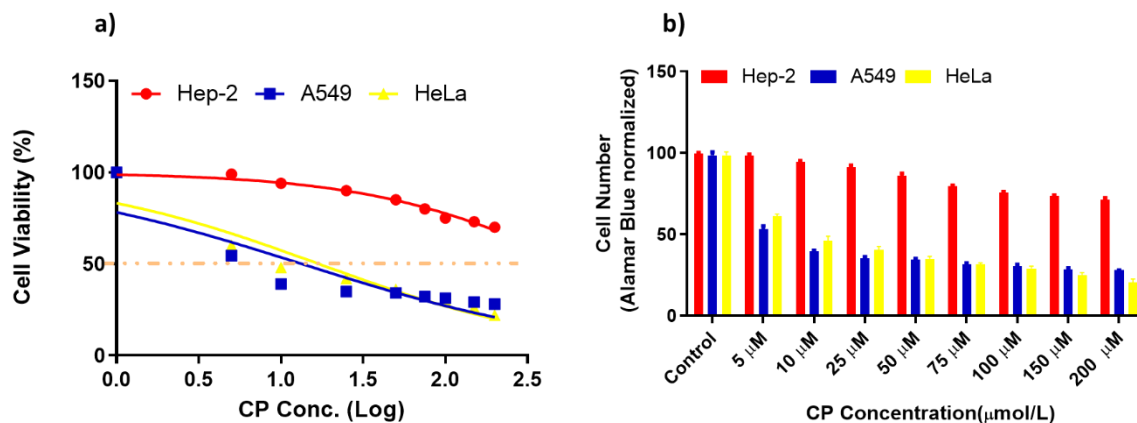


Figure 9. Influence of compound CN on the viability of A549, HeLa and Hep-2 cells. a) Alamar Blue test was utilized to analyze cytotoxicity. It was incubated for 48 hours with different concentrations in the range of 0-200 μM. b) IC₅₀ value of A549 and Hep-2 cells.

3. CONCLUSION

In summary, after successful synthesis of two cationic calixarene derivatives, their antitumor properties were evaluated. 5-Bromopentyl-trimethylammonium bromide derivative (CN) showed the highest toxicity against human A549 cell line (13.42 μM) and 3-bromopropyl-triphenyl-phosphonium bromide derivative (CP) showed the highest toxicity against human HeLa cell line (17.05 μM). Results show that CN and CP are desirable antiproliferative agents since no cytotoxic effects have been observed on healthy epithelium cells. Hope this study will find its applicability in the field of the drug industry.

4. CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

5. ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Selcuk University, Konya (SUBAP-Grant Number: 21401034) for the financial support of this work.

REFERENCES

- Akceylan, E., Erdermir, S., Ozcelik, E., Tabakci, B., 2021, "Removal of some phenolic pollutions from aqueous solutions by magnetic nanoparticles containing imidazole-derivatized calix[4]arene", *Konya Journal of Engineering Sciences*, 9 (2), 442-454.
- An, L., Han, L.-L., Zheng, Y.-G., Peng, X.-N., Xue, Y.-S., Gu, X.-K., Sun, J. and Yan, C.-G., 2016, "Synthesis, X-ray crystal structure and anti-tumor activity of calix[n]arene polyhydroxyamine derivatives", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 123, 21-30.
- An, L., Wang, C., Han, L., Liu, J., Huang, T., Zheng, Y., Yan, C. and Sun, J., 2019, "Structural Design, Synthesis, and Preliminary Biological Evaluation of Novel Dihomooxacalix[4]arene-Based Anti-tumor Agents", *Frontiers in chemistry*, 7, 856.
- An, L., Wang, C., Zheng, Y.-G., Liu, J.-D. and Huang, T.-H., 2021, "Design, synthesis and evaluation of calix[4]arene-based carbonyl amide derivatives with antitumor activities", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 210, 112984.
- Cengel, F. and Farabi, T., 2021, "Removal of p-nitrophenol from aqueous solutions by calixarene based graphene oxide", *Konya Journal of Engineering Sciences*, 9, 79-90.
- Consoli, G. M. L., Granata, G., Fragassi, G., Grossi, M., Sallese, M. and Geraci, C., 2015, "Design and synthesis of a multivalent fluorescent folate-calix[4]arene conjugate: cancer cell penetration and intracellular localization", *Organic & biomolecular chemistry*, 13 (11), 3298-3307.
- de Fátima, Â., Fernandes, S. A. and Sabino, A. A., 2009, "Calixarenes as new platforms for drug design", *Current Drug Discovery Technologies*, 6 (2), 151-170.
- Dings, R. P., Levine, J. I., Brown, S. G., Astorgues-Xerri, L., MacDonald, J. R., Hoye, T. R., Raymond, E. and Mayo, K. H., 2013, "Polycationic calixarene PTX013, a potent cytotoxic agent against tumors and drug resistant cancer", *Investigational new drugs*, 31 (5), 1142-1150.
- Erdemir, S., Oguz, M. and Malkondu, S., 2021, "A NIR fluorescent sensor based on thiazoline-isophorone with low cytotoxicity in living cells for Hg^{2+} detection through ICT associated hydrogen bonding effect", *Analytica Chimica Acta*, 339353.

- Geraci, C., Consoli, G. M., Galante, E., Bousquet, E., Pappalardo, M. and Spadaro, A., 2008, "Calix [4] arene decorated with four Tn antigen glycomimetic units and P3CS immunoadjuvant: synthesis, characterization, and anticancer immunological evaluation", *Bioconjugate chemistry*, 19 (3), 751-758.
- Läppchen, T., Dings, R. P., Rossin, R., Simon, J. F., Visser, T. J., Bakker, M., Walhe, P., Van Mourik, T., Donato, K. and Van Beijnum, J. R., 2015, "Novel analogs of antitumor agent calixarene 0118: Synthesis, cytotoxicity, click labeling with 2-[18F] fluoroethylazide, and in vivo evaluation", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 89, 279-295.
- Naseer, M. M., Ahmed, M. and Hameed, S., 2017, "Functionalized calix[4]arenes as potential therapeutic agents," *Chemical biology & drug design*, 89 (2), 243-256.
- Nimse, S. B. and Kim, T., 2013, "Biological applications of functionalized calixarenes," *Chemical Society Reviews*, 42 (1), 366-386.
- Oguz, M., Gul, A., Karakurt, S. and Yilmaz, M., 2020, "Synthesis and evaluation of the antitumor activity of Calix[4]arene L-proline derivatives", *Bioorganic chemistry*, 94, 103207.
- Oguz, M., Gul, A., Karakurt, S. and Yilmaz, M., 2020, "Synthesis of New Picolylamine Bearing Calix[8]arene Derivatives as Antiproliferative Agents for Colorectal Carcinoma", *ChemistrySelect*, 5 (39), 12250-12254.
- Oguz, M., Kalay, E., Akocak, S., Nocentini, A., Lolak, N., Boga, M., Yilmaz, M. and Supuran, C. T., 2020, "Synthesis of calix[4]azacrown substituted sulphonamides with antioxidant, acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase, tyrosinase and carbonic anhydrase inhibitory action", *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 35 (1), 1215-1223.
- Oguz, M., Alizada, M., Gul, A., Kursunlu, A. N. and Yilmaz, M., 2021, "A basket-type fluorescent sensor based calix[4]azacrown ether for multi-analytes: Practicability in living cells and real sample", *Microchemical Journal*, 167, 106279.
- Ozcelik, E., Farabi, T. and Tabakci, M., 2019, "Sensing of p-nitrophenol in aqueous media on qcm sensor coated with calixarene derivative immobilized merrifield resin", *Konya Journal of Engineering Sciences*, 7 (3), 595-603.
- Pur, F. N., 2016, "Calixdrugs: calixarene-based clusters of established therapeutic drug agents", *Molecular diversity*, 20 (3), 781-787.
- Rego, Y. F., da Silva, C. M., da Silva, D. L., da Silva, J. G., Ruiz, A. L. T., de Carvalho, J. E., Fernandes, S. A. and de Fatima, A., 2019, "Phthalazine-triones: Calix[4]arene-assisted synthesis using green solvents and their anticancer activities against human cancer cells", *Arabian journal of chemistry*, 12 (8), 4065-4073.
- Rodik, R. V., Boyko, V. I. and Kalchenko, V. I., 2009, "Calixarenes in bio-medical researches", *Current Medicinal Chemistry*, 16 (13), 1630-1655.
- Rouge, P., Pires, V. S., Gaboriau, F., Dassonville-Klimpt, A., Guillon, J., Nascimento, S. D., Leger, J.-M., Lescoat, G. and Sonnet, P., 2010, "Antiproliferative effect on HepaRG cell cultures of new calix[4]arenes", *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 25 (2), 216-227.
- Saluja, V. and Sekhon, B. S., 2013, "Calixarenes and cucurbiturils: pharmaceutical and biomedical applications", *Journal of Pharmaceutical Education and Research*, 4 (1), 16.
- Santos, D., Medeiros-Silva, J., Cegonho, S., Alves, E., Ramilo-Gomes, F., Santos, A. O., Silvestre, S. and Cruz, C., 2015, "Cell proliferation effects of calix[4]arene derivatives", *Tetrahedron*, 71 (40), 7593-7599.
- Sayin, S. and Yilmaz, M., 2017, "Synthesis of environmentally friendly, efficient and highly recyclable Lewis acid-type calix[4]arene catalysts containing flexible or bulky groups for the Mannich reaction", *RSC advances*, 7 (18), 10748-10756.
- Siegel, R. L., Miller, K. D. and Jemal, A., 2019, "Cancer statistics, 2019", *CA: A Cancer Journal for Clinicians*, 69 (1), 7-34.

- Yilmaz, B., Bayrac, A. T. and Bayrakci, M., 2020, "Evaluation of anticancer activities of novel facile synthesized calix[n]arene sulfonamide analogs", *Applied biochemistry and biotechnology*, 190 (4), 1484-1497.
- Yousaf, A., Abd Hamid, S., Bunnori, N. M. and Ishola, A., 2015, "Applications of calixarenes in cancer chemotherapy: facts and perspectives", *Drug design, development and therapy*, 9, 2831.
- Zhou, J., Rao, L., Yu, G., Cook, T. R., Chen, X. and Huang, F., 2021, "Supramolecular cancer nanotheranostics", *Chemical Society Reviews*, 50 (4), 2839-2891.



İKİLİ KÜP MODELLERİNİN AKIŞ ALANINA FARKLI AÇIKLIK ORANLARINDA YERLEŞTİRİLMESİNİN AKIŞ YAPISINA ETKİSİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

¹Cemre POLAT , ²Doğan Burak SAYDAM , ³Mustafa SÖYLER , ⁴Coşkun ÖZALP 

¹Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Düzüçi Meslek Yüksekokulu, Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, Raylı Sistemler Makine Teknolojisi Programı, Osmaniye, TÜRKİYE

^{2,3,4}Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Osmaniye, TÜRKİYE

¹cemrepolat@osmaniye.edu.tr, ²doganburaksaydam@osmaniye.edu.tr, ³mustafasoyler@osmaniye.edu.tr,

⁴coskunozalp@osmaniye.edu.tr

(Geliş/Received: 06.05.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 08.02.2022.)

ÖZ: Küp şeklindeki cisimlerin birbiri ile konumlandırılması cisimlerin etrafındaki akış yapısından kaynaklanan akış etkileri açısından önemlidir. Cisimlerin yerleşimi faydalı rüzgâr akımı yaratabileceği gibi istenmeyen rüzgâr akımı meydana getirerek cisimlerde yapısal titreşimler ve gürültü gibi istenmeyen durumları da meydana getirebilmektedir. Bu çalışmada akrilik malzemeden, 75x75mm boyutlarında imal edilen küp cisim modelleri, aralarında farklı açıklık oranlarında ($D/h = 0.5, 1$ ve 2) olacak şekilde konumlandırılmıştır. D küpler arasındaki mesafeyi, h küpün kenar uzunluğunu ifade etmektedir. Kullanılan modellerin karakteristik çapına (h) ve akış hızına (V) bağlı olarak deneyler Reynolds sayısı, $Re=26000$ 'de gerçekleştirilmiştir. Parçacık Görüntüleme Hız Ölçüm Tekniği (PIV) kullanılarak anlık olarak elde edilen hız vektörleri ile anlık girdap, akım çizgisi gibi bileşenler hesaplanmış ve hesaplanan anlık verilerle de zaman ortalama hız, girdap ve türbülans istatistikleri belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, ayrılmış akış bölgesinin D/h oranının artması ile daha geniş bir alana yayıldığı görülmektedir. D/h oranının artması ile hız bileşeninin dalgalanmalarının azaldığı, modeller arasındaki D/h oranının azalması ile iki model arasında kalan bölgede akış hızının arttığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kübik cisimler, Akış yapısı, PIV, D/h

Experimental Investigation of The Effect of Placing Dual Cube Models in The Flow Field with Different Gap Ratios on Flow Structure

ABSTRACT: The positioning of cube-shaped objects with each other is important in terms of flow effects arising from the flow structure around the objects. The placement of the objects can create a beneficial flow regime, as well as creating undesirable wind flow and undesirable situations such as structural vibrations and noise in the objects. In this study, cube object models manufactured from acrylic material with dimensions of 75x75mm were positioned with different gap ratios ($D/h = 0.5, 1$ and 2) between them. D is the distance between cubes; H is the characteristic height of the cube. The experiments were carried out at Reynolds number of 26000, depending on the characteristic height (H) and flow velocity (V) of the models used. Using the Particle Imaging Velocity Measurement Technique (PIV), instantaneous velocity vectors and components such as instantaneous eddies and streamlines were calculated, and the average turbulence statistics values were determined with the instant data. As a result of the study, it is seen that the flow separation zone spreads over a wider area with the increase of the D/h ratio. It has been

determined that the fluctuations of the velocity component decrease with the increase of the D/h ratio. The decrease in the D/h ratio between the models resulted increasing the velocity of the fluid.

Keywords: *Cube, Flow structure, PIV, D/h*

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Yaşadığımız çevrede kentsel alanların artışındaki hızlı büyüme, çarpık kentleşme, ortak kullanım alanlarının azalması, yeşil alanlardaki küçülme gibi etkenlerden kaynaklı olarak çevresel bozulma ve yaşam kalitesinin düşmesi gibi endişeleri de beraberinde getirmektedir. Ayrıca doğal çevrenin farklı özelliklere sahip eşit olmayan binalar ile tasarlanması kentleşmenin önemli bir problemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Kentsel bir yapıda bina etrafındaki rüzgârın incelenmesi atmosferik sınır tabakasının alt kısmında (0-200 m) doğal havalandırma tasarımı, yaya konforu ve hava kirleticilerin yayılması dâhil olmak üzere çevre ile alakalı birçok alanda çok önemlidir. Kentsel alanlardaki rüzgâr akışını anlama konusunda önemli ilerleme kaydedilmiş olsa da detaylandırılması gereken çeşitli konular vardır (Princevac ve diğ., 2010; Sari ve Kusumaningrum, 2014; Liu ve diğ., 2018).

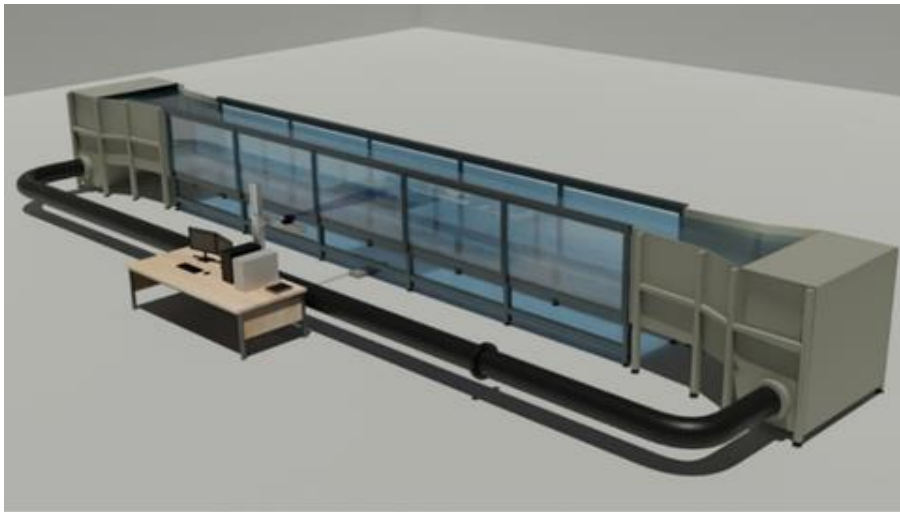
Küt cisimler etrafındaki akışlara olan ilgi, mühendislik uygulamalarında ve günlük yaşamda (köprülerin, binaların, antenlerin, araçların ve ekipmanların aerodinamiği vb.) birçok farklı alanda karşılaşıyor olmasından kaynaklanmaktadır (Joubert ve diğ., 2015). Bir yüzeye monte edilen kare prizmalar etrafındaki akış, ince kare kesitli sütunlar, küpler ve düşük profilli kare bloklar dahil olmak üzere basitleştirilmiş binaların ve diğer yapıların aerodinamik çalışmalarıyla doğrudan ilgilidir (Lin ve Violi, 2010). Bina üzerine etkiyen kuvvetler sıralanmış binalar ve aynı alanda bulunan bina grupları için farklı olacaktır. Bu nedenle, gruplandırılmış binaların etrafındaki akış yapısının incelenmesi önemlidir. Binalar etrafındaki akış yapısı literatürde yer alan çalışmalarda prizmatik küt cisim kullanılarak modellenmiştir. Basit geometrisi ve düzenli girdap yapısı nedeniyle prizmatik küt cisim etrafındaki akış yapısı (akış ayrılması, girdap dökülmesi, yeniden birleşme vb.) ile ilgili literatürde çeşitli çalışmalar görmek mümkündür. Castro ve Robins, bir küp üzerine gelen akışın etkilerini, hız profilini ve küp yüzeyinde meydana gelen basınç dağılımını incelemek için deneysel bir çalışma yapmışlar, üst akış bölgesindeki türbülanslı ve art izi akış bölgesindeki kaymayı tartışarak, akışı tanımlamaya uygun son sayısal girişimlerin uygunluğunu açıklamışlardır. (Castro ve Robins, 1977). Tominaga ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, 5:10 ve 7.5:10 çatı eğimleri arasındaki farka kıyasla, 3:10 ve 5:10 eğimleri arasındaki akış düzenlerinde büyük bir fark gözlemlemişler, bina modelinin etrafındaki akışın 20 derecelik çatı eğiminden sonra kritik olarak değiştiğini gözlemlemişlerdir (Tominaga ve diğ., 2015). Tutar ve Oğuz tarafından yapılan çalışmada araştırmacılar, birbirine paralel iki binanın ve 9 binadan oluşan bir bina grubunun etrafındaki akış yapısını sayısal olarak incelemişleridir. Çalışma sonucunda araştırmacılar, bina yapılandırılmalarındaki geometrik değişikliklerin, binaların etrafındaki rüzgâr hızı koşullarını doğrudan etkileyebileceğini, iki bina etrafındaki rüzgâr hızının, akış geçiş genişliğindeki artışla birlikte azaldığını göstermişlerdir. Ek olarak çalışmada araştırmacılar, çoklu bina düzenlemesinin her iki geçişinde de kanal oluşturma etkisinin meydana geldiğini ve hız büyüklüklerinin geçiş merkezi çizgisi boyunca düştüğünü göstermişlerdir (Tutar ve Oğuz, 2004). Guichard, bir binaya etki eden rüzgâr yüklerinin benzetimi için büyük Girdap Simülasyonu (LES) ve Rasgele Akış Üretimi (RFG) yöntemlerini kullanmıştır. Çalışmada çeşitli bina şekillerine (yüksek katlı bir bina ve düşük katlı bir bina için) etki eden kararsız rüzgâr basınçlarının, istatistikleri ve dağılımları incelenmiştir (Guichard, 2019). Park ve arkadaşları, kapı tipi bir açıklığa sahip izole bir binaya etkiyen rüzgâr ve rüzgârın kaldırma kuvvetinin akış yönündeki tek taraflı havalandırma üzerine birleşik etkisini üç boyutlu türbülanslı akış yapılarını sayısal olarak incelemişlerdir (Park ve diğ., 2017). Yakhot ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise araştırmacılar gelişmiş türbülanslı bir akışta, akışa dik yerleştirilmiş bir küp geometrisini Doğrudan Sayısal Benzeşim (DNS) yöntemi ve deneysel olarak $Re=5610$ sayısında incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, cismin etrafında oluşan at nalı girdabının, küpün arkasında oluşan kemer tipi girdap ile

etkileşiminin kararsız bir girdap dökülmesine yol açtığını göstermişlerdir. Genel olarak, hesaplamaların deneysel bulgular ile iyi bir uyum içinde olduğunu göstermişlerdir (Yakhot ve diğ., 2006).

Literatür taramasında da görüldüğü gibi araştırmacıların modelledikleri kübik bina modelleri etrafındaki akış yapısı ile ilgili farklı sayısal ve deneysel çalışmalar yer almaktadır. Bu çalışmada birbirlerine göre farklı açıklık oranları (D/h) ile yerleştirilen ikili bina modellerinin çevresindeki akış yapısı detaylı bir şekilde Parçacık Görüntüleme Hız Ölçüm Tekniği (PIV) ile deneysel olarak incelenmiştir. Özellikle yanlış konumlandırılan binalar arasında rüzgârın etkisi ile oluşan hava akımı nedeniyle konut sakinlerinde termal konfor ve gürültü kirliliği açısından çeşitli olumsuzluklar meydana gelebilmektedir. Binaların doğru konumlandırılması ve tasarımı ile konut sakinleri için hem termal konfor sağlanmış olacak hem de gürültü en az seviyelere çekilmiş olacaktır. Binaların birbirleri arasındaki mesafede yine binalar arası hava akımını ve rüzgâr hızını değiştirebildiğinden binaların birbirlerine olan konumu da ayrı bir önem kazanmaktadır. Bütün bunlar göz önüne alındığında bu çalışma ile özellikle farklı dizimlerdeki bina veya bina grupları için bina arası farklı mesafelerin akış yapısına etkisinin daha iyi analiz edilebileceği düşünülmektedir. Yapılan çalışma aynı zamanda küt cisimlerin kullanıldığı köprü ayakları, elektronik kart tasarımları gibi alanlarda da referans oluşturacak niteliktedir. Tüm bunlar göz önüne alındığında bu çalışma ile, yapılacak olan bilimsel araştırmalara ya da mühendislik ve mimarlık uygulamalarına özgün bir örnek teşkil etmek hedeflenmiştir.

DENEY DÜZENLEĞİ (THE EXPERIMENTAL SETUP)

Deneyler, Şekil 1’de gösterilen Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi İleri Akışkanlar Mekaniği Laboratuvarında bulunan, kapalı çevrim açık yüzeyli su kanalında gerçekleştirilmiştir. Su kanalı, iki adet devir kontrollü aksel pompa, iki adet toplama tankı, bir adet bal peteği desenli ve ızgaralı akış düzenleyiciden oluşmaktadır. Görüntü alanı pleksiglas malzemeden üretilmiştir. Kanalın toplam uzunluğu 15000 mm, yüksekliği 1800 mm ve tank genişlikleri 4000 mm’dir. Su kanalında akışın tam gelişmiş olmasını sağlayacak şekilde 6000 mm uzunluğunda test kısmı bulunmaktadır. Test kısmının genişliği 800 mm olup yüksekliği 1000 mm’dir. Su maksimum 800 mm seviyesine kadar doldurulabilmektedir. Kanalda çalışılabilen hız aralıkları 10mm/s – 500mm/s arasındadır. Test bölümüne girmeden önce, akış bir çökeltme deposundan, bir bal peteğinden ve 2:1 oranında bir daralmadan geçmektedir. Test odası ortasında yükseklikle hız profili değişimi %2’den azdır.

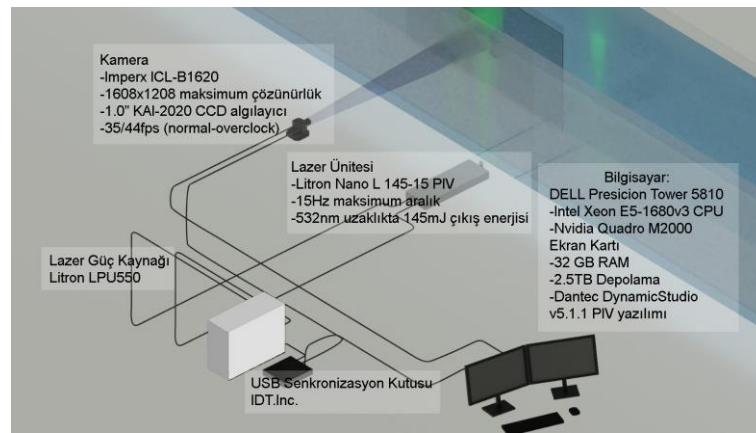


Şekil 1. Kapalı devre açık su kanalının şematik gösterimi (Özalp ve diğ., 2020)

Figure 1. Technical drawing of closed circuit open water channel

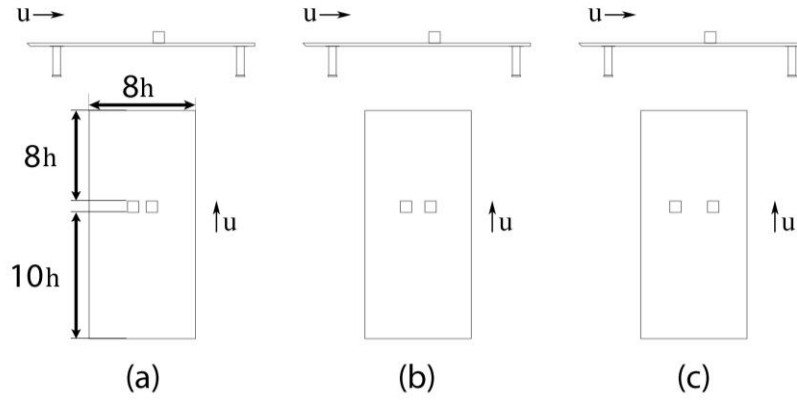
Kübik bina modelleri etrafındaki akış alanı PIV yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. PIV deney kurulumu şematik olarak Şekil 2’de görülmektedir. Deney cihazlarının markalarını ve teknik özelliklerini belirten şema Şekil 2’de verilmiştir. Cihazlar arasındaki veri akışı Şekil 4’te verilmiştir. PIV yönteminde,

akışın içerisine yoğunluğu suyun yoğunluğuna yakın ışığa duyarlı poliamit partiküller eklenmektedir. Deneyde kullanılan küresel parçacıklar 20 mikrometre çapında ve 1.03g/cm^3 yoğunluktadır. Akışın ölçüleceği bölgeye karanlık ortamda gönderilen maksimum 2mm kalınlığında 532nm ışık dalga boyunda 145 mJ bir lazer huzmesi ile parçacıkların aydınlanması sağlanmaktadır. Lazer ışını gönderildiği anda bir eş zamanlayıcı ile parlayan parçacıkların fotoğrafı çekilmektedir. Deneyde kullanılan kamera 50mm f:1/4 lense sahip maksimum 1608×1208 çözünürlüğünde saniyede maksimum 44 kareye kadar fotoğraf alabilen CCD teknolojisine sahip bir cihazdır. Kamera tarafından alınan görüntüler doğrudan bilgisayara aktarılmaktadır. Eş zamanlı çalışma, USB teknolojisini kullanan bir senkronizasyon kutusu ile sağlanmaktadır. Senkronizasyon kutusu, bilgisayardan aldığı sinyali BNC arabirimi üzerinden lazer ve kameraya aktarmaktadır. Akış alanının içerisine lazer gönderilmesi sonucu parlayan parçacıkların art arda çekilmiş görüntüleri akışın hızı ve girdap yapısı hakkında bilgi vermektedir. Yapılan deneylerde iki görüntü arasında geçen zaman 0.0667 saniye olarak alınmıştır. Art arda kaydedilen iki adet görüntüden elde edilen anlık hız vektör alanları kullanılarak anlık akım çizgileri ve girdap dağılımları elde edilmiştir. PIV çalışmasında ölçümlerde belirsizlik %1 olarak alınmıştır (Alnak ve diğ., 2019). Deneylerde kullanılan model ($H=75\text{mm}$ ve $D=75\text{mm}$) farklı açıklık mesafelerinde yan yana sıralanmıştır. Modeller arasındaki mesafeyi boyutsuz bir şekilde ifade etmek için D/h ifadesi kullanılmıştır. Çalışmada D , küpler arasındaki mesafeyi, H ise küpün karakteristik uzunluğunu ifade etmektedir. Yapılan çalışma kapsamında örnek modeller aralarında $D/h=0.5$, $D/h=1$ ve $D/h=2$ oranı olacak şekilde akış alanına yerleştirilmiş ve bu doğrultuda deneyler gerçekleştirilmiştir (Şekil 3, Şekil 5). Kanal içerisindeki akışın alt bölgesinin sonuçları olumsuz etkilememesi için modeller $1500\text{mm} \times 700\text{mm} \times 20\text{mm}$ boyutlarında bir pleksiglas masanın üzerinde kanal zemininden 200 mm yukarıda konumlandırılmıştır. Masanın akışı karşılayan hücum kenarı akışa olumsuz bir etki bırakmaması için üçgen formu verilecek şekilde yapılmıştır. Modeller, akış yapısının olumsuz etkilenmemesi için modellerin yerleştirildiği masanın hücum kenarından $10H$ uzakta konumlandırılmıştır, kanalda modellerin bulunduğu konumdan önceki akış profili Şekil 6'da verilmiştir. Bu akış profili türbülanslı akış profili ile benzerdir.



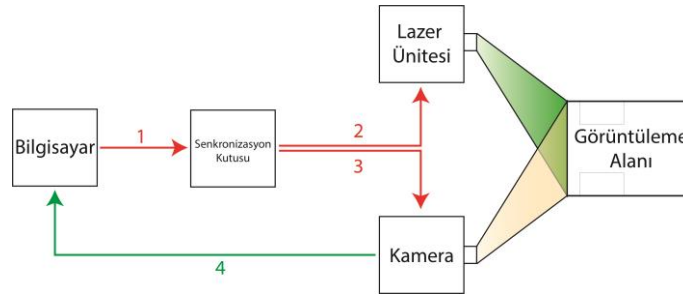
Şekil 2. PIV sisteminin temel bileşenleri (Polat, 2019)

Figure 2. Basic parts of PIV system



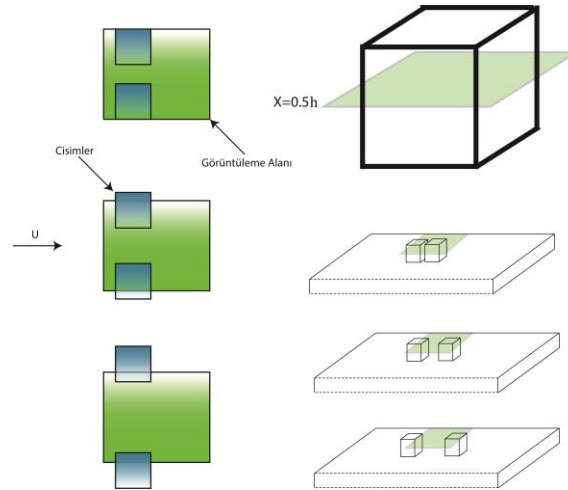
Şekil 3. Modeller arasındaki farklı açıklık oranlarının gösterimi
a) $D/h=0.5$, b) $D/h=1$, c) $D/h=2$

Figure 3. Representation of gap ratios between the models



Şekil 4. PIV Sisteminin Akış Şeması: 1)USB sinyali, 2,3) BNC tetikleme sinyali, 4)Kameradan gelen görüntü sinyali

Figure 4. Data Flow Chart of the PIV system: 1)USB signal, 2,3)BNC trigger signal 4)Image from camera



Şekil 5. Lazer ışın demetinin konumu ve görüntüleme alanının detay gösterimi

Figure 5. Position of laser beam and details of interrogation window

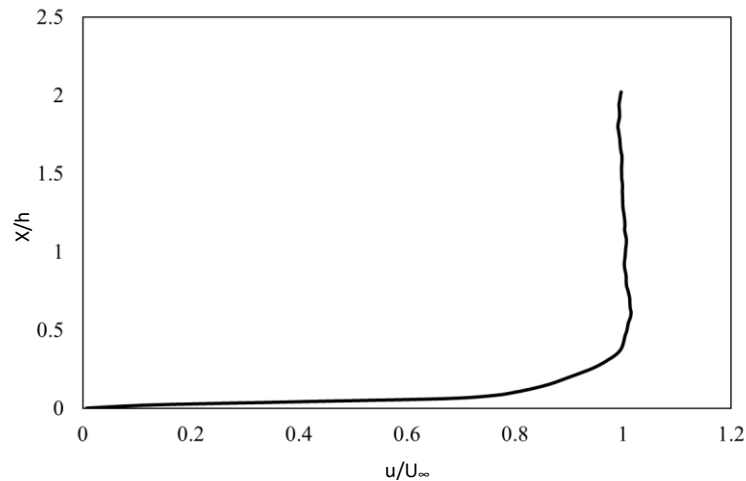
DENEYSEL SONUÇLAR (EXPERIMENTAL RESULTS)

Deneysel olarak akış düzlemindeki verileri alındıktan sonra bozuk vektörlerin çıkarılması, çıkarılan vektörlerin yerinin doldurulması ve verilerin filtrelenmesi işlemi yapılmıştır. Hız alanı hesaplandıktan sonra hatalı vektörler CleanVec programı tarafından çıkarılma işlemine tabi tutulmuştur. Bilinear en küçük karelere uydurma tekniği (bilinear least-square fit technique) kullanılarak eksik vektör alanları doldurmuş, görüntü alanı gerçek akış alanına ölçeklendirilmiş ve girdap dağılımları hesaplanmıştır. Küplerin karakteristik uzunluk olarak da belirtilen bir kenar uzunluğu 0.075 metredir. Kanaldaki serbest akış hızı 0.298m/s olarak saptandığından Reynolds sayısı 26000 olarak hesaplanmıştır. $Re=26000$ değeri için PIV deneyleri yapılmış ve modellerin akış alanı içerisine farklı D/h oranında yerleştirilmesi durumları için akışa dik yöndeki hız bileşeninin ortalama değeri ($\langle v/U_\infty \rangle$), akış yönü hız bileşeninin ortalama değeri ($\langle u/U_\infty \rangle$), girdap ortalama değeri ($\langle \omega \rangle$), akım çizgileri ($\langle \Psi \rangle$), ortalama toplam hız değerleri, türbülans kinetik enerji ($\langle TKE \rangle$), hızın akış yönündeki bileşenine ait çalkantılarının karelerinin karekökü $\langle U_{rms} \rangle$ ve hızın akışa dik yöndeki bileşenine ait çalkantılarının karelerinin karekökü $\langle V_{rms} \rangle$ konturları elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen akış karakteristikleri Şekil 7-16 arasında verilmiştir. Çalışmada ayrıca sınır tabakanın tanımlanmasında sınır tabaka parametreleri olarak adlandırılan sınır tabaka kalınlığı (δ), yer değiştirme (δ^*) ve momentum (θ) kalınlıkları da hesaplanmıştır. Sınır tabaka kalınlığı, bu tabaka içindeki hızın, potansiyel akış bölgesindeki hızın %99'una ulaştığı yerin cidara olan mesafesi olarak tanımlanır. Akış ile yüzey arasındaki viskoz kuvvetlerden dolayı oluşan debi kaybı yer değiştirme kalınlığı ile ifade edilirken, aynı sebepten dolayı momentumda oluşan kayıp momentum kalınlığı ile ifade edilmektedir. Yer değiştirme kalınlığı ve momentum kalınlığını veren ifadeler eşitliklerde yer almaktadır. Yer değiştirme kalınlığının momentum kalınlığına oranını veren biçim faktörü (H), sınır tabaka içinde oluşan hız profilinin şekli ve sınır tabakanın yapısı (laminer, geçiş veya türbülanslı) hakkında bilgi verir. Eşitlik 1-3 doğrultusunda yer değiştirme, sınır tabaka, momentum ve şekil faktörü hesaplanmıştır. Bu doğrultuda $\delta^*=0.0106$, $\theta=0.004117$ ve $H=2.58$ olarak hesaplanmıştır (Çengel ve diğ., 2008; Kundu ve diğ., 2016).

$$\delta^* = \int_0^\delta \left(1 - \frac{u}{U_\infty}\right) dy \quad (1)$$

$$\theta = \int_0^\delta \frac{u}{U_\infty} \left(1 - \frac{u}{U_\infty}\right) dy \quad (2)$$

$$H = \frac{\delta^*}{\theta} \quad (3)$$

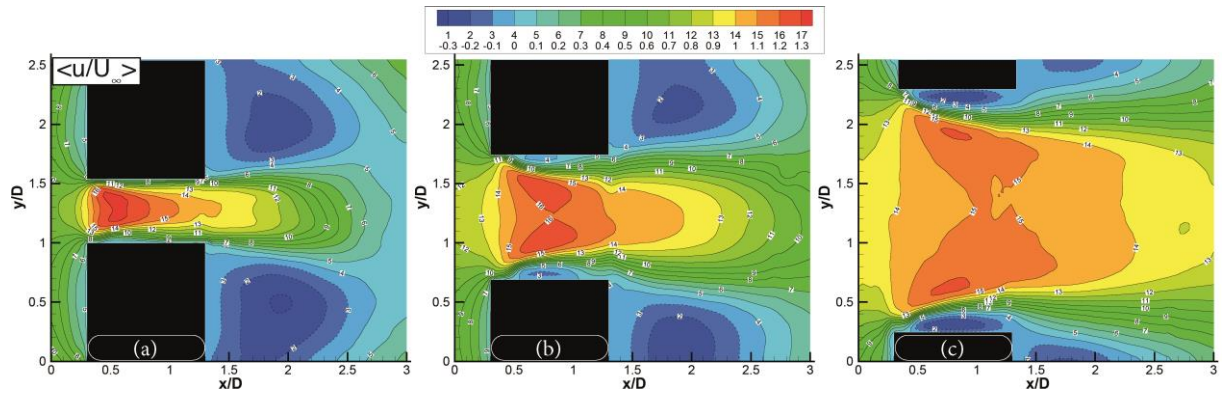


Şekil 6. Cisimlerin monte edildiği düzleme ait hız profil grafiği

Figure 6. Velocity profile before objects

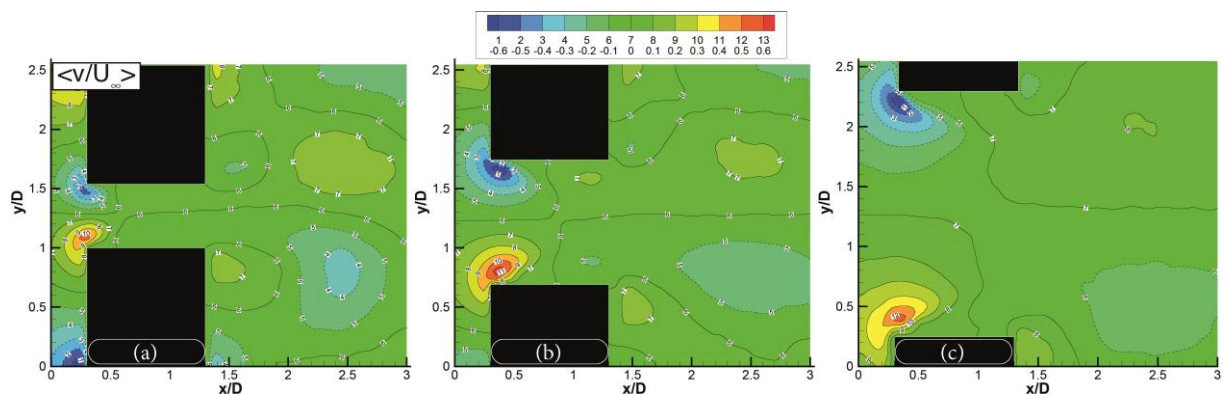
Çalışmada noktasal olarak ifade edilen çizgiler negatif, sürekli çizgiler ise pozitif hız ve girdap konturlarını göstermektedir. Negatif girdap konturları saat yönü, pozitif girdap konturları ise saatin tersi yönü girdap değerlerini ifade etmektedir. Şekiller incelendiğinde D/h oranının artması ile iki model arasındaki boşlukta akış yönü hızın ($\langle u/U_\infty \rangle$) azaldığı görülmektedir (Şekil 7). İncelenen farklı durumlar için Strouhal sayısı (St) D/h = 0.5 durumu için St=0.154, D/h = 1.0 durumu için St=0.123 ve D/h = 2.0 durumu için St=0.092 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar küp modelleri arasındaki açıklık oranının (H/D) artması ile Strouhal sayısını azaldığını göstermektedir. Bu durumda akış yapısından kaynaklı olarak açığa çıkan girdap yapısının sahip olduğu düzensiz frekans genliğinin açıklık oranının artması ile azaldığını göstermektedir. Ayrıca akışın kendisini en az periyotta tekrarladığı ve genliğinin azaldığı görülmektedir, dolayısıyla St sayısındaki azalma birbiri ile farklı açıklık oranlarında konumlandırılan küp modellerinde titreşimleri azaltacaktır. Birbirine farklı açıklık oranında konumlandırılan kısıtlı literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde St sayısının 0.08 – 0.15 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Diaz-Daniel ve diğ., 2017; Klotz ve diğ., 2004; Ozgoren, 2006; Thompson, 2019; Wang ve diğ., 2014). Akışa dik eksendeki ortalama $\langle v/V_\infty \rangle$ hızları küplerin akış yönüne yakın köşelerinde maksimum olarak gözlemlenmiştir. Akışa dik olan eksendeki hız, üstteki modelin sol alt köşesi (pozitif) ve alttaki modelin sol üst köşesinde (negatif) maksimum değerine ulaşmaktadır (Şekil 8). D/h=0.5 durumunda iki model arasındaki mesafenin diğer durumlara göre daha az olması orta noktada lüle etkisi yaparak bir hızlanma bölgesi meydana getirmiş ve akışkanın hızını artmıştır, bu durum hız konturlarına da yansımıştır. Modellerin hücum kenarlarının köşelerinde akışa dik hız bileşenlerinin ($\langle v/U_\infty \rangle$) artış gösterdiği görülmüştür. Bu artış bölgesinin büyüklüğünün ve artış miktarının en büyük olduğu durum D/h=2 dizilimidir. Model art iz bölgesinde ise her bir D/h oranı için hızlarda bir azalmanın meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca modeller arasından giren akışkanın hızının yüksek olması hızlanma bölgesini yaklaşık D mesafesi kadar ileri taşımış ve bu da model arkasında ön bölgeye nazaran daha düşük bir hız bölgesi oluşturmuştur. İki modelin birbiri ile D/h=0.5, D/h=1 ve D/h=2 oranında konumlandırılması sonucu modellerin arasındaki boşlukta oluşan akış yapısı gözlemlendiğinde akış ekseninde sırasıyla D/h=2 için 1.23, D/h=1 için 1.27, D/h=0.5 için 1.34'lük boyutsuz akış yönü maksimum hız bileşenleri tespit edilmiştir. Akış eksenindeki hızın en yüksek artışı D/h=0.5 durumunda meydana gelmektedir. Cisimler arasındaki boşluk azaldıkça akışa dik hız bileşeninin azaldığı, boşluk arttıkça akışa dik hız bileşeninin daha büyük bir bölgede daha yüksek hızlar gösterdiği görülmüştür. Akışa dik hız bileşeni azaldıkça akış yönü hız bileşeni artış göstermiştir. Bu durumda cisimler arasındaki bölge için akışa dik hız bileşeni ile akış yönü hız bileşeni ters orantılıdır. Çalışmada $Re=26000$ 'da yapılan deneyler sonucunda elde edilen konturlarda pozitif ve negatif olmak üzere toplamda iki adet girdap bölgesinin oluştuğu görülmektedir. Oluşan girdapların birbiri ile simetrik olduğu görülmektedir. D/h=0.5 durumu için modelin serbest üst yüzey merkezinde durma (Foci) noktası oluşmazken, D/h=1 ve D/h=2 durumları için modelin serbest üst yüzey merkezinde meydana gelen ayrılma baloncuğu ile serbest akış bölgesi arasında kayma tabakaları ve ters akış bölgesinin merkezinde birbiriyle simetrik (0.1H) durma (Foci) noktası görülmektedir (Şekil 8). Genel olarak modeller arasındaki D/h oranının artması ile model arkasında oluşan art izi bölgesinin boyutunun azaldığı görülmektedir. Bu durum Şekil 4 incelendiğinde cisimlerin art iz bölgesindeki hızın azaldığı bölgenin daralmasından ve en düşük hızın D/h=0.5 durumunda gözlemlenmektedir. Ayrıca, D/h oranı arttıkça modeller arasında kalan bölgede karşılıklı ters çevrinti bölgelerinin büyüklüğü artmıştır. D/h oranının artması ile hız bileşeninin dalgalanmalarının azaldığı görülmektedir. Modellerin alt akış bölgesinde oluşan ayrılmış akış bölgesi aşağı yönde birleşerek kayma tabakası dengesizlikleri ve etkileşimleri yaratmıştır. Bu etkileşim, birleşme noktası (S) etrafında daha yüksek bir türbülanslı akış yapısına neden olmuştur (Şekil 9-10). Anlık hız değerlerini içeren görseller Şekil 12'de yer almaktadır. Vektörlerin renkleri akış yönü boyutsuz hız değerlerini ifade etmektedir. Cisimlerin önünde ikiye ayrılan ve keskin ön köşelerden cisimler arasındaki bölgeye giriş yapan akış, arada kalan kenarların üzerinde düzensiz çevrintiler oluşturarak ilerlemektedir. D/h=0.5 (Şekil 12-a) durumunda anlık görsellerde görülmesi de yüzeye çok yakın noktalardan alınan hız değerlerinde tespit edilen bu daimî olmayan düzensiz çevrintilerin çapları, cisimler arasındaki boşluk oranı ile doğru orantılı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Bir başka deyişle, cisimler arasındaki mesafe arttıkça ara yüzeyde oluşan çevrintilerin çapları da büyümüştür. Bu çevrintiler, yukarı ve aşağı yönde

rastgele salınımlar yaparak cisimlerin arasındaki bölgeyi terk etmektedir. Çevrıntilerin oluştuğu noktalar sabit ve simetrik değildir ancak rastgele iki çevrıntinin oluştuğu aralık birbirine yakındır. $D/h=0.5$ durumunda küplerin arasındaki çevrıntilerin oluştuğu bölge, ara bölgenin ortasına daha yakınken $D/h=2.0$ (Şekil 12-c) durumunda ara bölgenin hemen başlangıcında çevrinti oluşumu başlamıştır. Küplerin arka bölgelerine bakıldığında modellerin arka kenarlarında oluşan çevrinti net bir şekilde görülmektedir. Anlık görüntülerden elde edilen animasyonlarda bu çevrıntilerin model arka yüzeyi boyunca aşağı ve yukarı hareket ettiği gözlemlenmiştir. Küp modelleri arasındaki açıklığın arttıkça akışın kendini tekrarlama periyodunun azaldığı görülmektedir. Şekil 13'te ara boşlukta küplere yakın mesafedeki hızı tespit etmek için alt tarafta kalan küpün ortasından yukarı doğru $0.1H$ mesafeden hız zaman grafiği çıkartılmıştır. Grafik incelendiğinde küpler arasında kalan aralıktaki küp yüzeyine yakın bölgede en yüksek hız $D/h=0.5$ durumunda tespit edilmiştir. $D/h=0.5$ durumunda $0.1H$ yükseklikteki belirtilen noktada hızlar hiçbir zaman negatif olmamıştır. Grafikte incelendiğinde hızlarda sürekli olarak bir dalgalanma meydana geldiği görülmektedir. Bu hız dalgalanmasının (düzensizliğinin) en yüksek olduğu durum $D/h=1.0$ durumunda tespit edilmiştir. Bu duruma zaman ortalama U_{rms} ve V_{rms} konturlarında da rastlanmaktadır. Hız düzensizlikleri bina tasarımlarında kaçınılan gürültü, anlık rüzgâr değişimleri ve hatta küçük girdap oluşumlarından kaynaklı yapısal hasarları meydana getirme potansiyeline sahiptir.



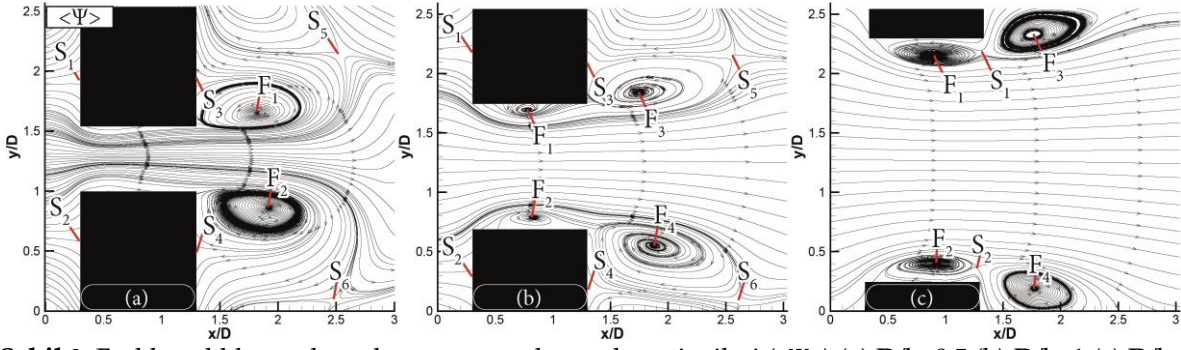
Şekil 7. Farklı açıklık oranlarında elde edilen boyutsuz akış yönü hız bileşeninin zaman ortalama ($\langle u/U_\infty \rangle$) dağılımları (a) $D/h=0.5$ (b) $D/h=1$ (c) $D/h=2$

Figure 7. Time- average value ($\langle u/U_\infty \rangle$) contours of the dimensionless streamwise velocity component for different gap ratios (a) $D/h=0.5$ (b) $D/h=1$ (c) $D/h=2$

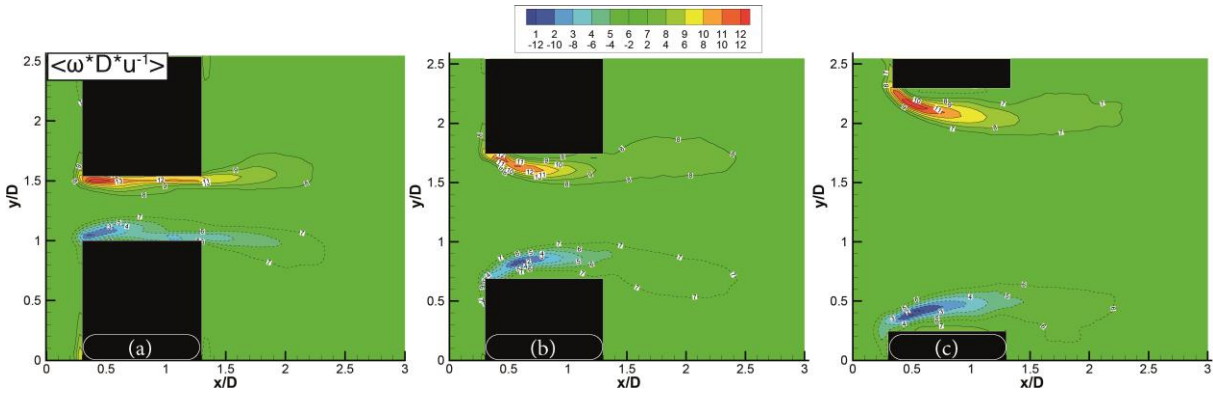


Şekil 8. Farklı açıklık oranlarında elde edilen boyutsuz akış yönüne dik hız bileşeninin zaman ortalama ($\langle v/U_\infty \rangle$) dağılımları (a) $D/h=0.5$ (b) $D/h=1$ (c) $D/h=2$

Figure 8. Time- average value ($\langle v/U_\infty \rangle$) contours of the spanwise velocity component for different gap ratios (a) $D/h=0.5$ (b) $D/h=1$ (c) $D/h=2$

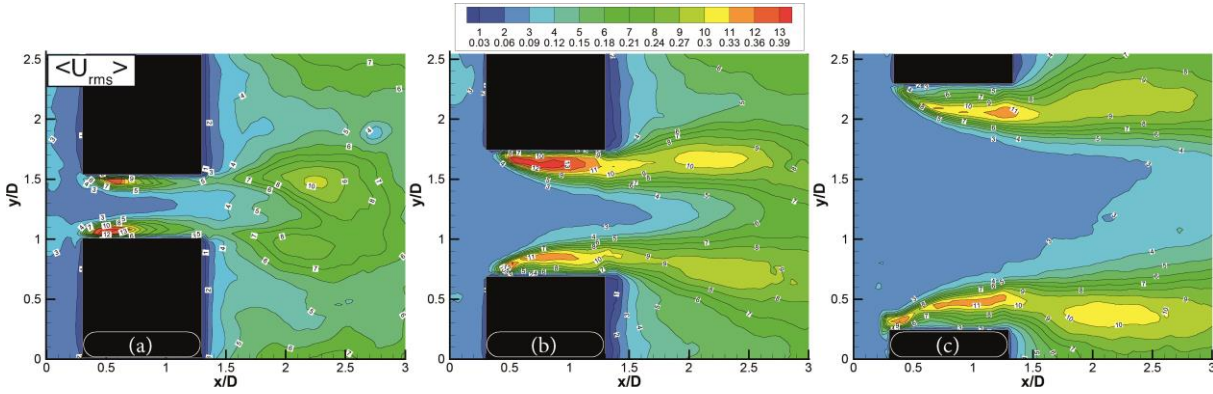


Şekil 9. Farklı açıklık oranlarında zaman ortalama akım çizgileri ($\langle \Psi \rangle$) (a) $D/h=0.5$ (b) $D/h=1$ (c) $D/h=2$
 Figure 9. Time average streamlines ($\langle \Psi \rangle$) for different gap ratios (a) $D/h=0.5$ (b) $D/h=1$ (c) $D/h=2$



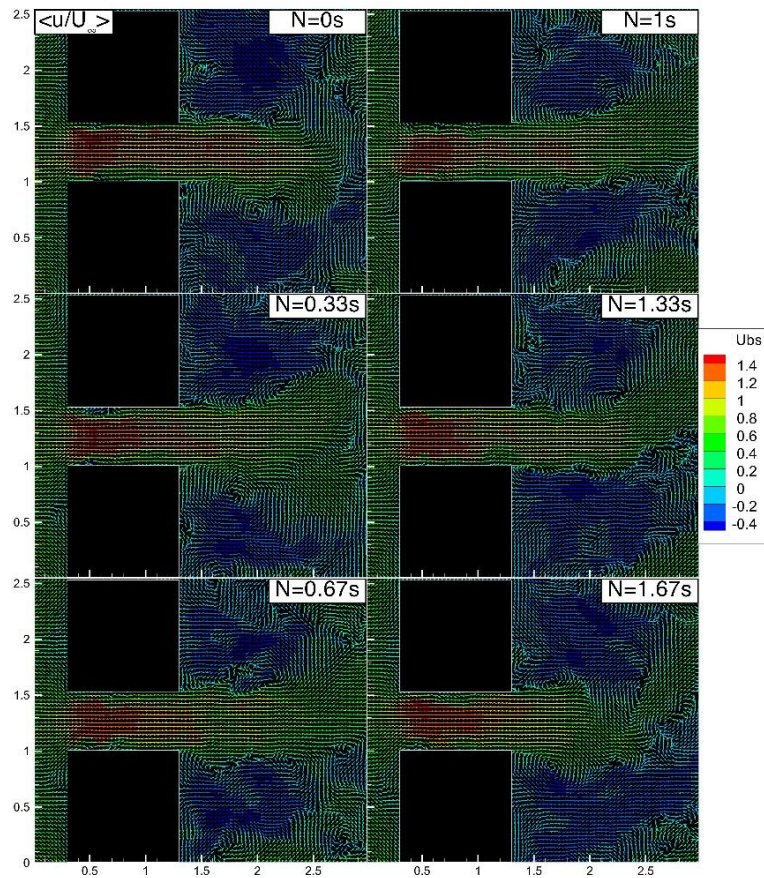
Şekil 10. Farklı açıklık oranlarında zaman ortalama boyutsuz vortisite ($\langle \omega^* D^* u^{-1} \rangle$) konturları (a) $D/h=0.5$ (b) $D/h=1$ (c) $D/h=2$

Figure 10. Time average dimensionless vorticity contours ($\langle \omega^* D^* u^{-1} \rangle$) for different gap ratios (a) $D/h=0.5$ (b) $D/h=1$ (c) $D/h=2$

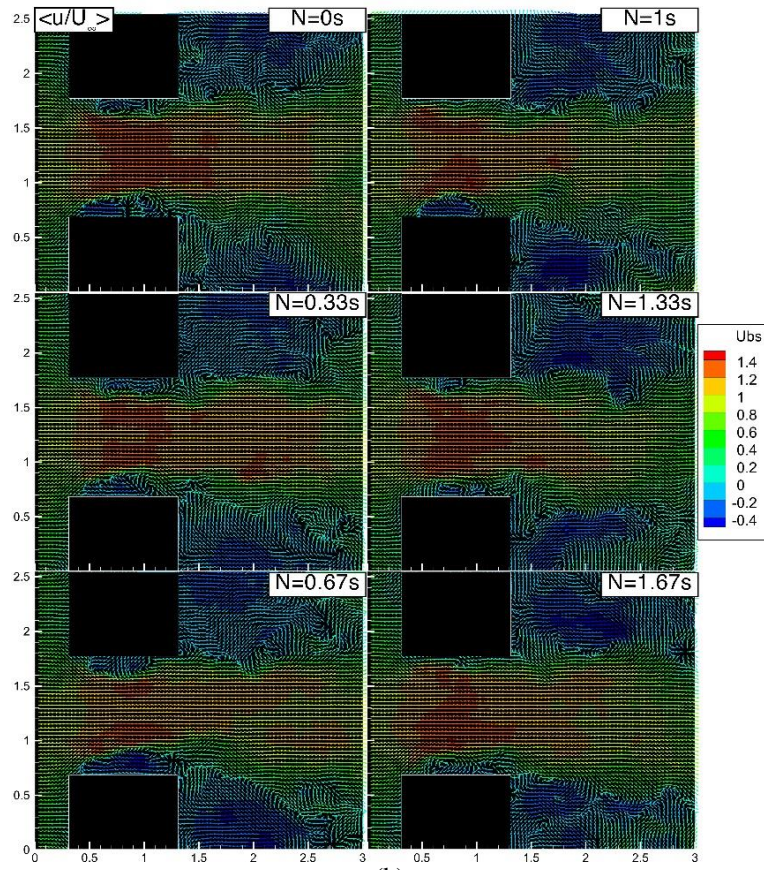


Şekil 11. Farklı açıklık oranlarında akım yönündeki çalkantı hız $\langle U_{rms} \rangle$ dağılımları (a) $D/h=0.5$ (b) $D/h=1$ (c) $D/h=2$

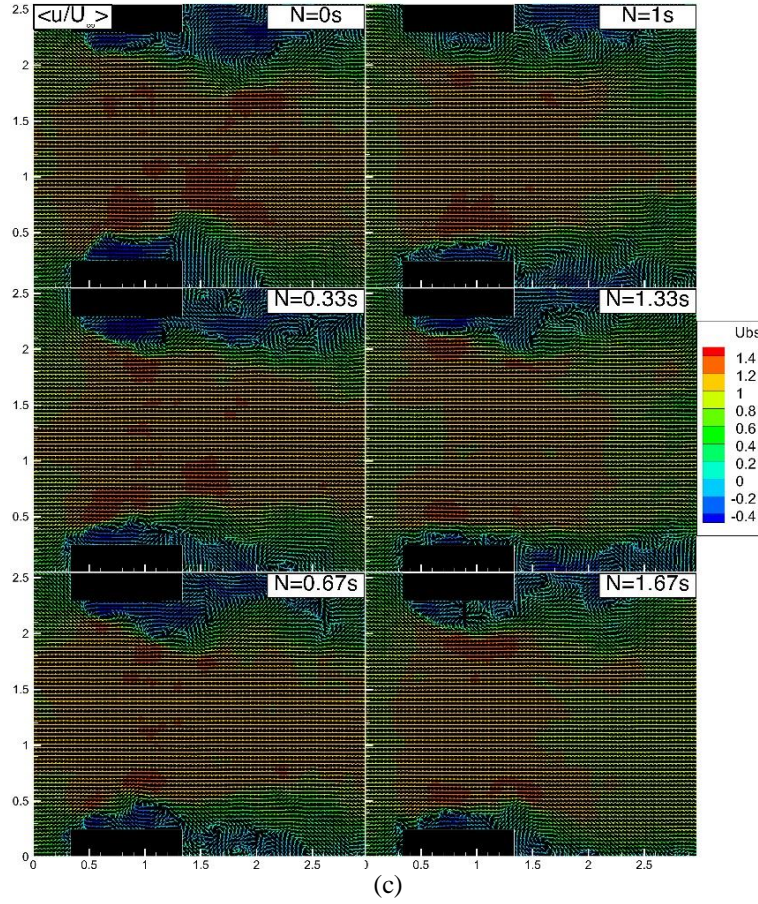
Figure 11. Root-mean Squares in the streamwise direction of velocity contours $\langle U_{rms} \rangle$ for different gap ratios (a) $D/h=0.5$ (b) $D/h=1$ (c) $D/h=2$



(a)

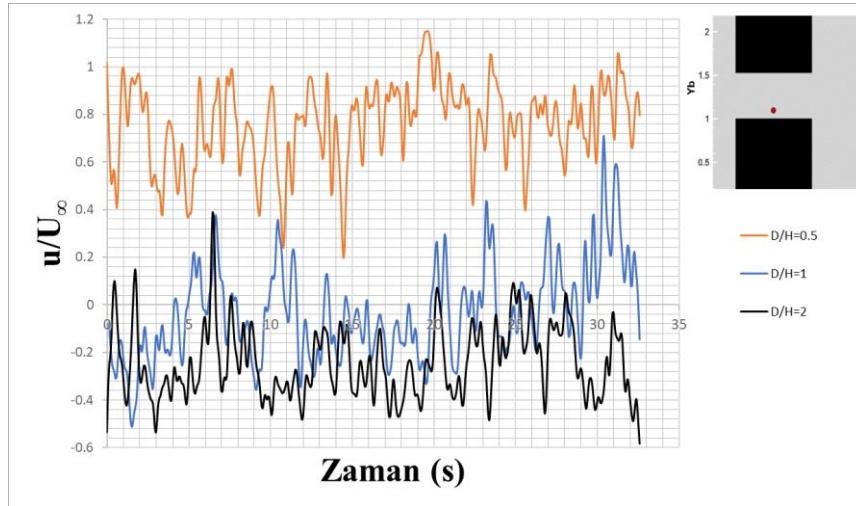


(b)



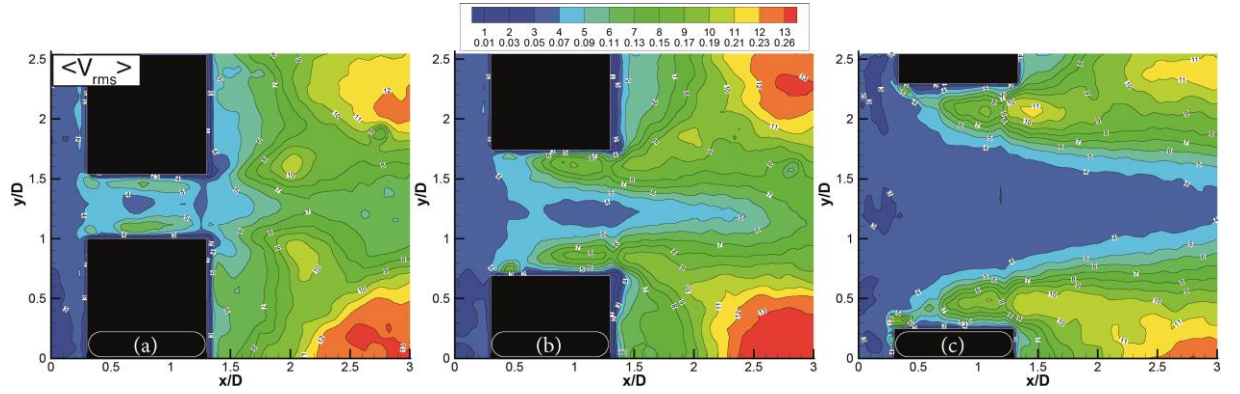
Şekil 12. Farklı dizimlere sahip a) $D/h=0.5$, b) $D/h=1.0$ ve c) $D/h=2.0$ durumları için anlık hız değerlerine göre renklendirilmiş vektörler

Figure 12. Instantaneous velocity vectors different cases a) $D/h=0.5$, b) $D/h=1.0$ and c) $D/h=2.0$



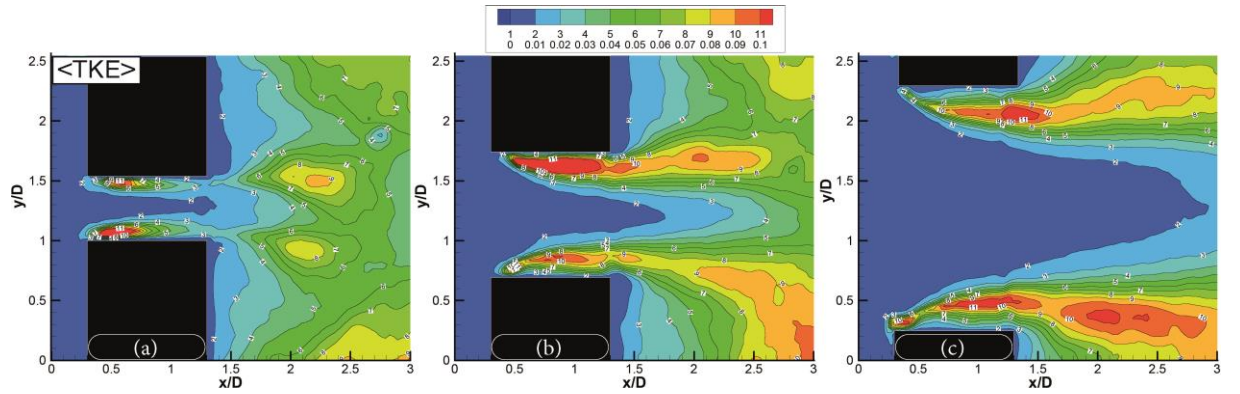
Şekil 13. Cisimlerin arasında kalan bölgede küpün $0.1h$ üzerinden alınan hız – zaman grafiği

Figure 13. Velocity-time graph taken from the point $0.1h$ above the cube in the region between the objects



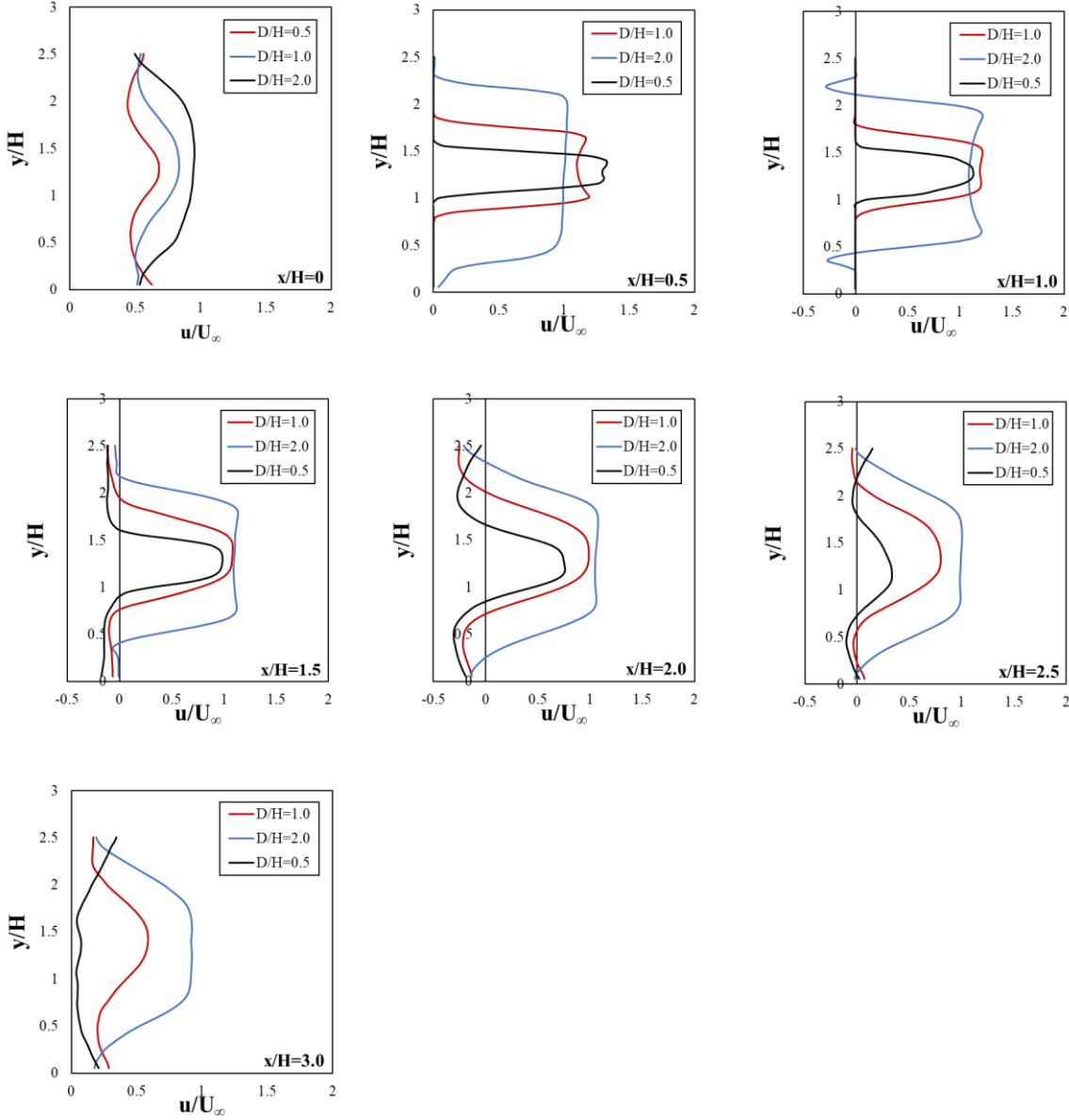
Şekil 14. Farklı açıklık oranlarında akışa dik yöndeki çalkantı hız $\langle V_{rms} \rangle$ dağılımları (a) $D/h=0.5$ (b) $D/h=1$ (c) $D/h=2$

Figure 14. Root-mean Squares in the spanwise direction of velocity contours $\langle V_{rms} \rangle$ for different gap ratios (a) $D/h=0.5$ (b) $D/h=1$ (c) $D/h=2$



Şekil 15. Farklı açıklık oranlarında elde edilen türbülans kinetik enerji (TKE) dağılımları (a) $D/h=0.5$ (b) $D/h=1$ (c) $D/h=2$

Figure 15. Turbulent kinetic energy (TKE) contours for different gap ratios (a) $D/h=0.5$ (b) $D/h=1$ (c) $D/h=2$



Şekil 16. Farklı açıklık oranlarında yatay eksen boyunca edilen hız profilleri

Figure 16. Velocity profiles along the horizontal axis for different gap ratios

SONUÇ ve TARTIŞMALAR (RESULT and DISCUSSIONS)

Kanal içerisine yerleştirilmiş farklı dizimlere ve geometrilere sahip küp şeklindeki modeller arasında kalan bölgedeki akış karakteristikleri (ortalama hız, girdap, akım çizgileri) belirlemek üzere parçacık görüntülemeli hız ölçüm (PIV) tekniği kullanılarak Reynolds sayısı 26000'de deneysel olarak incelenmiştir. Deneyler sonucunda;

- İki model arasındaki D/h oranının artması ile akış yönü hızın azaldığı, akışa dik eksendeki ortalama $\langle v \rangle$ hızların modellerin akış yönüne yakın köşelerinde maksimum olduğu belirlenmiştir.
- Tüm zaman ortalamalı şekillerde görüldüğü üzere, akış cisimlerin ortasındaki alanın merkezinden eksen çizildiğinde simetri göstermektedir.

- Farklı açıklık oranlarında (D/h) konumlandırılan modeller arasında, akış ekseninde sırasıyla $D/h=2$ için 1.23, $D/h=1$ için 1.27, $D/h=0.5$ için 1.34'lük boyutsuz akış yönü maksimum hız bileşenleri tespit edilmiştir. Bu durumda akış alanına farklı oranlarda yerleştirilen modellerin akış hızının $D/h=0.5$ durumunda en yüksek olduğunu göstermektedir. Bu da modeller arası D/h oranının azalmasının kesit alandaki azalmadan dolayı akış hızını artırdığını göstermiştir.
- Modeller arasındaki D/h oranının artmasının, model arkasında oluşan ters girdaplardan kaynaklı art izi bölgesini daraltarak, bina modellerinin üst yüzeylerinde oluşan hızlanma bölgesini genişlettiği görülmüştür.
- $D/h=0.5$ durumu için küp modelinin serbest üst yüzey merkezinde durma noktası oluşmazken, $D/h=1$ ve $D/h=2$ durumları için model serbest üst yüzey merkezinde meydana gelen ayrılma baloncuğu ile serbest akış bölgesi arasında kayma tabakaları ve ters akış bölgesinin merkezinde birbiriyle simetrik durma noktası oluştuğu görülmüştür.
- Modellerin incelenen farklı durumları için Strouhal sayısı (St) $D/h = 0.5$ durumu için $St=0.154$, $D/h = 1.0$ durumu için $St=0.123$ ve $D/h = 2.0$ durumu için $St=0.092$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar küp modelleri arasındaki açıklık oranının (D/h) artması ile Strouhal sayısının azaldığını göstermektedir. Bu durumda akış yapısından kaynaklı olarak açığa çıkan girdap yapısının sahip olduğu düzensiz frekans genliğinin açıklık oranının artışıyla beraber azaldığını göstermektedir.

Binaların birbirine göre konumlandırılması; gölgeleme faktörü, doğal havalandırma, rüzgâr kaynaklı titreşim ve gürültü etkilerinden dolayı büyük önem arz etmektedir. Olumsuz etkilerin yanında özellikle yüksek binalar arasındaki boşluklarda hava akımında meydana gelen hız artışı ile rüzgâr enerjisinden faydalanmak mümkün olabilmektedir. Tüm bu durumlar göz önüne alındığında binalar arası optimum mesafenin tespitinin ve bina konumlandırmalarının belirlenmesinin önemi açığa çıkmaktadır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Alnak, D. E., Varol, Y., Firat, M., Oztop, H. F., & Ozalp, C., 2019, "Experimental and numerical investigation of impinged water jet effects on heated cylinders for convective heat transfer.", *International Journal of Thermal Science*, Vol. 135, pp. 493-508.
- Castro, I. P., Robins, A. G., 1977, "The flow around a surface-mounted cube in uniform and turbulent streams", *Journal of fluid Mechanics*, Vol. 79 No. 2, pp. 307-335.
- Çengel, Y. A., Cimbala, J. M., & Engin, T. (2008). *Akışkanlar Mekaniği: Temelleri ve Uygulamaları*. Güven Kitabevi.
- Diaz-Daniel, C., Laizet, S., & Vassilicos, J. C., 2017, "Direct numerical simulations of a wall-attached cube immersed in laminar and turbulent boundary layers.", *International Journal of Heat and Fluid Flow*, Vol 68, pp. 269-280.
- Guichard, R., 2019, "Assessment of an improved Random Flow Generation method to predict unsteady wind pressures on an isolated building using Large-Eddy Simulation", *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, Vol. 189, pp. 304-313.
- Joubert, E. C., Harms, T. M., Venter, G., 2015, "Computational simulation of the turbulent flow around a surface mounted rectangular prism", *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, Vol. 142, pp. 173-187.
- Klotz, L., Goujon-Durand, S., Rokicki, J., & Wesfreid, J. E., 2004, "Experimental investigation of flow behind a cube for moderate Reynolds numbers", *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 16, pp. 1630-1646
- Kundu, P. K., Cohen, I. M., & Dowling, D. R., 2016, *Fluid mechanics*, 6th version, Academic, Berlin.
- Lin, K. C., Violi, A., 2010, "Natural convection heat transfer of nanofluids in a vertical cavity: Effects of non-uniform particle diameter and temperature on thermal conductivity", *International Journal of Heat and Fluid Flow*, Vol. 31, No. 2, pp. 236-245.

- Liu, S., Pan, W., Zhao, X., Zhang, H., Cheng, X., Long, Z., Chen, Q., 2018, "Influence of surrounding buildings on wind flow around a building predicted by CFD simulations", *Building and Environment*, Vol. 140, pp. 1-10.
- Ozgoren, M., 2006, "Flow structure in the downstream of square and circular cylinders", *Flow Measurement and Instrumentation*, Vol. 17 No. 4, pp. 225-235.
- Özalp, C., Polat, C., Saydam, D. B., Söyler, M., 2020, "Dye Injection Flow Visualization Around a Rotating Circular Cylinder", *European Mechanical Science*, Vol. 4, No. 4, pp. 185-189.
- Park, J., Sun, X., Choi, J. I., Rhee, G. H., 2017, "Effect of wind and buoyancy interaction on single-sided ventilation in a building", *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, Vol. 171, pp. 380-389.
- Polat, C., 2019, *Farklı Dizilimlere Sahip Binalar Etrafındaki Akış Karakteristiklerinin PIV Yöntemi ile Deneysel Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Osmaniye.
- Princevac, M., Baik, J. J., Li, X., Pan, H., Park, S. B., 2010, "Lateral channeling within rectangular arrays of cubical obstacles", *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, Vol. 98, No. 8-9, pp. 377-385.
- Sari, D. P., Kusumaningrum, W. B., 2014, "A technical review of building integrated wind turbine system and a sample simulation model in central java, Indonesia", *Energy Procedia*, Vol. 47, pp. 29-36.
- Tominaga, Y., Akabayashi, S. I., Kitahara, T., Arinami, Y., 2015, "Air flow around isolated gable-roof buildings with different roof pitches: Wind tunnel experiments and CFD simulations", *Building and Environment*, Vol. 84, pp. 204-213.
- Thompson, D., 2019, "Effect of wall proximity on the flow over a cube and the implications for the noise emitted.", *Physics of Fluids*, Vol. 31 No.7, pp. 077101
- Tutar, M., Oğuz, G., 2004, "Computational modeling of wind flow around a group of buildings", *International Journal of Computational Fluid Dynamics*, Vol. 18, No. 8, pp. 651-670.
- Wang, Y. Q., Jackson, P. L., & Sui, J., 2014, "Simulation of Turbulent Flow Around a Surface-Mounted Finite Square Cylinder.", *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 28 No.1, pp. 118-132.
- Yakhot, A., Liu, H., Nikitin, N., 2006, "Turbulent flow around a wall-mounted cube: A direct numerical simulation", *International Journal of Heat and Fluid Flow*, Vol. 27, No. 6, pp. 994-1009.



YÜKSEK BASINÇLI SANTRİFÜJ FAN PERFORMANSININ DENEYSEL VE SAYISAL İNCELENMESİ

¹Hacı İbrahim KARAOKUR , ²Orhan Erdal AKAY 

^{1,2}Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, TÜRKİYE

¹ibrahim.karaokur@temsair.com, ²akayorhan@ksu.edu.tr

(Geliş/Received: 05.08.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 12.02.2022)

ÖZ: Salyangoz gövdeli santrifüj fanlar; mermer, ahşap, çimento, tekstil vb. sanayilerde çeşitli tozların taşınmasında kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda kullanılacak fanların verimli çalışabilmesi için fan performansının iyi bilinmesi gerekir. Bu çalışmada, ANSI/AMCA-210 standardına göre tasarlanmış bir rüzgâr tüneline performans eğrileri bilinmeyen yüksek basınçlı bir radyal fan test edilmiş ve deneysel fan performans eğrileri elde edilmiştir. Daha sonra, hesaplamalı akışkanlar dinamiği (HAD) yöntemleri kullanılarak performans parametreleri hesaplanmıştır. Sayısal ve deneysel sonuçlar arasındaki farklar kabul edilebilir sınırlar içinde elde edilmiş ve elde edilen performans eğrilerine göre fanın optimum çalışma aralığı belirlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan teorik ve deneysel yaklaşımların örtüşmesi, ileride yapılacak çalışmalarda, benzer fanların ilk tasarım veya mevcut benzer fanların kısmi gelişimi için test edilmiş bir örnek olarak kullanılabilceğini ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Fan performansı, Yüksek basınçlı radyal fan, ANSYS Fluent, ANSI/AMCA-210

Experimental and Numerical Investigation of High-Pressure Centrifugal Fan Performance

ABSTRACT: Centrifugal fans with the volute body; marble, wood, cement, textile, etc. It is used in the transport of various powders in industries. In order for the fans to be used in these applications to work efficiently, the fan performance must be well known. In this study, a high-pressure radial fan whose performance curves are unknown was tested in a wind tunnel designed according to ANSI/AMCA-210 standard and experimental fan performance curves were obtained. Then, performance parameters were calculated using computational fluid dynamics (CFD) methods. Differences between numerical and experimental results were obtained within acceptable limits and the optimum operating range of the fan was determined according to the performance curves obtained. The overlap of the theoretical and experimental approaches used in this study revealed that similar fans can be used as a tested example for the initial design or partial development of existing similar fans in future studies.

Keywords: Fan performance, High pressure radial fan, ANSYS Fluent, ANSI/AMCA-210

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Birçok mühendislik uygulamasında kompleks geometriler üzerinde incelenen akışlar, üç boyutlu ve zamana göre değişen, türbülanslı karakterde olmaktadır. Yüksek başarı sunan hesaplamalı akışkanlar dinamiği (HAD) yöntemi, gerçeğe yakınsayan akış simülasyonlarını elde etmek mümkün olmaktadır. HAD yöntemi; prototip tasarımı, imalat modifikasyonları ve çoklu tasarım denemeleri gibi maliyetli süreçlerin etkisinin asgariye indirilmesini sağlayan önemli bir araçtır. Fanların içerisindeki akışın modellenmesindeki en büyük zorluklardan birisi akış rejiminin türbülanslı olmasıdır. Günümüzde

türbülanslı akışlar, birkaç farklı yaklaşım kullanılarak hesaplanabilmektedir. Türbülans yaklaşımına göre çözüm ağı yapısı, yoğunluk gereksinimleri ve duvar yüzeyine yakın sınır tabakaların y^+ değerlerinin bulunması gereken aralık değerleri değişiklik göstermektedir. Türbülans yaklaşımlarının başarısı uygulandıkları akış rejiminin türbülans yapısına bağlı olarak önemli farklılıklar göstermektedir. HAD ile problemleri çözmek genellikle beş ana başlık altında gerçekleşir, bunlar: geometrik modelleme, çözüm ağı yapısı oluşturma, fiziksel model kurma, çözüm ve hesaplanan verilerin işlenmesidir. Geometrik model etrafında akış hacimleri meydana getirildikten ve çözüm ağı yapısının oluşturulmasından sonra, analiz için gerekli olan son aşama çözücü ayarlarının ve sınır koşullarının belirlenmesidir. Bunların doğru şekilde belirlenmesi analiz sırasında sonuçların hızlı yakınsanmasını ve çözüm süresinin kısılmasını sağlayacaktır. Modelin çözümlenme ağı oluşturulduktan sonra dikkat edilmesi gereken ana unsurlardan biri eleman kalitesidir. Çözümleme ağını oluşturan elemanların kalitesinin değerlendirilmesi için bazı kriterler bulunmaktadır. Çözüm ağı yapısının bu kalite kriterlerine uygun olması çözüm sonuçlarının doğru bir şekilde elde edilmesini ve değerlendirilebilir olmasını mümkün kılmaktadır (Dolay, 2000), (Vakkasoğlu ve diğ., 2020)

Çeşitli tipte fanların tasarımı ve geliştirilmesi amacıyla teorik ve deneysel yaklaşımların kullanıldığı oldukça fazla çalışma bulunmaktadır, bu çalışmalardan seçilmiş literatür özetleri aşağıda sunulmuştur.

(Kim ve Seo, 2004), öne eğik kanatlı bir radyal fanın şeklini optimize etmek için üç boyutlu Navier-Stokes analizini kullanan tepki yüzey yöntemini açıklamışlardır. Sayısal analiz için, standart $k-\epsilon$ türbülans modeline sahip Navier-Stokes denklemleri, sonlu hacim yaklaşımları ile açıklanmıştır. Optimizasyonun ana sonucu olarak, verimlilik başarıyla artırılmıştır. Yapılan optimizasyon işlemi bu tür fanların tasarımında hesaplama sürelerini kısalttığı tespit edilmiştir. (Kasap, 2009), bir Tesla fanı içerisindeki akış modellemiş ve fan performans karakteristiklerini elde etmiştir. Modelin doğrulanmasında da daha önceden test edilen bir fanın performans değerleri kullanılmıştır. Yapılan sayısal çözümler ve model ile deneysel çalışmalar sonucu elde edilen değerler arasında iyi bir uyumun olduğu tespit edilmiştir. (Huang ve Hsieh ,2009)], geriye eğik kanatlı radyal bir fanı sayısal olarak modellemiş ve deneysel çalışmalar sonucu elde ettikleri verilerle karşılaştırmışlardır. Simülasyon sonuçları ile deneysel veriler karşılaştırılırken, belirlenen her bir akış hızında statik basınç eğri sapmasının %4,8 ve verimlilik eğrisi sapmasının %15,1 olduğu tespit edilmiştir. Simülasyon verilerinin geçerli olduğu kanıtlandıktan sonra, kanat bıçak açısı (Fan kanadının dönme eksenine dik olan bir düzlem ile arasındaki açı) ve sayısının, kanat uzunluğunun ve kaydırma çizgisinin etkileri tartışılmıştır. Bu simülasyonlara dayanarak birkaç parametre değişikliği önerilmiştir. En iyi duruma getirilmiş tasarım, statik basınçta %7,9 ve verimlilikte ise %1,5 oranında iyileştirme sağlanmıştır. (Çerçil, 2010), radyal fanların tasarım ve geliştirme sürecinin hızlı ve güvenilir bir biçimde yapılabilmesi için tasarım teorilerinin araştırmış ve elde ettiği bilgiler ışığında yazılmış olan bir program tarafından, radyal vantilatörlere ait tasarım değerlerinin hesaplanması ve iki boyutlu teknik resimlerinin elde edilmesi üzerine çalışmalar yapmıştır. Yapılan çalışma kapsamında oluşturulan bilgisayar programı sayesinde, radyal vantilatörlerin tasarımları çok daha hızlı hale getirilerek, tasarım süreçleri geliştirilmiş ve hesaplamalar sırasında insan faktöründen kaynaklanan hatalar en aza indirilerek daha hassas sonuçların elde edilmesini sağlanmıştır. (Öztürk, 2010), deneysel ve sayısal yöntemler kullanarak bir fanın karakteristik eğrilerini belirlemiş ve kullandığı yöntemlerde elde ettiği verileri karşılaştırmıştır. Çalışma sonucunda deneysel ve sayısal olarak tutarlı veriler elde etmiştir. (Corsini ve diğ., 2013), fan gövdesi içindeki kritik bölgeleri vurgulamak ve fanın çalışma ömrünün artırılması için olası değişiklikler önermek amacıyla, proses endüstrisi uygulamaları için tasarlanmış büyük bir radyal fanın akış alanının simülasyonunu yapmışlardır. Sıkıştırılamaz akış için Reynolds Ortalama Navier-Stokes denklemlerini, fanın aerodinamik davranışını araştırmak amacıyla standart girdap viskozite $k-\epsilon$ modeli kullanılmıştır. Yüksek basınçlı radyal fanları araştırmak için doğru bir sayısal metodoloji tanımlamaya çalışmışlar ve çarpık giriş koşulları altında detaylı bir analiz sunmuşlardır. (Patel ve Patel, 2013), radyal fan kanadı üzerinden geçen akışı; hesaplamalı akışkan dinamiği (HAD) yaklaşımı ile simüle ederek analiz sonuçlarını deneysel olarak doğrulamışlardır. Radyal kanattaki akışın Navier-Stokes denklemleri ile benzetimi yapılarak performans eğrileri elde edilmiştir. Çalışma sonucunda, radyal fanın performansı artırılmıştır. (Darvish, 2015), fanların performans ve gürültü emisyonları üzerine

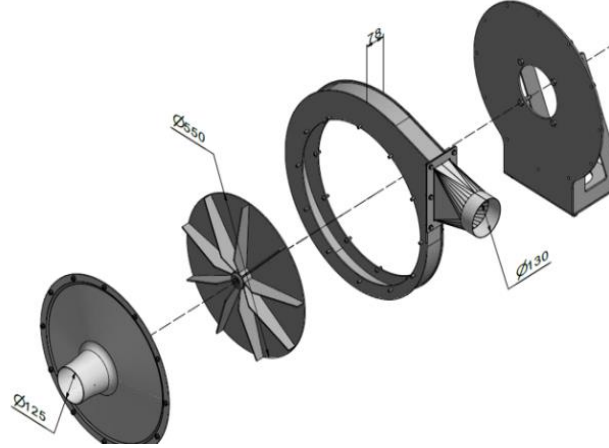
deneysel ve sayısal çalışmalar yapmıştır. Çalışmada RANS (Reynolds Averaged Navier Stokes), LES (Large Eddy Simulation) ve DES (Detached Eddy Simulation) türbülans tipleri modellenerek karşılaştırılmıştır. Kanat sayısının fan performansına etkisinin incelenmesiyle, kanat sayısındaki düşüş basınç artışını ve verimi kötüleştirilmiş, kanat sayısındaki artış ise fanın aerodinamik performansını artırmış ve bu artış yüksek debilerde daha çok görülmüştür. Kanat çıkış açısının artırılması kanat sayısındaki artış, basınç artışını ve torku arttırdığı neden olduğu sonucuna varılmıştır. Düşük ve orta debilerde kanat çıkış açısının artması statik verime çok fazla etki etmez iken, yüksek debilerde statik verimi önemli ölçüde arttırmıştır. Kanat çıkış açısının artmasıyla birlikte kanatlar arasındaki ayrışma bölgesinin küçüldüğü gösterilmiştir. (Thangarasu ve Sureshkannan, 2015), endüstriyel radyal fanların performansını optimize etmek amacıyla radyal üfleyicileri aynı tasarım parametreleriyle tasarlamış ve deneysel olarak incelemişlerdir. Radyal fanın performansının esasen pervane kanatlarının tasarım parametrelerine bağlı olduğunu ve geriye eğik kanatların veriminin diğer tipteki kanatlardan daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Fanın verimi ve hava gücünün yük ile ters orantılı değiştiği tespit etmişlerdir. Öne eğik kanatlar, düşük yüklerde düşük verimlilik özellikleri gösterdiğini saptamışlardır. Orta yüklerde geriye eğik kanatların, imalat kolaylığı ve daha yüksek verim nedeniyle kullanılacak en verimli kanat tipi olduğu tespit edilmiştir. (Güney, 2016), radyal bir fanın HAD analizini yapmış ve salyangoz parametrelerini belirleyerek debi ve basınç katsayılarının değişimini incelemiştir. Deneysel olarak elde ettiği hız alanı da HAD ile elde edilen hız alanıyla benzer çıkmıştır. (Wen ve diğ., 2016), öne eğik kanatlı radyal fanların çark salyangoz etkileşiminin performansı önemli ölçüde etkilediği düşünerek yaptıkları çalışmada, salyangoz tasarımı için geliştirdikleri yöntemleri kıyaslamışlardır. Klasik yöntemin kesit alanında ani değişikliğe ve bu nedenle kayıplara neden olduğu, geliştirilen salyangoz tasarım yöntemleriyle bunun etkisinin azaltılıp daha iyi performans sağlayabileceğini göstermişlerdir. (Dinç, 2016), rezonans şartlarının fanların çalışma ömrüne doğrudan etki etmesinden yola çıkarak, fan kanadı tasarım parametrelerinin kritik hızlara olan etkisini irdelemiştir. Çalışma sonucunda, fan tasarımında kritik hızlar açısından en ilişkili parametrelerin öncelikle kanat sayısı, sonra sırası ile kanat giriş uzunluğu ve kanat yarıçapı olduğunu ortaya koymuştur. Kanat genişliğinin ve kanat giriş açısının titreşimini etkileyen parametrelerden olmadığını tespit etmiştir. (Jayapragasan ve Reddy, 2017), radyal bir fanı optimize etmek amacıyla deneysel ve sayısal olarak incelemişlerdir. Optimizasyon için fan dış çapı, kanat sayısı ve fan kanadı açısı seçilen parametrelerdir. Taguchi'nin ortogonal dizi yöntemini kullanarak, optimum vaka sayısını belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, analitik sonuçlar deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Optimum kombinasyonların 190 mm dış çap için, 80° kanat açısı ve 8 kanat sayısı olduğunu tespit edilmiştir. Mutlu, Ö., (2018) literatürden aldığı deneysel verileri Ansys Fluent ve Ansys CFX yazılımları yardımıyla doğrulama çalışmaları yaparak, öne eğik kanatlı radyal fan tasarımındaki etkin parametreleri belirleyip, bir tasarım yöntemi önermiştir. Çalışmada beş farklı tasarım yöntemi kullanılarak karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak Peng tarafından önerilen teorik tasarımların öne eğik kanatlı radyal fan tasarımı için pek uygun olmadığı görülmüştür. Geriye dönük kanatlı radyal fanlarda kullanılan yöntemin ise çeşitli parametreler düzeltilmeden ileriye dönük kanatlılar için kullanılmasının sakıncalı olduğu sonucuna varılmıştır. Kanat giriş açısının değiştirilmesi fan performansında önemli bir etki yapmadığı saptanmıştır. Ayrıca fan tasarımı yapılırken kanat genişliğinin çok önemli bir parametre olmasına rağmen beklendiği gibi yüksek performansın sağlanması için tek başına yeterli olmadığı görülmüştür.

Sunulan çalışmada, firmanın ürün yelpazesinde bulunan yüksek basınçlı ve düz kanatlı radyal fanın, ANSI/AMCA210 standardına göre tasarlanmış bir rüzgâr tüneline performans testleri yapılmıştır. Hesaplamalı akışkanlar dinamiği (HAD) yönteminden faydalanılarak, fan performans eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen teorik ve deneysel sonuçlar karşılaştırılarak, test düzeneğinin ve kullanılan HAD yönteminin karşılıklı doğrulaması yapılmıştır. Teorik ve deneysel yaklaşımlarla elde edilen sonuçlar tasarım süreçlerindeki tekrarlayan süreçleri azaltmıştır.

MATERYAL ve METOT (MATERIAL and METHOD)

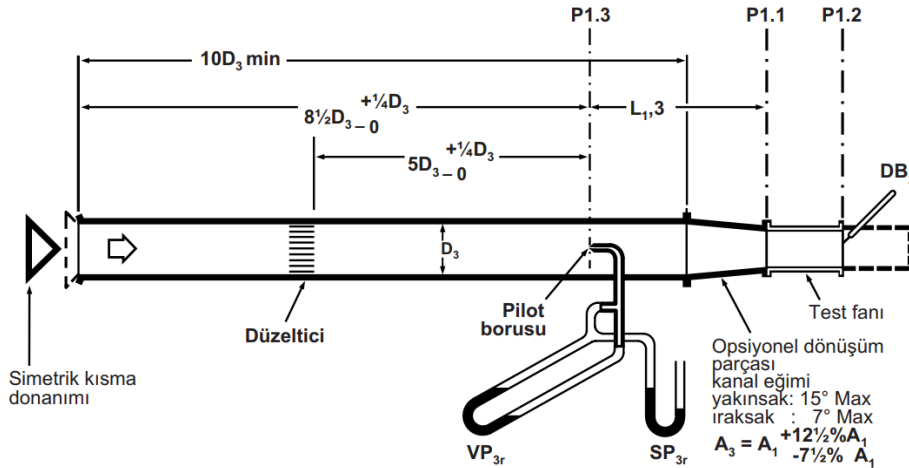
Santrifüj Fan ve Rüzgar Tüneli (Centrifugal Fan and Wind Tunnel)

Teorik ve deneysel analizlerde kullanılan fan, salyangoz gövdeli düz kanatlı radyal yapıya sahip bir endüstriyel fandır (4 kW, 3000 dev/dak). Bu fana ait temel yapı ve ana ölçüler Şekil 1'de verilmiştir. Referans fanın kanat sayısı 9, emiş ve atış ağız çapları sırasıyla 125 ve 130 mm, rotor çapı 550 mm ve salyangoz eni 78 mm'dir.



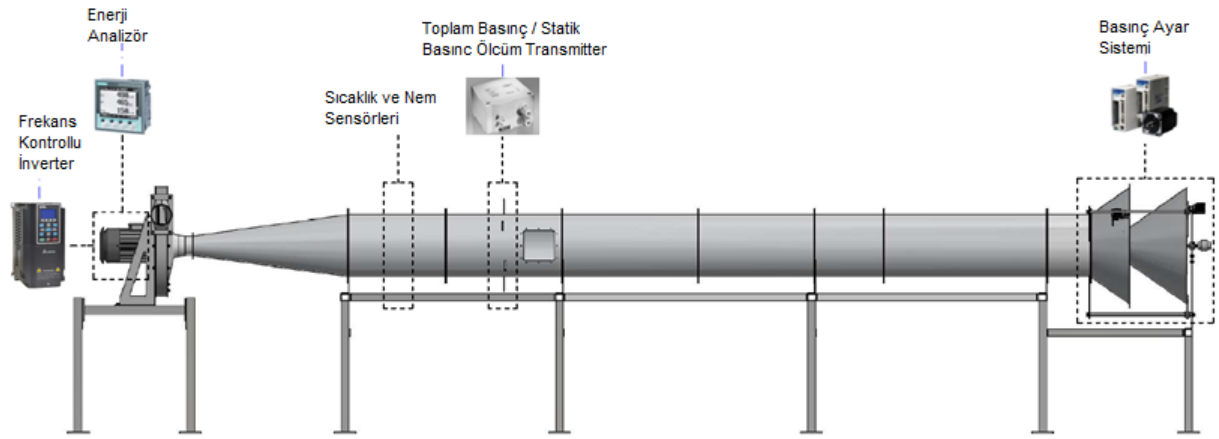
Şekil 1. Prototip santrifüj fan
Figure 1. Prototype centrifugal fan

Rüzgar tüneli ANSI/AMCA-210 standardı referans alınarak tasarlanmıştır [ANSI/AMCA 210, 1999]. Türbülansın daha az olacağı ve ölçümlerin yapıldığı bölgede daha kararlı bir akış olacağı varsayımı ile, referans fanın montajı, kanal girişli ve serbest çıkışlı olarak yapılmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. ANSI/AMCA-210 Standardı düzeneğin şematik görünümü
Figure 2. ANSI/AMCA-210 Standard Schematic view of the wind tunnel

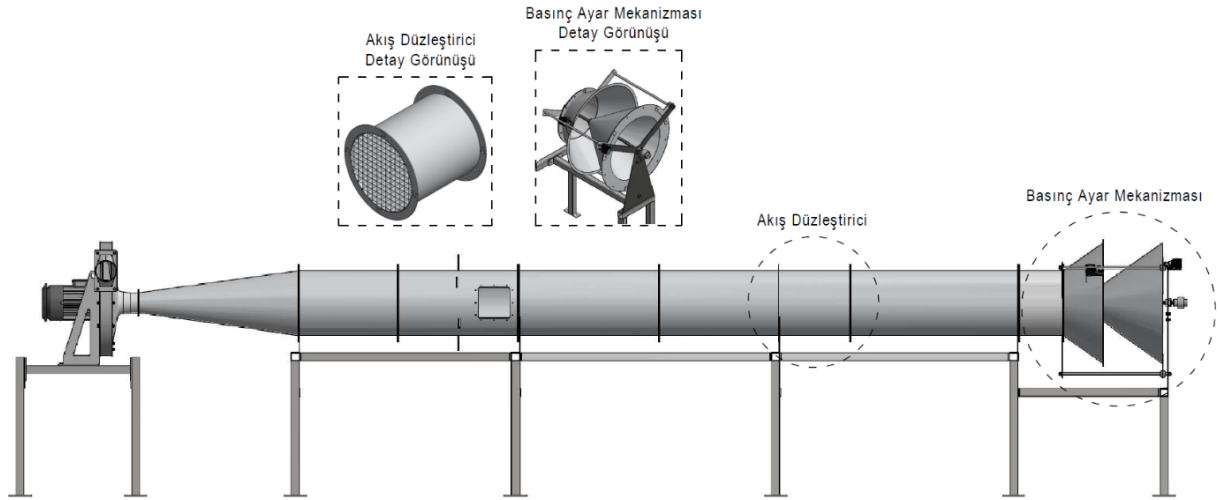
Debi ölçümü için, fanın düşük hava debisine sahip olması nedeniyle pitot tüpü tercih edilmiştir. Fan motoru devir ayarı için inverter, fan güç tüketimini ölçmek enerji analizörü, hava sıcaklığı, bağıl nem ve toplam basınç/statik basınç ölçümleri için transmitter ve sensörler kullanılmıştır (Şekil 3).



Şekil 3. Rüzgar tüneli kontrol ve ölçme sistemleri

Figure 3. Wind tunnel control and measurement systems

Test düzeneğinin çıkış kısmına yerleştirilen fan, rüzgar tünelinden emdiği havayı atmosfere atmaktadır. Basıncı ayarlama sistemi yardımıyla, rüzgar tüneli hava giriş kesiti değiştirilerek, rüzgar tüneli içerisine yönlendirilen havanın basıncı ayarlanmaktadır. Basıncı ayarlama sisteminden sonra hava, kanal içerisindeki akış düzleştiriciden geçerek, pitot tüpü ile hız ölçümünün yapıldığı kısma ulaşmaktadır. Pitot tüpü çıkışında bulunan kanal redüksiyonu ile havanın fanın emiş ağzına homojen bir şekilde yönlendirilmesi sağlanmış ve kanal redüksiyonundan sonra test fanı konumlandırılmıştır (Şekil 4).



Şekil 4. Rüzgar tüneli hava akış kontrol sistemleri

Figure 4. Wind tunnel air flow control systems

ANSI/AMCA-210 direktiflerine göre tasarlanan-imal edilen ve çalışmada kullanılan rüzgar tüneli Şekil 4'de verilmiştir. Test çalışmalarında fan 2910 dev/dak sabit dönme hızında çalıştırılmıştır. Fanın hava debisine bağlı olan, minimum-maksimum çalışma basıncı aralıklarında; statik basıncı, fan toplam verimi ve fan gücü verileri elde edilmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. Çalışmada kullanılan rüzgâr tüneli

Figure 5. The wind tunnel used in the study

Deneysel Sonuçların Belirsizlik Analizi (Uncertainty Analysis of Experimental Results)

Bu yöntem sayesinde en çok hataya neden olan değişken kolay bir şekilde tespit edilir. Sistemde ölçülen büyüklük R , ve bu büyüklüğe etki eden n adet bağımsız değişkenler ise x_1, x_2, \dots, x_n olsun. Bu durumda ölçülen büyüklük matematiksel olarak aşağıdaki eşitlikteki gibi ifade edilebilir.

$$R = R(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1)$$

Her bir bağımsız değişkene göre hata oranı w (w_1, w_2, \dots, w_n) ise R büyüklüğünün hata oranı w_R aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir.

$$w_R = \left[\left(\frac{\partial R}{\partial x_1} w_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial x_2} w_2 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial x_n} w_n \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

Statik basınç ve hava debisi ilişkisinin deneysel ve sayısal sonuçlarının elde edildiği çalışmada, rüzgâr tünelinde fan 2910 dev/dak dönüş hızına ulaştığına 29 Pa statik basınçta maksimum 3083 m³/h hava debisi sağlamıştır. Bu noktadaki ölçülen parametrelere ilişkin belirsizlik analizi hesaplamaları eş. 3-12 de verilmiştir.

Çizelge 1. Ölçülen parametreler ve hata miktarları

Table 1. Measured parameters and error amounts

v	Fan emme hızı	= 6,986 m/s ±0,35 m/s
A	Emme hattı kesit alanı	= 0,1232 m ² ±0,0012 m ²
P_T	Fan toplam basıncı	= 308,57 mmSS ±5,6482 mmSS
P_{el}	Enerji tüketimi	= 5,79 kW ±0,029 kW

Hacimsel hava debisi denklem 3 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$Q = v \cdot A \quad (3)$$

Toplam fan verimi denklem 4 kullanılarak hesaplanmaktadır. Bu eşitlikte hacimsel hava debisi yerine denklem 3 yazılarak denklem 5 elde edilir.

$$\eta_T = \frac{Q \cdot P_T}{P_{el} \cdot \eta_m} \quad (4)$$

$$\eta_T = \frac{v \cdot A \cdot P_T}{P_{el} \cdot \eta_m} = \%51,62 \quad (5)$$

Denklem 2 toplam fan veriminin belirsizlik miktarını hesaplamak için düzenlenirse denklem 6 elde edilir. Sistemde ölçülen parametreler ve hata oranları çizelge 1. de verilmiş olup, eş. 7-10 da bilinmeyenler hesaplanmıştır.

$$w_{\eta_T} = \left[\left(\frac{\partial \eta_T}{\partial v} w_v \right)^2 + \left(\frac{\partial \eta_T}{\partial A} w_A \right)^2 + \left(\frac{\partial \eta_T}{\partial P_T} w_{P_T} \right)^2 + \left(\frac{\partial \eta_T}{\partial P_{el}} w_{P_{el}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$\frac{\partial \eta_T}{\partial v} = \frac{A \cdot P_T}{P_{el} \cdot \eta_m} = 0,0956 \quad (7)$$

$$\frac{\partial \eta_T}{\partial A} = \frac{v \cdot P_T}{P_{el} \cdot \eta_m} = 5,4 \quad (8)$$

$$\frac{\partial \eta_T}{\partial P_T} = \frac{v \cdot A}{P_{el} \cdot \eta_m} = 0,1673 \quad (9)$$

$$\frac{\partial \eta_T}{\partial P_{el}} = -\frac{v \cdot A \cdot P_T}{\eta_m} = -3,8522 \quad (10)$$

$$w_{\eta_T} = [(0,0956 \cdot 0,35)^2 + (5,4 \cdot 0,0012)^2 + (0,1673 \cdot 5,6482)^2 + (-3,8522 \cdot 0,029)^2]^{1/2} \quad (11)$$

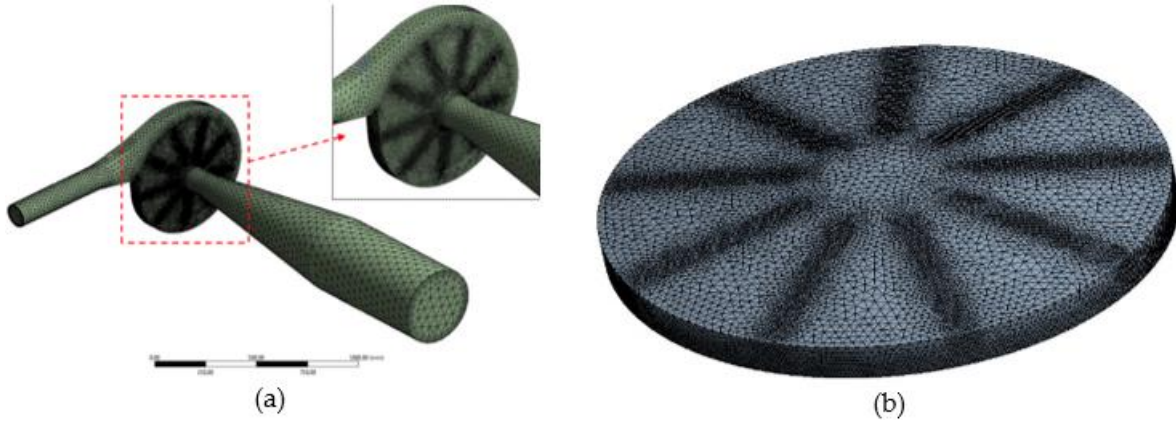
$$w_{\eta_T} = \pm 0,95 = \pm \%1,84 \quad (12)$$

Belirsizlik analizinin yapıldığı noktada toplam fan veriminin belirsizlik miktarı $\pm \%1,84$ hesaplanmış olup, kabul edilebilir bir değer olduğu için çalışmalar bu doğrultuda yürütülmüştür.

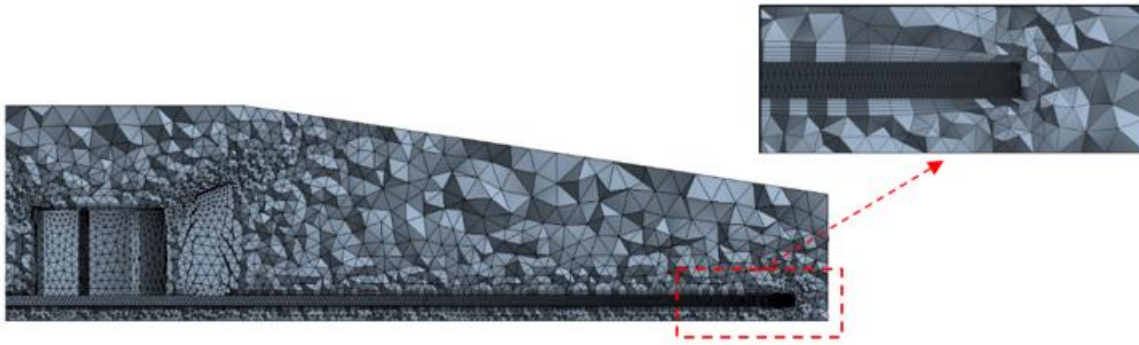
Geometrik Model ve HAD Analiz Süreçleri (Geometric Model CFD Analysis Processes)

Çalışmada HAD yöntemlerini uygulayabilmek için ANSYS 2019 R2 Fluent yazılımı kullanılmıştır. Geometrik modelin tasarlanması üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, fanın çalışma aralığı boyunca elde edilecek deneysel ve sayısal performans eğrilerini kıyaslamak amacıyla, fanın hava tüneline çalışma durumunun benzetiminin yapılacağı HAD model geometrisi oluşturulmuştur. İkinci aşamada, genel mesh kalitesini iyileştirmeye yardımcı olmak için, akışa etkisi olmadığı öngörülen kısmi geometrik basitleştirmeler yapılmıştır. Son aşamada ise kanatların bulunduğu bölgede dönen hava hacmi ve bu hacim dışarısında kalan boş hava hacmi oluşturulmuştur. Dönen hava hacmi içerisinde yer alan kanat geometrisi dönen hava hacminden çıkarılarak, dönen hava hacmi içerisinde sanki kanatlar varmış gibi boşluk hacmi oluşturulmuştur. Fan ve dönen hava hacmi için dörtyüzlü yapıda bir çözüm ağı yapısı oluşturulmuştur (Şekil 5a, 5b).

Çözüm ağı yapısını (mesh) oluşturan eleman boyutlarının bölgesel olarak belirlenmesi, iyi bir çözümleme için oldukça önemlidir. Bu amaçla, ilk olarak, kanat yüzeyi çevresinde ve dönen hava hacmindeki eleman boyutları, varlık geometrilerinin kenar uzunluklarına göre tanımlanmıştır. Kanat yüzeyi çevresinde face-sizing yöntemi ile yüzey üzerindeki en küçük kenar dikkate alınarak, 4 mm eleman boyutu (element size) sınırlaması yapılmıştır. Body-sizing yöntemi ile dönen hava hacmi içerisinde yer alan kanat hacmi dikkate alınarak 20 mm eleman boyutu (element size) sınırlaması yapılmıştır. Yapılan bu sınırlamaların program tarafından göz önünde bulundurulması için mesh davranışı (mesh behaviour) soft seçilmiştir. Modelde yer alan duvar yüzeyleri üzerinden geçen havanın akış davranışlarının doğru bir şekilde incelenebilmesi için kanat ve kanal duvar yüzeylerinde 5 katmandan oluşacak şekilde sınır tabaka ağı yapısı hesaplanarak oluşturulmuştur (Şekil 6).



Şekil 5. Ağ yapısı
Figure 5. Mesh structure



Şekil 6. Sınır tabaka yapısı ve detayları
Figure 6. Boundary layer structure and details

Rüzgar tüneli geometrisi oluşturulurken, havanın laminar akıma sahip olduğu bölge dikkate alınmıştır. Akış düzleştiriciden 2 metre sonra havanın düzgün akım çizgileriyle hareket ettiği kabul edilmiştir (Ashrae, 2012). Bu mesafede pitot tüpü ile yapılan hız ölçümlerinde, laminar akış yapısının uygunluğu deneysel olarak doğrulanmıştır. Fanın HAD modelinin ağdan bağımsızlık çalışması çizelge 2’de, çözüm ağı yapısı detayları ise çizelge 3’te sunulmuştur. Bilgisayar kapasitesi göz önünde bulundurularak çözümlerinde 5,14 milyon eleman sayısı kullanılmıştır.

Çizelge 2. Ağ Bağımsızlığı

Table 2. Independence of mesh

Eleman Sayısı	Çarpıklık	Hacimsel Hava Debisi (m ³ /h)		Hata Oranı (%)
		Sayısal Sonuçlar	Deneysel Sonuçlar	
3,98 milyon	0,8248	2.870	3.083	6,91
4,53 milyon	0,8255	2.905		5,77
5,14 milyon	0,8214	2.939		4,67
6,18 milyon	0,8197	2.940		4,64
7,27 milyon	0,8156	2.939		4,67

Çizelge 3. Çözüm ağı yapısı detayları

Table 3. Details of mesh

Ağ Sayısı	Eleman Sayısı	Çarpıklık _{maks.}	Çarpıklık _{ort.}	Ortogonal Kalite _{min.}	Ortogonal Kalite _{ort.}
1.53 milyon	5.14 milyon	0,82	0,244	0,18	0,754

ANSYS Fluent yazılımında, basınç tabanlı (pressure-based) ve yoğunluk tabanlı (density-based) olmak üzere iki farklı çözücü yaklaşımı bulunmaktadır. Çözücü yaklaşımının belirlenmesindeki temel faktör akış hızlarıdır. Basınç tabanlı yaklaşım düşük hızlı akışlar için kullanılırken, yoğunluk tabanlı yaklaşım çoğunlukla yüksek hızlı sıkıştırılabilir akışlar için kullanılmaktadır. Akışkanın sıkıştırılabilirlik özelliğini temsil eden Mach sayısı 0.3'ten büyükse, sıkıştırılabilirlik dikkate alınarak çözümler gerçekleştirilir. Çalışma kapsamında, fanın tüm çalışma aralığı boyunca yapılan HAD analizlerinde havanın Mach sayısı 0.3'ten büyüktür. Bu nedenle havanın sıkıştırılabilir olduğu kabul edilerek, yoğunluk tabanlı (density-based) çözücü yaklaşımı kullanılmıştır.

Fanların içerisindeki akışın modellenmesindeki en büyük zorluklardan birisi akış rejiminin türbülanslı olmasıdır. Türbülans yaklaşımına göre çözüm ağı yapısı yoğunluk gereksinimleri ve duvar yüzeyine yakın sınır tabakaların y^+ değerlerinin bulunması gereken aralık değerleri değişiklik göstermektedir. Türbülans yaklaşımlarının başarısı uygulandıkları akış rejiminin türbülans yapısına bağlı olarak önemli farklılıklar göstermektedir. Bu kapsamda birçok akademik çalışma incelenmiş ve bu tür HAD çözümleri için realizable $k-\varepsilon$ türbülans modelinin daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Bu sebeple yapılan çalışmada realizable $k-\varepsilon$ türbülans modeli kullanılmıştır (Corsini, A., vd diğ. 2013, Kim, K. Y., vd diğ., 2004, Güngör, Ö. S., 2010, Wen, X., vd diğ., 2016, Shah K. H., vd diğ., 2003). Sayısal analizde kullanılan süreklilik, Navier Stokes ve Realizable $k-\varepsilon$ modeli transport denklemleri Eş.13-17'de verilmiştir (ANSYS FLUENT, 2021).

Fanın fiziksel modeli oluşturulurken, giriş ve çıkış basınçları için sınır şartları kullanılmıştır. Deneysel sistem temel alınarak, girişteki minimum çalışma basıncı değerinden başlayarak, maksimum değere doğru artacak şekilde fanın gerçekteki çalışma durumunun benzetimi yapılmıştır. Çözümleme için basınç-hız temelli (coupled) çözücü algoritması kullanılmıştır. Bu algoritma süreklilik, momentum ve enerji denklemlerinin aynı anda çözülebilmeye olanak tanımaktadır. Bu sayede sonuçlara daha hızlı yakınsama sağlanmaktadır. Atanan sınır şartlarına göre çözümleme sonuçlarında yakınsama elde edilinceye kadar hesaplamalar sürdürülmüştür. Çözümleme hızının artırılması amacıyla uzunluk ölçekli yöntem (length scale method) agresif (aggressive) olarak ayarlanmıştır. Sınır tabaka kalınlığı y^+ değerleri dikkate alınarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değerlere göre duvar fonksiyonu belirlenmiştir. Sınır tabaka duvar yüzeylerine atılmıştır. Mesh yapıları sınır tabaka içerisinde değildir.

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (13)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v}) + (\vec{v} \nabla) \rho \vec{v} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \vec{v} + \frac{\mu}{3} \nabla (\nabla \cdot \vec{v}) + \rho \vec{g} + S \quad (14)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho k u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_M + S_k \quad (15)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \varepsilon u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + \rho C_1 S_\varepsilon - \rho C_2 \frac{\varepsilon^2}{k + \sqrt{v \varepsilon}} + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} C_{3\varepsilon} G_b + S_\varepsilon \quad (16)$$

$$C_1 = \max \left[0.43, \frac{\eta}{\eta + 5} \right], \rightarrow \eta = S \frac{k}{\varepsilon}, \rightarrow S = \sqrt{2 S_{ij} S_{ij}} \quad (17)$$

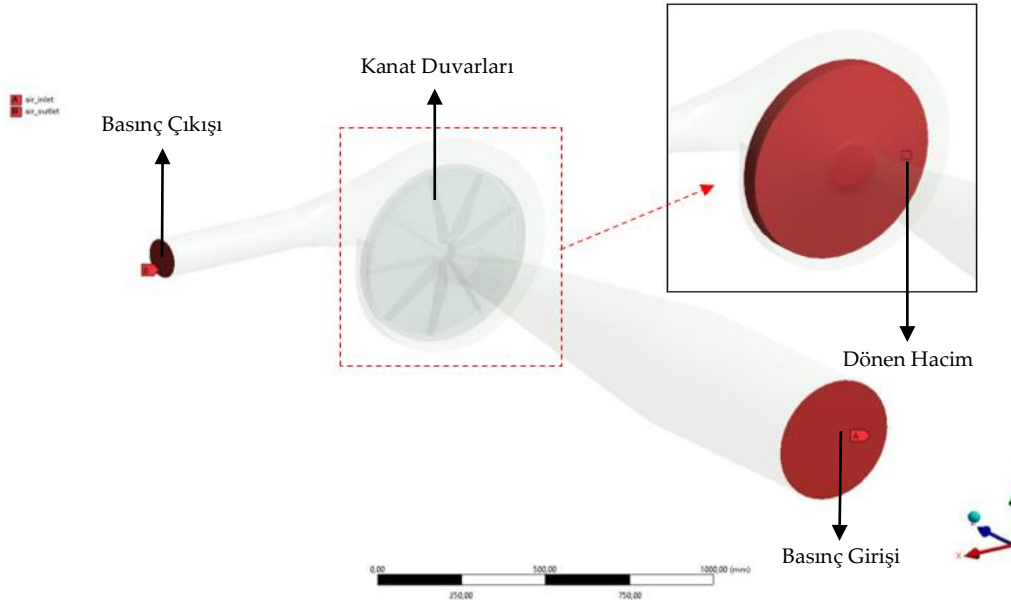
$$(C_{1\varepsilon} = 1.44), (C_2 = 1.9), (\sigma_k = 1.0), (\sigma_\varepsilon = 1.2)$$

P (Pa) : Basınç
 ρ (kg/m³) : Yoğunluk
 \vec{v} (m/s) : Genel hız vektörü
 μ (m²/s) : Dinamik viskozite
 \vec{g} (m/s²) : Yer çekimi ivmesi
 σ_ε : ε için prandtl katsayısı

σ_k : k için prandtl katsayısı
 G_k (kg/m.s³) : Türbülans kinetik enerjisi üretimi
 G_b (kg/m.s³) : Türbülans kinetik enerjisi üretimi
 ε (m²/s³) : Türbülans kinetic enerjisi dağılımı
 C_1, C_2 : Türbülans katsayıları
 η : Etkinlik faktörü

k (J/kg)	: Türbülans kinetik enerjisi	S_{ij} (s^{-1})	: Kronecker delta
u_j (m/s)	: Yatay doğrultudaki hız bileşeni	x_j (m)	: Yataydaki uzunluk
∇	: Diferansiyel operatör	Y_M	: Genleşmenin hız etkisi

Referans fanın fiziksel modelinin kurulmasında aşamasında, basınç giriş ve çıkış sınır şartları kullanılmıştır. Deneysel olarak elde edilen girişteki minimum çalışma basıncı değerinden başlayarak, maksimum değere doğru artıracak şekilde fanın gerçekteki çalışma durumunun benzetimi yapılmıştır. Sayısal model, geometrik modellemede oluşturulan sabit akış hacmi ve dönen hava hacmi olmak üzere iki akış bölgesinden oluşmaktadır. Akış bölgesi durumları tanımlanarak, dönen hacmi için bir dönme hareketine sahip akış bölgesi durumu ve sabit hacmi için ise sabit akış bölgesi durumu tanımlanmıştır. Döner hacim için dönme hareketi hızı 2900 RPM belirlenmiş olup, dönme hareketi yönü sağ el kuralı ile tayin edilmiştir (Şekil 7). Sayısal çalışmalarda, basınç girişi ve basınç çıkışı yüzeylerinden toplam basınç, static basınç ve hacimsel hava debisi, kanat duvarlarından ise kanadın mil merkezinde oluşturduğu dönme momenti verisi alınarak mil gücü hesaplanmıştır. Denklem 5 teki eşitlik kullanılarakta fan verimi elde edilmiştir.



Şekil 7. Sınır şartları ve akış hacmi
Figure 7. Boundary conditions and flow volume

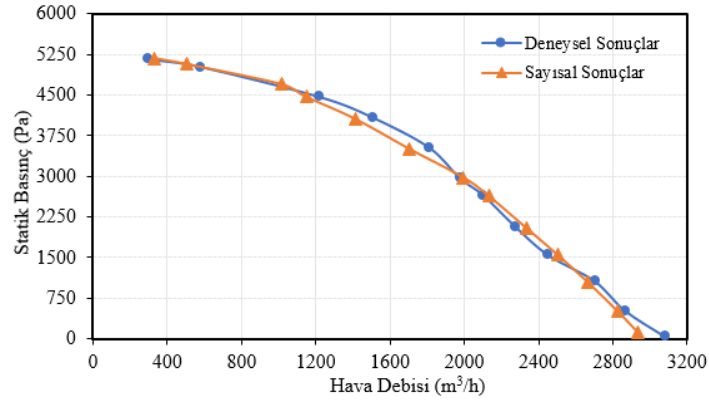
SAYISAL ve DENEYSEL SONUÇLAR (NUMERICAL AND EXPERIMENTAL RESULTS)

Yapılan HAD analizleri ve deneysel çalışmalarda statik basınç, toplam verim ve enerji tüketimi verileri HAD yöntemleri ile, fanın test düzeneğindeki çalışma durumunun benzetimini yapılarak hesaplanmış ve rüzgar tüneline deneysel olarak ölçülmüştür. Basınç 4500 Pa üzerine çıktığında, fan içerisindeki akış yapısında yaşanan ve basıncın artmasına bağlı olarak da giderek büyüyen türbülans yapılarının oluşması nedeniyle kanat üzerine etkileyen moment değerinde artış yaşanmıştır. Bu nedenle, 4500 Pa'dan yüksek çalışma basınçları için, zamana bağlı olmayan çözümleme metodu (steady) yerine zamana bağlı çözümleme metodu (transient) kullanılmıştır.

HAD analizleri ve deneysel çalışmalardan elde edilen sayısal sonuçlara göre çizilen statik basınç, toplam verim ve enerji tüketimi grafikleri şekil 7., şekil 8. ve şekil 9.'da sunulmuştur.

Statik basınç ve hava debisi ilişkisinin deneysel ve sayısal sonuçlarının elde edildiği çalışmada, rüzgar tüneline fan 2910 dev/dak dönüş hızına ulaştığında 39 Pa statik basınçta maksimum 3083 m³/h hava debisi sağlamıştır. Çalışma basıncının yükselmesiyle birlikte ise hava debisi düzgün bir şekilde azalmış ve fan 5163 Pa statik basınçta, minimum 293 m³/h hava debisi sağlamıştır. Deneysel ve sayısal sonuçlar

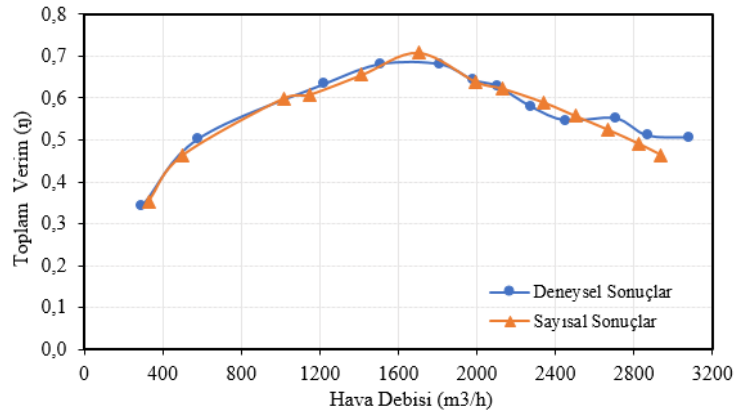
karşılaştırıldığında, statik basınç değerleri arasındaki en büyük fark $1666 \text{ m}^3/\text{hava}$ debisine karşılık gelmiş ve maksimum %5,96 olmuştur (Şekil 8). Basıncın 4500 Pa değerini aştığı çalışma koşullarında, fan içerisinde büyüyen vorteks yapıları nedeniyle kanat üzerindeki moment değerlerinde artış olduğu görülmüştür. Bu nedenle, 4500 Pa 'dan yüksek çalışma basınçları için yapılan çözümlerinde, zamana bağlı olmayan çözümleme metodu yerine zamana bağlı metod kullanılmıştır.



Şekil 8. Hava debisi ve statik basınç ilişkisinin deneysel ve sayısal sonuçları

Figure 8. Experimental and numerical results of airflow and static pressure relationship

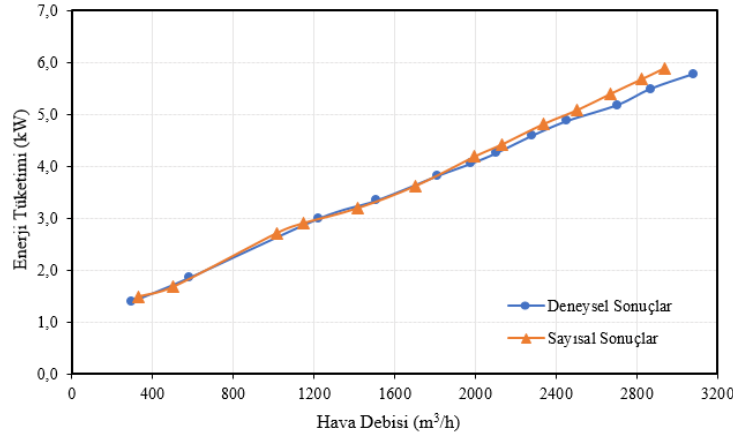
Fan toplam veriminin ve hava debisine göre değişimini veren sayısal ve deneysel sonuçlar Şekil 9'de sunulmuştur. Sunulan eğriler incelendiğinde, $1500\text{-}1800 \text{ m}^3/\text{h}$ aralığında, fan toplam veriminin maksimum % 68 değerine ulaştığı görülmektedir. Bu aralığa karşılık gelen çalışma basınçları $3500\text{-}4100 \text{ Pa}$ 'dır. Hava debisi $2670 \text{ m}^3/\text{h}$ değerine ulaştığında, deneysel ve sayısal değerler arasındaki maksimum fark %6,18 olmuştur.



Şekil 9. Hava debisi ve toplam verim ilişkisinin deneysel ve sayısal sonuçları

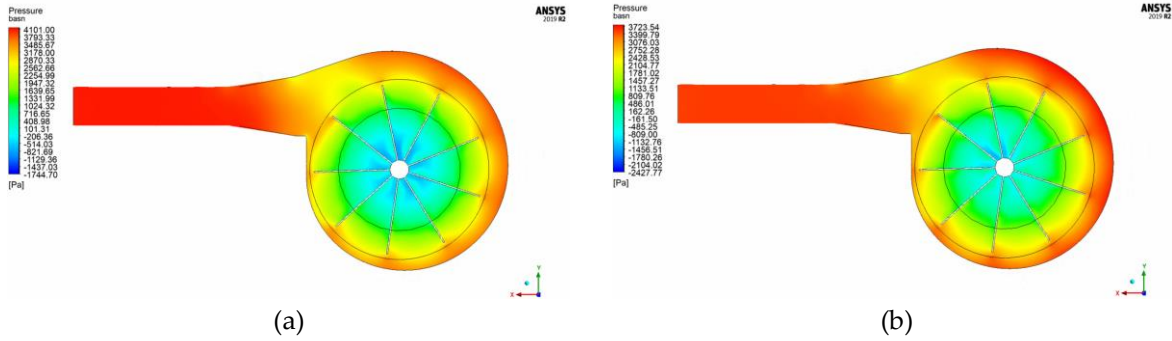
Figure 9. Experimental and numerical results of airflow and total efficiency relationship

Fan enerji tüketimi ve hava debisi arasındaki ilişkiyi ortaya koyan sayısal ve deneysel çalışmaların sonuçları Şekil 10'da sunulmuştur. Sunulan eğrilerden görülebileceği gibi, hava debisinin artmasıyla fanın enerji tüketimi doğrusala yakın bir grafik vermektedir. Hava debisinin $2100 \text{ m}^3/\text{h}$ değerini aşmasıyla birlikte eğriler arasında sapma daha belirgin hale gelmektedir. Eğriler arasındaki maksimum sapma $2702 \text{ m}^3/\text{h}$ debisine karşılık gelmiş %5,1 olmuştur.

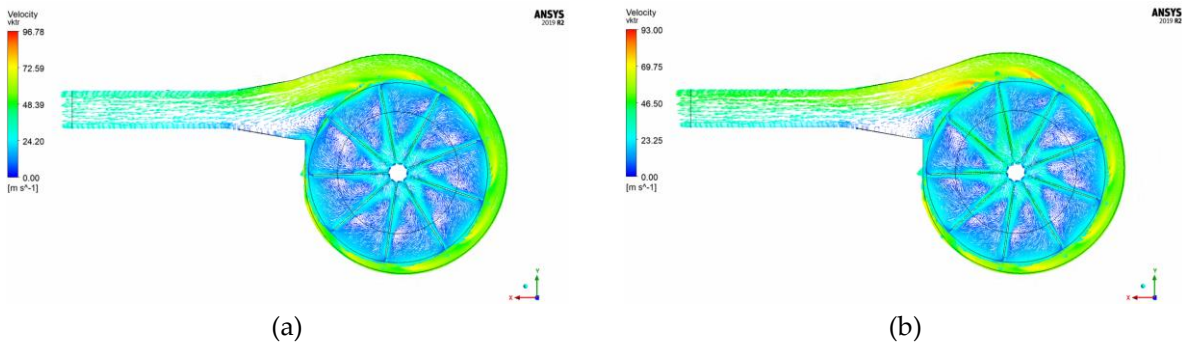


Şekil 10. Hava debisi ve enerji tüketimi ilişkisinin deneysel ve sayısal sonuçları
Figure 10. Experimental and numerical results of the relationship between airflow and energy consumption

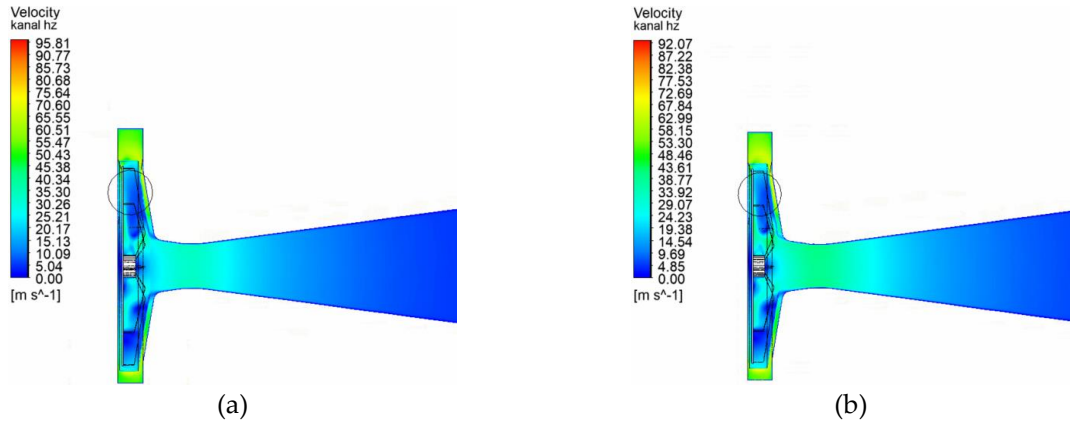
Salyangoz gövdeli fan sistemlerinde gövde içerisindeki basınç ve hız dağılımları, fan performansı üzerinde ciddi etkiye sahiptir. Çalışma sonuçlarını daha açık hale getirebilmek için, çıkış basıncı sınır koşullarına göre rotor merkezi yatay düzlemlerinin basınç dağılımları (Şekil 11a, b), rotor merkezi yatay düzlemlerinin hava akış çizgilerinin dağılımları (Şekil 12a, b) ve rotor merkezi düşey düzlemlerinin hava akış hızlarının dağılımları (Şekil 13a, b) elde edilmiştir. Şekillerde sunulan basınç ve hava akış hızı dağılımları, fan veriminin maksimum olduğu 3510 (a) ve 4060 Pa (b) çıkış basıncı sınır koşullarına göre oluşturulmuş ve basınç ve hız dağılımlarının diğer çalışma koşullarına nispeten daha homojen olduğu tespit edilmiştir. Kanat üzerine etkiyen basınç kuvvetlerinin dengelenmesiyle, fan toplam verimliliği maksimum düzeye çıkmıştır.



Şekil 11. Çıkış basıncı sınır koşullarına göre rotor merkezi yatay düzlemlerinin basınç dağılımları
Figure 11. Pressure distributions of rotor center horizontal planes according to outlet pressure boundary conditions.



Şekil 12. Çıkış basıncı sınır koşullarına göre rotor merkezi yatay düzlemlerinin hava akış çizgilerinin dağılımları
Figure 12. Distribution of airflow lines of rotor center horizontal planes according to outlet pressure boundary conditions



Şekil 13. Çıkış basıncı sınır koşullarına göre rotor merkezi düşey düzlemlerinin hava akış hızlarının dağılımları

Figure 13. Distribution of airflow velocities of wing center vertical planes according to outlet pressure boundary conditions

SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR (RESULTS and DISCUSSIONS)

Oluşturulan çözüm yapısı, seçilen çalışma parametreleri ve Realizable k- ϵ türbülans modeli sonuçları ve deneysel sonuçlar arasında genel olarak kabul edilebilir sınırlarda sapmalar elde edilmiştir. Statik basınç, toplam verim, enerji tüketimi ve hava debisi ilişkisinin deneysel ve sayısal sonuçları arasındaki en büyük sapmalar sırasıyla 1666 m³/hava debisine karşılık maksimum %5.96, 2760 m³/hava debisine karşılık maksimum %6.1, 2100 m³/hava debisine karşılık maksimum %5.96 olmuştur. Böylelikle farklı HAD yöntemlerinin uygulanmasına gerek duyulmadan istenilen sonuçlara ulaşılmıştır. Deneysel çalışmalarla doğrulanan sayısal analizler ile tasarım doğrulamasının hızlı ve düşük maliyetlerle yapılmasını sağlayacak bir HAD modeli elde edilmiştir. Böylelikle çalışmaya konu olan fan ve benzeri fanlar için gövde, rotor ve kanatlarda yapılacak geliştirme ve optimizasyon çalışmalarında maliyet ve zaman kayıplarının önüne geçilecektir. Bu çalışmada kullanılan teorik ve deneysel yaklaşımların örtüşmesi, ileride yapılacak çalışmalarda, benzer fanların ilk tasarım veya mevcut benzer fanların kısmi gelişimi için test edilmiş bir örnek olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Yapılan çalışmada kullanılan metod ve fan-test düzeneği ile spesifik olarak örtüşen bir çalışmaya literatürde rastlanmadığı için, sonuçların mukayesesi mümkün olmamıştır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- ANSI/AMCA 210-99, 1999, Laboratory Methods of Testing Fans for Ratings, American National Standard.
- ANSYS FLUENT 2021/R2, 2021, Theory Guide realizable k- ϵ model function, ss. 54-57.
- Ashrae Handbook, 2012, Heating, Ventilating and Air-Conditioning Systems and Equipment SI Edition, ISBN: 978-1-936504-26-8.
- Corsini, A., Delibra, G., Rispoli F., Sheard A. G., 2013, "Aerodynamic simulation of a high-pressure centrifugal fan for process industries", *Proceedings of ASME Turbo Expo 2013: Turbine Technical Conference and Exposition*, San Antonio, Texas, USA, Cilt 4.
- Çerçil, C., 2010, *Bilgisayar Destekli Merkezkaç Vantilatör Tasarımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Darvish, M., 2015, *Numerical and Experimental Investigations of the Noise and Performance Characteristics of a Radial Fan with Forward-Curved Blades*, Doktora Tezi, Berlin Üniversitesi, Berlin, Almanya.
- Diñç, M., 2016, *Bilgisayar Destekli Frekans Analizi ile Fan Kanatları Tasarım Parametrelerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Dolay, F. H., 2000, *Bilgisayar Destekli Vantilatör Tasarımı ve Analizi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Güney, M., 2016, Radyal Fan Salyangozunun Fan Performansına Etkilerinin HAD Yardımı ile İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 101s.
- Güngör, Ö. S., 2010, *Bir Fanın Tanım Eğrilerinin Deneysel ve Nümerik Yöntem ile Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Huang, C. K., Hsieh M. E., 2009, "Performance analysis and optimized design of backward-curved airfoil centrifugal blowers", *HVAC&R Research*, Cilt 15, Sayı 3, ss. 461–488.
- Jayapragasan, C.N., Janardhan Reddy, K., 2017, "Design optimization and experimental study on the blower for fluffs collection system", *Journal of Engineering Science and Technology*, Cilt 12, Sayı 5, ss. 1318–1336.
- Kasap, A., 2009, *Bir Tesla Fanının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Kim, K. Y., Seo, S. J., 2004, "Shape optimization of forward-curved-blade centrifugal fan with Navier-Stokes analysis", *Journal of Fluid Engineering*, Cilt 126, ss. 735–42.
- Mutlu, Ö., 2018, *İleriye Dönük Kanatlı Radyal Fan tasarım Yöntemlerinin HAD ile İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Patel K. K., Patel P. M., 2013, "Performance improvement of centrifugal fan by using CFD", *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies*, Cilt 2, Sayı 2, ss. 1-4.
- Shah K. H., Vibhakar N. N. and Channiwala S. A., 2003, "Unified design and comparative performance evaluation of forward and backward curved radial tipped centrifugal fan", *Proceedings of the International Conference on Mechanical Engineering 2003 (ICME2003)*, Dhaka, Bangladesh, 26-28 December 2003.
- Thangarasu, V. S., Sureshkannan, G., 2015, "Design and experimental investigation of forward curved backward curved and radial blade impellers of centrifugal blower", *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, Cilt 9, Sayı 1, ss. 71–75.
- Vakkasoğlu, A. V., Kamer, M. S., Kaya A., 2020, "The Effect of different diffusers designed for empty cells in central air handling units on flow and pressure drop", *Science and Technology for the Built Environment*, Cilt 27, Sayı 1, ss. 28-43.
- Wen, X., Mao, Y., Yang, X., Qi D., 2016, "Design method for the volute profile of a squirrel cage fan with space limitation", *Journal of Turbomachinery*, 138 (8).



POLİETİLEN GLİKOL DİMETİLAKRİLAT DOKU İSKELELERİNİN DENTRİTİK GÖZENEKLERİ GENİŞLETİLMİŞ MEZOGÖZENEKLİ SİLİKA NANOPARÇACIKLAR İLE KATKILANDIRILMASI VE *IN VITRO* İNCELEMELERİ

¹Didem ŞEN KARAMAN , ²Ayşenur PAMUKÇU 

¹İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, İzmir, TÜRKİYE

²İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Biyomedikal Teknolojiler Anabilim Dalı, İzmir, TÜRKİYE

¹didem.sen.karaman@ikcu.edu.tr, ²D200203008@ogr.ikc.edu.tr

(Geliş/Received: 24.11.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 16.02.2022)

ÖZ: Bu çalışmada, üç boyutlu (3D) polietilen glükol dimetakrilat (PEGDMA) hidrojel doku iskeleleri hazırlanmış ve hazırlanan doku iskelelerine hücre ekimi doku iskelesi üzerine ve kapsülleme yapılarak iki farklı hücre ekimi metodunu desteklemesi için dentritik mezogözenekli silika nanoparçacık (dMSN) ile katkılandırılması gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemelerle, dMSN'lerin hücre canlılığına yardımcı olmak için yapı iskelelerinin mekanik ve biyolojik aktivitesini düzenleme kapasitesi araştırılmıştır. dMSN'lerin hidrodinamik boyutu, net yüzey yükü ve morfolojisi, sırasıyla dinamik ışık saçılımı, zeta potansiyeli ölçümü ve taramalı elektron mikroskobu görüntülemesi ile karakterize edilmiştir. dMSN'lerin farklı konsantrasyonlarda PEGDMA iskelelerine karıştırılmasından sonra, hidrojel iskelelerinin mekanik ve fiziksel değişiklikleri sıkıştırma testleri ve şişme analizi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Murin fibroblast hücrelerinin kültürü için PEGDMA iskele matrisinde dMSN varlığının etkisi, kolorimetrik canlılık analizi ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar, dMSN katkılandırmasının, 3D PEGDMA iskelelerinin hassas elastik modülleri ve şişme oranları için faydalı olduğunu göstermiştir. Bu bulgular ışığında, dMSN-PEGDMA iskelesi içinde kapsüllenen hücrelerin, değişen dMSN miktarlarına bağlı olarak canlılık oranlarında değişiklik gözlemlenirken, iskelelerin üstüne ekilen hücreler inkübasyon süresi boyunca artan hücre canlılığı sergilemiştir. Birlikte ele alındığında, bu sonuçlar, dMSN'lerin, 3D doku iskelesinin özelliklerini ve biyolojik aktivitesini düzenlemek için hidrojel iskele sistemlerinde biyomolekül taşıyıcıları olarak kullanılabilirliğini ileri sürmektedir.

Anahtar Kelimeler: Mezogözenekli silika, Sol-jel, Doku iskelesi, Polimer

Integration of Dendritic Mesoporous Silica Nanoparticles with Enlarged Pores into Polyethylene Glycol Dimethacrylate Scaffold and *In Vitro* Investigations

ABSTRACT: In this study, three-dimensional (3D) polyethylene glycol dimethacrylate (PEGDMA) hydrogel scaffolds were prepared and doped with dendritic mesoporous silica nanoparticle (dMSN) to support two different cell cultivation methods by cell encapsulation and cell seeding on the prepared scaffolds. During studies, the effect of dMSNs in modulating the mechanical and biological activity of scaffolds was investigated to aid cell viability. Hydrodynamic size, net surface charge, and morphology of dMSN were characterized by dynamic light scattering, zeta potential measurement, and scanning electron microscopy imaging, respectively. After the blending of dMSN into PEGDMA scaffolds at different concentrations, mechanical and physical changes of hydrogel scaffolds were investigated by employing compression tests and swelling analysis. Effect of dMSN presence in PEGDMA scaffold matrix for culture of murine fibroblast cells were evaluated by colorimetric viability analysis. Results demonstrated that the

blending of dMSN is beneficial to fine tuning elastic moduli and swelling ratios of 3D hydrogel scaffolds. These findings are endorsed with the viability assays demonstrating that cells encapsulated within dMSN-PEGDMA showed different degrees of viability in relation to dMSN concentration while cells seeded on top of the scaffolds exhibited increased cell viability over incubation time. Taken together, these results suggested that dMSN could be employed as biomolecule carriers in hydrogel scaffold systems to alter desired properties and to regulate the biological activity.

Keywords: *Mesoporous silica, Sol-gel, Tissue scaffold, Polymer*

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Hidrojeller, doku mühendisliği uygulamalarında besin ve oksijen alışverişini sağlayan üç boyutlu polimerik ağlar olmaları sebebi ile oldukça ilgi duyulan yapılardır. Ayrıca hidrojeller barındırdıkları hücreleri mekanik stres ve sitotoksik ürünler gibi çevresel faktörlerden koruyabilirler. Hidrojel doku iskeleleri, doğal veya sentetik kökenli çok çeşitli polimerler kullanılarak üretilebilir. Sentetik olan hidrojeller arasında biyoinert hidrojel yapı iskeleleri büyük ilgi görmüştür ve serbest radikal fotopolimerizasyon yöntemleriyle çapraz bağlayarak oluşturulabilen polietilen glikol (PEG) ve PEG türevleri (PEG-diakrilat, PEG-metakrilat) yapıları oldukça ilgi duyulan polimerler arasına girmiştir. Polietilen glikol dimetil akrilat (PEGDMA) hidrojellerinin fizikokimyasal özellikleri, ilgili uygulama için polimer derişimi değiştirilerek modüle edilebilir (Mohammadi ve diğ., 2018; Burke ve diğ., 2019). Genel olarak, PEG ve türevleri kullanılarak üretilen hidrojel iskeleleri, istenen aktiviteyi göstermek için biyoaktif ipuçlarına sahip olacak şekilde modifiye edilebilirler (Tan ve diğ., 2017; Invagle ve diğ., 2014). Fakat uygulama açısından değerlendirildiğinde, özellikle çapraz bağlama yapılacak polimerlerin elde edilmesi için karmaşık sentez yöntemlerine ihtiyaç duyulması ve hidrojellerin çapraz bağlama işlemi sırasında yüksek monomer tüketimi ihtiyacının oluşması gibi dezavantajlar bulunmaktadır (Gong ve diğ., 2003). Bu nedenle, özellikle doku mühendisliği alanında, biyomedikal ve biyoteknolojik uygulamalar için daha iyi mekanik ve biyoaktif özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesinde, kolay ve karmaşık olmayan mekanik dayanımı arttırılmış hidrojellere ihtiyaç vardır. Literatürde bu konuda yapılan çalışmalar arasında özellikle nanoparçacıklar ile katkılanarak elde edilmiş sentetik hidrojellerin hem mekanik özelliklerinin ihtiyaca göre ayarlanabilmesi hem de fonksiyonelliğinin arttırılabilmesi açısından bu uygulamanın faydalı bir yaklaşım olduğu ileri sürülmüştür (Noh ve diğ., 2019; Huang ve Chu 2019).

Son dönemde mezogözenekli silika nanoparçacıkların (MSN) doku mühendisliği uygulamalarında öne çıkan avantajları dikkat çekmektedir (Lee ve diğ., 2013; Baumann ve diğ., 2017). Örneğin doku canlanmasında ve hücre farklılaşmalarında ihtiyaç duyulan biyomoleküllerin hücre ekilen ortama taşınması için doku iskeleleri ile birleştirilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmektedir (Darouie ve diğ., 2020; Zhou ve diğ., 2015). Bu uygulamalar için mezogözenekli silika nanoparçacıklarının biyoyumlu olması, biyobozunur olması, geniş yüzey alanına sahip olmaları önemli avantajlar sağlamaktadır (Rosenholm ve diğ., 2016). MSN'lerin mezogözenekli yapısı, çeşitli moleküllerin yüksek miktarlarda yüklenmesini ve sürekli salımını sağlar. Bu uygulamalarda MSN'nin önem taşıyan özelliklerinden gözenek boyutu ve gözenek hacmi sentez kimyasında yapılan değişiklikler ile kolayca manipüle edilebilir (Fuertes ve diğ., 2010; Kao ve Mou 2013; Shen ve diğ., 2014). Ayrıca, MSN'lerin yüzey kimyasının çeşitlendirilebilmesi biyoaktif moleküller ile birleştirme fırsatı sağlar. Özellikle doku mühendisliği ile ilgili son dönemdeki çalışmalarda silikanın kemik ikamesi olarak kullanılabilirliği ve osteokondüktif olduğu belirtilmiştir (Heinemann ve diğ., 2007). Amorf silikanın matrisinde ve yüzeyinde yer alan silanol grupları sayesinde biyolojik olarak aktif kemik benzeri apatit oluşumunu destekleyebileceği ve özellikle kemik dokusu oluşumu için silika bazlı doku iskelelerinin biyoaktivitesinin biyobozunum esnasında açığa çıkan silisik asit sayesinde arttırabileceği düşünülmektedir. Bunun yanı sıra, geleneksel olarak 2-3 nm gözenek boyutuna sahip MSN yapılarının sentetik doku iskelelerinde biyomolekül taşıyıcısı olarak yer alabilmesi için gözenek boyutlarının genişletilecek bir sentez reçetesinin sağlanması önem taşımaktadır (Hu ve diğ., 2020). Çalışmamızda PEGDMA sentetik hidrojel doku iskelesine biyomolekül taşıma özelliği sağlayacak

şekilde MSN'ler elde edilerek katkılandırma gerçekleştirilmiştir. MSN'lere sentez aşamasında müdahale edilerek yüksek miktarda biyomolekül taşıyıcı özelliği kazandırabilmek için, su ve yağdan oluşan iki fazlı tabakalaşmaya dayalı yeni bir sol-jel yaklaşımı kullanılmıştır. İki fazlı tabakalaşma yaklaşımı, büyük kargo biyomoleküllerinin iletimi için faydalı olan daha büyük gözenekli, yani 10 nm ve üzeri, MSN'lerin sentezini sağlayacağı ön görülerek literatürde yer alan reçete modifiye edilerek uygulanmıştır (Shen ve diğ. 2014).

Bu çalışmada, biyoaktivitesi bulunmayan PEGDMA sentetik doku iskelesinin biyolojik etkinliğinin PEGDMA polimerinde herhangi bir kimyasal modifikasyon gerçekleştirilmeksizin genişletilmiş dentritik gözenek yapısına sahip mezogözenekli silika nanoparçacıklar (dMSN) aracılığı ile sağlanmasına çalışılmıştır. PEGDMA'nın dMSN ile katkılandırılması ile elde edilen üç boyutlu doku iskelesinin; i) doku oluşumunu destekleyen mekanik dayanıma sahip olması ii) doku mühendisliği uygulamalarında hücre farklılaşmasını teşvik edecek biyomoleküllerin kültür ortamına sağlayabilecek özellikte olması iii) biyoyumluluğunu ve biyoaktivitesini artırması amaçlanmıştır. Çalışmalar sırasında, foto-polimerizasyon yöntemleri kullanılarak PEGDMA polimeri ile dMSN'ler birleştirilerek ve birleştirilmeksizin üç boyutlu ortamlar oluşturulmuştur. Elde edilen üç boyutlu doku iskelesinin doku canlılığı üzerindeki etkileri, doku iskelesinin mekanik özellikleri ve biyoyumluluğu incelenerek gerçekleştirilmiştir. Biyoyumluluk incelemelerinde 3D hidrojel doku iskelesine hücrelerin ekilmesi için iki farklı strateji olan hidrojel doku iskeleleri foto-polimerizasyon ile oluşturulduktan sonra üstüne ekilmesi ve foto-polimerizasyon uygulama öncesi enkapsülasyon stratejileri kullanılmıştır. Gerçekleştirilen incelemeler sonucunda geliştirilen kompozit yapıdaki üç boyutlu sentetik hidrojel doku iskelesinin doku oluşumunu destekleyecek şekilde biyo-benzer özellik taşıdığı ve MSN katkılandırılmasının biyoyumluluğu arttırdığı sonucuna varılmıştır. İleriye dönük olarak gerçekleştirilen bu çalışma dMSN yapısının özellikle biyomolekül taşıyıcısı olarak PEGDMA polimeri ile oluşturulan üç boyutlu doku iskelelerinde kullanımının önünü açmıştır.

MATERYAL VE METODLAR (MATERIALS AND METHODS)

Dentritik Gözenekleri Genişletilmiş Mezogözenekli Silika Nanoparçacıkların (dMSN) Sentezi ve Karakterizasyonu (Synthesis and Characterization of Dendritic Mesoporous Silica Nanoparticles (dMSN) with Enlarged Pores)

Dentritik yapıdaki gözenekleri genişletilmiş mezogözenekli silika nanoparçacıkların (dMSN) sentezi, Shen ve arkadaşlarının reçetesi modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir (Shen ve diğ. 2014). Sentez için 200 mL'lik hacimde silika kaynağı olarak %20 (hacim/hacim) tetraetil ortosilikat (TEOS) kullanılmıştır. Sentez için yapı düzenleyici ajan olarak setil-trimetil-amonyum-bromür (CTAB) kullanılmıştır. Bazik sulu faz için, 150 mL damıtılmış H₂O'ya 17 g CTAB dikkatlice ilave edilmiş ve CTAB tamamen çözündürüldükten sonra çözeltiliye 400 µL trietanolamin (TEA) bazı eklenmiştir. Nihai karışım, 60°C'de ve 150 rpm'de 1 saat karıştırılmıştır. Peşi sıra silika kaynağı olan 10 mL TEOS 40 ml sikloheksan çözeltilisi içinde homojen olarak karıştırılarak oluşturulan üst yağ fazı sulu faz üzerine yavaşça eklenmiştir. Sentez karışımı 18-24 saat boyunca 60°C sıcaklığa sahip yağ banyosu içerisinde karışmaya bırakılmıştır. Sentez tamamlandıktan sonra elde edilen dMSN ürünü 4500 rpm'de 20 dakika santrifüjlenerek toplanmıştır. Elde edilen ürün iki kez mutlak etanolde yıkanarak arta kalan yağ kalıntılarından arındırılmıştır. Gözenek yapısı düzenleyici olan CTAB'in dMSN matriksinden arındırılması için çözücü ile arındırma metodu uygulanmıştır. Çözücü ekstraksiyonu için %1,2 (ağırlık/hacim) amonyum nitrat-mutlak etanol solüsyonu kullanılmıştır. Ekstraksiyon işlemi, dMSN'lerin 60°C'de 12 saat boyunca hazırlanan solüsyonda karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bundan sonra, ürünler 10000 rpm'de ve 4°C'de 10 dakika santrifüj edilerek toplanmış ve ardı sıra mutlak etanol ile yıkanmıştır. Çözücü ile arındırma işlemi 1 kez daha gerçekleştirildikten sonra, dMSN'ler DMF içinde dağıtılarak daha sonra kullanılmak üzere -20°C'de saklanmıştır. Elde edilen dMSN'lerin aşağıda belirtilen karakterizasyonları gerçekleştirildikten sonra PEGDMA içinde homojen bir şekilde dağıtılabilmesi ve ileriye dönük uygulamalarda kullanılacak biyomoleküllerle olan etkileşiminin artırılması için ön çalışmalardan elde edilen bilgiler ışığında aminopropil etilsilan (APTES) ve süksinik

anhidrit kullanılarak kimyasal yüzey modifikasyonu gerçekleştirildi. dMSN'lerin yüzey modifikasyonlarının ilk adımında, nanoparçacık yüzeyinde karboksil modifikasyonu eklenebilmesi için gerekli olan kök amin gruplarını sağlayacak aminopropil etilsilan ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 2,5 mg/mL derişimindeki dMSN'ler, bir sonikasyon banyosu kullanılarak 20 dakika boyunca toluen içinde dağıtıldı. Daha sonra solüsyona 1:1 oranında APTES çözeltisi (μL APTES: mg nanoparçacık) pipetlendi. Reaksiyon, gece boyunca oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Ertesi gün, fazla reaktantlarla birlikte toluen, çözeltinin 12000 rpm'de 10 dakika boyunca santrifüjlenmesiyle uzaklaştırıldı ve elde edilen ürün dMSN-APTES olarak adlandırıldı. dMSN-APTES daha sonra mutlak etanol ile yıkandı ve dMSN yüzeyinde karboksil gruplarının oluşturulması için süksinik anhidrid kullanılarak modifikasyon işlemine tabi tutuldu. Detayında, dMSN-APTES (10 mg/mL) sonikasyon yoluyla DMF içinde dağıtıldı. Daha sonra sonikasyon sırasında dMSN-APTES solüsyonuna süksinik anhidrit (10,3 mg/mL) ilave edildi. Elde edilen süspansiyon gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Ertesi gün karışım 12000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi ve reaksiyona katılmayan süksinik anhidritin fazlası arındırıldı. Elde edilen ürün dMSN-APTES-SUCC olarak isimlendirildi, daha sonra sonikasyon ve santrifüjleme yoluyla iki kez mutlak etanol ile yıkandı. dMSN-APTES-SUCC örneği daha sonra DMF içinde dağıtıldı ve daha sonra kullanılmak üzere -20°C 'de saklandı.

Sentezlenen dMSN yapısının yüzey alanı (BET), gözenek boyutu (dP) ve gözenek hacminin (VP) belirlenmesi ve böylece genişletilmiş gözenek yapısına sahip olduğunu göstermek amacı ile N_2 adsorpsiyon analizi Micromeritics 3Flex cihazında gerçekleştirilmiştir. Analiz için üretilmiş olan nanoparçacıklardan yaklaşık 200 mg kullanılmıştır. Elde edilen nanoparçacıkların morfolojisi taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile görüntülenmesi yapılarak belirlenmiştir. Yaklaşık 100 μL etanol içerisinde dağıtılan örnek süspansiyonları kuponlara damlatılarak tozsuz bir ortamda kurumaya bırakılmış ve ertesi gün tüm numunelere altın ile kaplama yapıldıktan sonra görüntülemeye alınmıştır. Elektron mikroskopu ile görüntülemeler yapıldıktan sonra dMSN-APTES-SUCC'nin hidrodinamik boyutu ve zeta potansiyeli, MSN'lerin 0,25 mg/mL derişimde 4-(2-Hidroksietil)piperazin-1-etansülfonik asit (HEPES) tampon çözeltisi (pH=7,2, 25 mM) içinde dağıtılarak belirlenmiştir. Ölçüm sonuçları, Malvern Zetasizer cihazı kullanılarak dinamik ışık saçılım yöntemiyle üç tekrarlı olacak şekilde ve her bir ölçüm en az 10 kez yapıp ortalaması alınarak elde edilmiştir. Böylece, elde edilen son nanoparçacık ürününün (dMSN-APTES-SUCC) morfoloji, hidrodinamik çap ve zeta potansiyeli belirlenerek karakterizasyonu tamamlanmıştır.

Üç Boyutlu Polietilen Glikol Dimetil Akriyat (PEGDMA) Doku İskelelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu (Preparation and Characterization of Three Dimensional Polyethylene Glycol Dimethacrylate (PEGDMA) Tissue Scaffolds)

Doku iskelelerinin hazırlanması için literatürdeki benzer reçetelerden faydalanılarak, %15 (a/h) derişimde PEGDMA ve %0,5 (a/h) derişiminde foto başlatıcı olan 2-Hidroksi-4'-(2-hidroksietoksi)-2 -metilpropiofenon içeren fosfat tamponlu salin (PBS) hazırlandı (Noh ve diğ. 2017). Polimer öncü çözeltisinin homojen olarak dağıtılmasından sonra UV ışığı kullanılarak fotopolimerizasyon işlemi gerçekleştirildi. PEGDMA hidrojellerinin tam polimerizasyonu için bir teflon kalıp ile bir cam slayt arasına 30 μL öncü çözelti pipetlendi ve 7 mW/cm² yoğunlukta 365 nm UV ışığı 2 dakika süreyle uygulandı. PEGDMA hidrojellerinin dMSN-APTES-SUCC ile katılandırılmasında 3 farklı derişim denendi. Bu aşamada PEGDMA hidrojel, dMSN'ler ile %0,25, %0,5 ve %1 (ağırlık/ağırlık: dMSN-APTES-SUCC /PEGDMA) olmak üzere üç farklı oranlarda birleştirildi. Bunun için bileşenler ilk önce %0,5'lik (a/h) fotobaşlatıcı solüsyonunda ayrı ayrı dağıtıldı ve PEGDMA polimeri ile birleştirildi. Polimer öncü çözeltisi daha sonra bileşenlerin eşit dağılımını sağlamak için bir sonikasyon banyosu kullanılarak homojenleştirildi. dMSN-APTES-SUCC-PEGDMA polimerizasyonları yukarıda açıklandığı şekilde gerçekleştirildi. Farklı oranlarda dMSN-APTES-SUCC ile katılandırılmış olan PEGDMA hidrojelleri sırası ile isimlendirmeyi kolaylaştırmak adına 0,25MSN-PEGDMA, 0,5MSN-PEGDMA ve 1MSN-PEGDMA kısaltılarak olarak isimlendirildi.

Elde edilen dMSN içeren ve içermeyen 4 farklı kompozisyona sahip 3D hidrojel doku iskelelerinin mekanik incelemeleri için sıkıştırma ve şişme testleri gerçekleştirildi. Çalışmada kullanılan hidrojellerin mekanik dayanımı, mekanik test cihazı (Discovery HR-2 hibrit reometre) ile hidrojellere sıkıştırma testi uygulanarak belirlendi. Tek eksenli sıkıştırma testleri sırasında, dMSN'in PEGDMA hidrojellerinin sıkıştırma modülü üzerindeki etkisi değerlendirildi. Bunun için farklı dMSN katkılandırma oranına sahip doku iskeleleri 20 mm çapında ve 1 mm kalınlığında diskler şeklinde üretilmiş ve 24 saat boyunca PBS'te bekletilmiştir. Daha sonra hidrojeller oda sıcaklığında 10 µm/s'lik çapraz kafa hızına tabi tutularak ve 20 mm'lik bir paralel plaka kullanılarak sıkıştırma testine tabi tutulmuştur. Farklı miktarlarda dMSN (0,25, 0,5 ve %1 (a/a)) içeren PEGDMA hidrojelleri için sıkıştırma modülü, sıkıştırma testi sonucu elde edilen stres-gerinim eğrilerinin lineer bölgesine (%25-35 gerinim) tekabül eden eğim kullanılarak hesaplanmıştır.

Farklı oranlarda dMSN ile katlandırmanın hidrojellerin şişme özellikleri üzerindeki etkisi şişme testi ile araştırılmıştır. Testin gerçekleştirilmesi için 0,25MSN-PEGDMA, 0,5MSN-PEGDMA, 1MSN-PEGDMA ve katkılandırma yapılmamış PEGDMA hidrojelleri PBS tampon çözeltisinde 37°C'de 24 saat inkübe edildi. PBS uzaklaştırıldıktan sonra, hidrojel yüzeylerindeki fazla sıvı elimine edildi ve şişmiş ağırlıklar (W_s) ölçüldü. Kuru ağırlığın (W_D) belirlenmesi için aynı hidrojeller 60°C'de 24 saat vakumla kurutulmuş ve tekrar tartılmıştır. Her hidrojel yapısının şişme yüzdesi, W_s (şişmiş hidrojel ağırlığı) ve W_D (kuru hidrojel ağırlığı) değerleri kullanılarak aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Şişme (\%)} = \left(\frac{W_s - W_D}{W_D} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

***In Vitro* Sitotoksitesite Testleri (*In Vitro* Cytotoxicity Assays)**

In vitro hücre kültürü çalışmalarında dMSN-APTES-SUCC nin tek başına ve üretilen 3D PEGDMA doku iskelelerinin sitotoksitesitesinin araştırılması için L929 sıçan fibroblast hücre hattı kullanılmıştır. L929 hücreleri %10 (h/h) fetal sığır serumu ve %1 (h/h) penisilin-spreptomisin içeren Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM) besiyerinde büyütülmüştür. Sitotoksitesite testleri sırasında hücreler flask yüzeyinden %0,05 tripsin-EDTA ile kaldırılarak belirlenen yoğunlukta 96 kuyucuklu plakaya ekilmiştir. dMSN-APTES-SUCC'nin tek başına sitotoksitesitesinin araştırılması için hücreler 7000 hücre/kuyucuk olacak şekilde 96 kuyucuklu plakaya ekilmiş ve yüzeye tutunmaları için 24 saat boyunca 37°C'de %5 CO₂ inkübatöründe inkübe edilmiştir. Takip eden gün, kuyucuklardaki besiyeri uzaklaştırılarak farklı derişimlerde (10, 25, 50 ve 100 µg/mL) dMSN içeren taze besiyeri hücreler üzerine eklenmiş, plakalar 24 ve 48 saat boyunca 37°C'de %5 CO₂ ortamında inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrası her bir kuyucuğa alamarBlue™ Hücre Canlılığı Reaktif (10 h/h) ilave edilip karanlık bir ortamda 4 saat süreyle inkübe edilmiştir. Alamar Blue Hücre reaktif solüsyonunda bulunan resazurin boyasının canlı hücreler tarafından indirgenmesiyle ortaya çıkan resorufin ürününü ölçmek için CLARIOstar® plaka okuyucu ile 530/590 nm'lik uyarma/yayma dalga boyunda floresan ölçümü yapılmıştır. Deneyler sırasında nanoparçacık uygulanmamış hücre grupları negatif kontrol olarak kullanılmıştır.

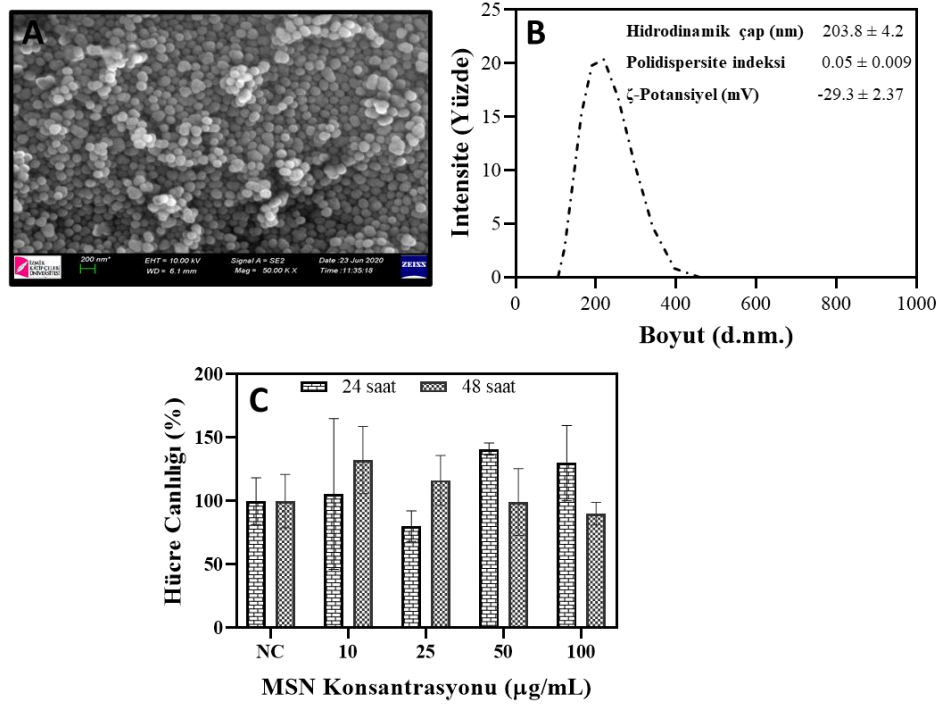
Daha sonraki adımda, dMSN-APTES-SUCC ile katkılandır yapılmış (0,25MSN-PEGDMA, 0,5MSN-PEGDMA ve 1MSN-PEGDMA) ve katkılandırma yapılmamış üç boyutlu hidrojel (PEGDMA) *in vitro* biyoyumlulukları açısından test edilmiştir. Üç boyutlu hücre kültürü için hücreler, iskele matrisi içinde kapsüllenerek ve doku iskelesi üzerine hücre ekimi yapılarak incelenmiştir. Hücrelerin kapsüllenmesi için, ilk önce polimer öncü çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra 5 × 10⁶ hücre/mL yoğunluğundaki L929 hücreleri, polimerizasyondan hemen önce öncü çözeltilerle karıştırılmıştır. 30 µL hücre-polimer karışımı daha sonra 2 dakika boyunca 7 mW/cm² yoğunlukta 365 nm UV ışığı kullanılarak polimerleştirilmiştir. Hücre kapsüllenmiş hidrojel doğrudan kültür ortamına aktarılmıştır. Kültür ortamı, reaksiyona girmemiş monomerlerin uzaklaştırılması için 1 saat sonra taze besiyeri ile değiştirilmiştir. Üç boyutlu doku iskelesi üzerine hücre ekimi için ise PEGDMA hidrojel doku iskeleleri dMSN-APTES-SUCC ile katkılandırma yapılmamış ve katkılandırılmış gruplar halinde hazırlanmış ve 30 µL polimer solüsyonu 2 dakika boyunca 7 mW/cm² yoğunlukta 365 nm UV ışığı kullanılarak polimerleştirilmiştir. Elde edilen hidrojel yapıları besiyerinde 30 dakika bekletildikten sonra üzerine yoğunluğu 5 × 10⁶ hücre/mL olacak

şekilde L929 hücreleri ekilmiştir. Daha sonra, iki ayrı grup olarak hücre kapsüllemesi yapılmış ve üzerine hücre ekilmiş doku iskeleleri 24, 48 ve 72 saat süreyle inkübe edilmiştir. Hücre canlılığı, iskelelerin doğrudan alamarBlue™ Hücre Canlılığı Reaktifi (%10 h/h) ile karanlık bir ortamda 4 saat süreyle inkübe edilmesiyle değerlendirilmiştir. Hücre canlılığının göstergesi olan rezazurin boyasının canlı hücreler tarafından indirgenmesiyle ortaya çıkan resorufin floresan ürününü ölçmek için CLARIOstar® plaka okuyucu ile 530/590 nm'lik uyarma/yayma dalga boyunda floresan ölçümü yapılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMALAR (RESULTS and DISCUSSIONS)

Dentritik Gözenekleri Genişletilmiş Mezogözenekli Silika Nanoparçacıkların (dMSN) Karakterizasyonu (Characterization of Dentritic Mesoporous Silica Nanoparticles with Enlarged Pores (dMSN))

Üç boyutlu PEGDMA hidrojel doku iskelelerinin fizikokimyasal özelliklerini modüle etmesi ve ilerideki doku mühendisliği çalışmalarında hücre farklılaşmasında yardımcı olacak biyomoleküllerinin ortama iletimi için taşıyıcı görevi görecektir. Dentritik yapıda ve genişletilmiş gözenek yapısına sahip dMSN'ler sol-jel yöntemi ile üretilmiştir. Gözenek genişliğine müdahale edilmesine olanak veren ve yeni bir sol-jel yaklaşımı olan iki fazlı tabakalaşma metodu bu çalışmada kullanılan dMSN'lerin üretimi sırasında kullanılmıştır. Üretilen dMSN'lerin BET analizi sonucunda 668,31m²/g yüzey alanına, 8,83 nm ortalama gözenek boyutuna ve 1,11 cm³/g gözenek hacmine sahip olduğu belirlenmiştir. SEM analizi ile elde edilen nanoparçacıkların başarılı bir şekilde üretildiği, boyutu ve eş büyüklüklü dağılımı olduğu belirlenmiştir. Şekil 1A'da verilen SEM görüntüsü küresel şekle sahip yaklaşık 150-200 nm aralığındaki dMSN'lerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 1. A) dMSN'in SEM görüntüsü, B) dMSN-APTES-SUCC'nin boyut dağılım grafiği ve C) dMSN-APTES-SUCC'nin sitotoksikite sonucu.

Figure 1. A) SEM image of dMSN, B) Size distribution graph of dMSN-APTES-SUCC and C) Cytotoxicity result of dMSN-APTES-SUCC.

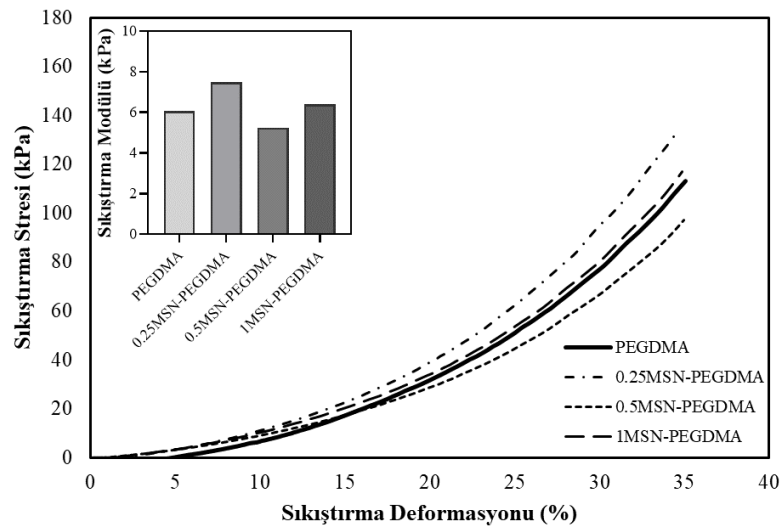
Nanoparçacıkların morfolojisinin SEM analizi ile doğrulanmasının ardından aminopropil silan ve akabinde süksinik anhidrid ile yüzey modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmiş ve dMSN yüzeyinde nihai olarak karboksil grupları oluşturulmuştur. Oluşturulan karboksil gruplarının dMSN-APTES-SUCC'nin koloidal kararlılığına etkisi ve net yüzey yükü DLS ve Ç-potansiyel ölçümleri ile incelenmiştir. Şekil 1B'de

de sunulduğu gibi dMSN-APTES-SUCC nanoparçacıkları $203,8 \pm 4,2$ nm çapa ve $0,05 \pm 0,009$ PDI değerine sahiptir. PDI değeri süspansiyon içindeki nanoparçacıkların boyut benzerliğinin önemli bir ölçüsü olarak kabul edilmekte ve $0,08$ 'den küçük PDI değeri elde edilen örnekler eş büyüklüklü dağılıma sahip olarak sınıflandırılmaktadır. dMSN-APTES-SUCC'nin ζ -potansiyel değeri ise $-29,3 \pm 2,4$ mV olarak belirlenmiş olup artan negatif yüzey yükü karboksil gruplarının yüzeyde oluşturulduğunu ve kolloidal kararlılığı sağlamak için yeterli olduğunu göstermektedir.

dMSN-APTES-SUCC nanoparçacığının karakterizasyonunun son aşamasında ise olası sitotoksitesi L929 hücre hattında incelenmiştir. Şekil 1C'de verilen sonuçlar ışığında nanoparçacıkların hücrelerde herhangi bir sitotoksik etki oluşturmadığı ve yüksek derişimlerde bile hücre canlılığının yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

dMSN Katkılandırılmış ve Katkılandırılmamış Üç Boyutlu Polietilen Glikol Dimetil Akrilat (PEGDMA) Doku İskelelerinin Karakterizasyonu (Characterization of Three Dimensional Polyethylene Glycol Dimethacrylate (PEGDMA) Tissue Scaffolds with / without dMSN)

Doku iskelelerinin mekanik özelliklerinin modüle edilmesi ve hücre tutunması gibi biyolojik işlevlerin kazandırılması için PEG-tabanlı hidrojelere MSN ile birleştirilmesi son yıllarda uygulanan bir yaklaşım olmuştur. Zhan ve arkadaşları da silika nanoparçacıkların PEGDA hidrojelinin viskoelastik özelliklerine olan etkisini incelemiş ve düşük derişimde silika nanoparçacık ile katkılandırılmış hidrojel bile viskoelastik özelliklerinde farklılıklar olduğunu göstermiştir (Zhan ve diğ. 2017). Bu bağlamda çalışmamızda PEGDMA doku iskelelerinin katkılandırılmasında kullanılan farklı derişimdeki dMSN-APTES-SUCC'lerin iskelelerin mekanik dayanım ve su çekme kapasitesi gibi fizikokimyasal özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. İlk aşamada, disk şeklinde hazırlanan hidrojellerin artan sıkıştırma kuvvetine karşı olan tepkisi incelenmiş ve sıkıştırma modülü (Şekil 2) hesaplanmıştır.



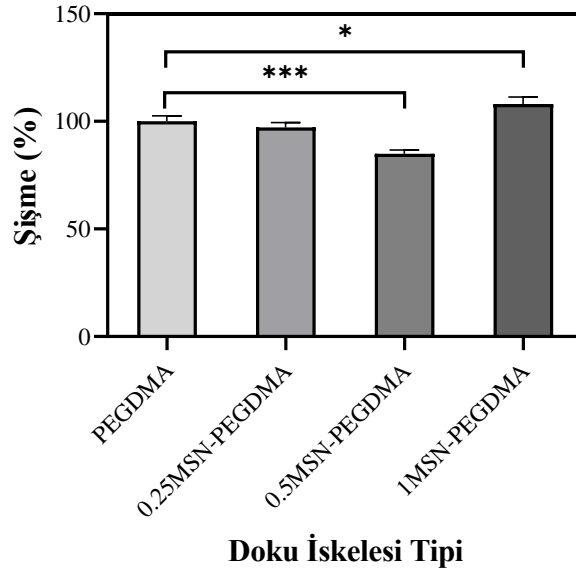
Şekil 2. MSN katkılandırılmış ve katkılandırılmamış PEGDMA doku iskelelerinin sıkıştırma stresi-deformasyon grafiği. İçteki şekil stres-deformasyon grafiği kullanılarak hesaplanan sıkıştırma modülü değerlerini göstermektedir.

Figure 2. Compressive stress vs. strain graph of PEGDMA tissue scaffolds with / without MSN. Inset graph shows the compressive modulus values calculated using the stress-strain graph.

Şekil 2'de gösterildiği üzere %0,25 (a/a) dMSN-APTES-SUCC ile katkılandırılmış PEGDMA doku iskelesinin, 0,25MSN-PEGDMA, mekanik dayanımı kontrol grubuna göre artarken %0,5 (a/a) dMSN-APTES-SUCC oranında katkılandırmanın yapıldığı 0,5MSN-PEGDMA grubunun mekanik dayanımında düşüş gözlenmiştir. %1 (a/a) dMSN-APTES-SUCC ile katkılandırma yapılan 1MSN-PEGDMA doku

iskelesinin strese karşı gösterdiği deformasyon ise kontrol grubu ile benzerlik göstermiştir. Sıkıştırma stresi – deformasyon eğrilerinin lineer bölgesi kullanılarak hesaplanan sıkıştırma modülü değerleri de aynı trende sahip olup gruplar arasında önemli bir fark gözlemlenmemiştir.

Sıkıştırma testinde kullanılan örnek gruplarının aynuları şişme testine tabi tutularak değişen dMSN-APTES-SUCC oranlarının PEGDMA hidrojenlerinin su tutma kapasitesine olan etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ağırlıkça %0,25 ve %0,5 (a/a) dMSN-APTES-SUCC içeren doku iskelelerinin su tutma kapasitesinde derişimle orantılı bir düşüş gözlemlenmiştir. %1 (a/a) dMSN-APTES-SUCC ile katkılandırılmış 1MSN-PEGDMA doku iskelesinin şişme derecesinde ise artış elde edilmiştir. Bu sonuç göz önüne alınarak belli bir nanoparçacık derişimine kadar doku iskelelerinin şişme derecesindeki düşüşün nanoparçacıkların polimer ağındaki zincirlerin hareketini kısıtlamasıyla ilişkili olduğu düşünülmüştür. Gaharwar ve arkadaşları da artan silika nanoparçacık derişiminin PEG hidrojenlerinin şişme derecesini düşürdüğünü göstermiştir (Gaharwar ve diğ. 2013). %1 (a/a) dMSN-APTES-SUCC içeren 1MSN-PEGDMA doku iskelelerindeki artış ise çok önemli derecede olmamakla beraber, bu etkinin yüksek derişimde dMSN-APTES-SUCC'nin polimer ağında porojen gibi davranması ve gözenekli yapısından ötürü gözeneklerinde suyu hapsedme ihtimalinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3. MSN katkılandırılmış ve katkılandırılmamış PEGDMA doku iskelelerinin şişme testi sonucu.

Figure 3. Swelling test result of PEGDMA tissue scaffolds with / without MSN.

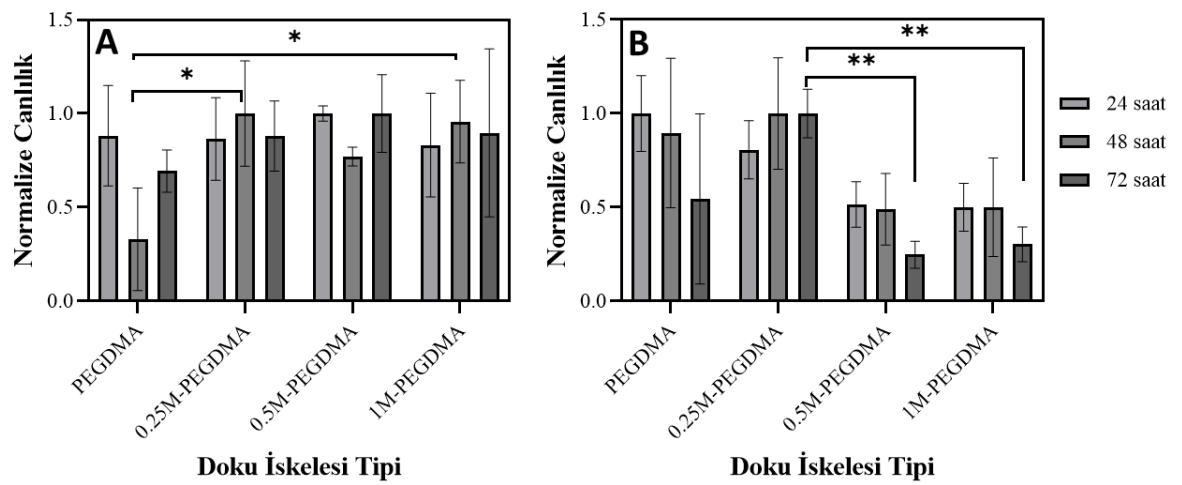
3.3 *In vitro* Sitotoksizite Testleri (*In Vitro* Cytotoxicity Assays)

dMSN-APTES-SUCC ile katkılandırılmış PEGDMA üç boyutlu hidrojel doku iskelelerinin hücre canlılığına olan etkisi *in vitro* sitotoksizite testleri ile incelenmiştir. Değişen dMSN-APTES-SUCC derişiminin yanı sıra, hücrelerin doku iskelesi ile birleştirilme şekli de incelenmiş, bunun için L929 hücreleri hem doku iskelesi içine kapsüllenmiş hem de üzerine ekilmiştir. 24, 48 ve 72. saatlerde hücre canlılığı alamarBlue™ Hücre Canlılığı Reaktifleri kullanılarak analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre (Şekil 4A), dMSN-APTES-SUCC katkılandırılmış PEGDMA doku iskelesi üzerine ekilen hücrelerin canlılığı kontrol grubuna kıyasla artış göstermiştir. Bir diğer yandan, farklı dMSN-APTES-SUCC miktarlarıyla katkılandırılmış PEGDMA doku iskelelerinde hücre canlılığı açısından önemli bir fark oluşmadığı gözlemlenmiştir. Bu veriden yola çıkılarak farklı derişimlerde dMSN-APTES-SUCC bulunan doku iskelelerinin üzerine hücre ekilmesi durumunda hücre canlılığının nanoparçacık derişiminden etkilenmediği sonucuna varılabilir.

Hücrelerin doku iskelesine kapsüllenmesi durumunda, artan nanoparçacık derişiminin hücre canlılığını olumsuz etkilediği ve hücrelerin nanoparçacık derişimine bağlı olarak farklı derecelerde

canlılığa sahip olduğu gözlemlenmiştir. Doku iskeleleri grupları arasında, 0,25MSN-PEGDMA doku iskelesinin Şekil 4B'de görüldüğü üzere hücreler üzerinde sitotoksik bir etki oluşturmadığı ve analiz edilen zaman süresinde biyoyumlu olduğu gözlemlenmiştir. 0,5/1MSN-PEGDMA doku iskelelerine kapsüllenmiş hücrelerin canlılık değerlerinde meydana gelen düşüşün ise yüksek dMSN-APTES-SUCC derişiminden ötürü oksijen ve besinlerin difüzyonunun azalması veya hücrelerin hareketlerini kısıtlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bir diğer sonuç olarak ise, belirlenen hücre yoğunluğunun doku iskelesi üzerinde kültürlenme için yeterli gelmesine rağmen, doku iskelesine kapsülleme için yetersiz gelmesi ve bundan ötürü hücreler arası iletişim ve etkileşimin beklenen düzeyde gerçekleşmemesine bağlı olarak hücre canlılığında düşüş meydana gelmesi olabilir (Perera ve diğ. 2018; Lam ve diğ. 2020). Buradan hareketle, ilerleyen çalışmalarda hücre kapsülleme çalışmalarında hücre yoğunluğunun canlılığa olan etkisi ve uygun derişimin optimize edilmesi yönünde çalışmalar yapılması uygun olacaktır.



Şekil 4. MSN katkılandırılmış ve katkılandırılmamış PEGDMA doku iskelelerinin A) üzerine hücre ekilmesi B) içine hücre kapsüllemesi sonucu elde edilen hücre canlılığı sonuçları.

Figure 4. Cell viability results obtained due to A) cell seeding, B) cell encapsulation of PEGDMA tissue scaffolds with / without MSNs.

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Çalışmanın içeriğinde, dentritik yapıda genişletilmiş gözenek dizilimine sahip mezogözenekli silika nanoparçacıkları literatürdeki reçete modifiye edilerek özgün bir sol-gel sentez reçetesi ile oluşturulmuştur. Buna ilaveten, elde edilen dMSN'lere biyomolekül taşıma potansiyelini arttıracak ön görülen peşi sıra amin ve karboksil yüzey modifikasyonları sağlanarak dMSN-APTES-SUCC nanoparçacığı elde edilmiştir. Gözenek yapısı ve yüzey kimyası itibari ile biyomolekül taşıma özelliğine sahip bu mezogözenekli silika nanoparçacıklar herhangi bir biyolojik aktivite göstermeyen PEGDMA üç boyutlu doku iskelesinin içerisine başarıyla katkılandırılmış aynı zamanda hücre canlılığının artmasına katkıda bulunmuştur. Farklı oranlardaki dMSN-APTES-SUCC katkılandırmasının doku iskelelerindeki hücre çoğalmasına etkisinin hücre ekim yolu ile ilişkili olduğu gözlemlenmiştir. Hücre kapsülleme işlemi yapılmış MSN-PEGDMA doku iskelelerinde dMSN-APTES-SUCC derişimine bağlı bir etki görülürken doku iskelelerinin üzerine hücre ekimi yapıldığında dMSN-APTES-SUCC derişiminden çok zamana bağlı bir değişim olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

Baumann, B., Jungst, T., Stichler, S., Feineis, S., Wiltschka, O., Kuhlmann, M., Linden, M. ve Groll, J., 2017, "Control of nanoparticle release kinetics from 3D printed hydrogel scaffolds", *Angew Chem Int Ed*, Vol. 56, Issue 16, pp. 4623-4628.

- Burke, G., Barron, V., Geever, T., Geever, L., Devine, D.M. ve Higginbotham, C.L., 2019, "Evaluation of the materials properties, stability and cell response of a range of PEGDMA hydrogels for tissue engineering applications", *J Mech Behav Biomed Mater*, Vol. 99, pp. 1–10.
- Darouie, S., Ansari, M.S., Rahimi, F., Hashemi, E., Kabirsalmanni, M., Dolatshahi-Pirouze, A. ve Arpanaeia, A., 2020, "The fate of mesenchymal stem cells is greatly influenced by the surface chemistry of silica nanoparticles in 3D hydrogel-based culture systems", *Mater Sci Eng C*, Vol. 106, pp. 110259.
- Fuertes, A.B., Valle-Vigón, P. ve Sevilla, M., 2010, "Synthesis of colloidal silica nanoparticles of a tunable mesopore size and their application to the adsorption of biomolecules", *J Colloid Interface Sci*, Vol. 349, Issue 1, pp. 173–180.
- Gaharwar, A.K., Rivera, C., Wu, C.-J., Chan, B.K. ve Schmidt, G., 2013, "Photocrosslinked nanocomposite hydrogels from PEG and silica nanospheres: Structural, mechanical and cell adhesion characteristics", *Mater Sci Eng C*, Vol. 33, Issue 3, pp. 1800–1807.
- Gong, J.P., Katsuyama, Y., Kurokawa, T., and Osada, Y., 2003, "Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength" *Adv Mater*, Vol. 15, Issue 14, pp. 1155-1158.
- Heinemann, S., Heinemann, C., Ehrlich, H., Meyer, M., Baltzer, H., Worch, H., ve Hanke, T., 2007, "Novel Biomimetic Hybrid Material Made of Silicified Collagen: Perspectives for Bone Replacement", *Adv. Eng. Mater.* Vol. 9, Issue 12, pp. 1061-1068.
- Huang, W.-S. ve Chu, I.-M., 2019, "Injectable polypeptide hydrogel/inorganic nanoparticle composites for bone tissue engineering", *PLoS ONE*, Vol. 14, Issue 1, pp. 1-17.
- Ingavle, G.C., Gehrke, S.H. ve Detamore, M.S., 2014, "The bioactivity of agarose–PEGDA interpenetrating network hydrogels with covalently immobilized RGD peptides and physically entrapped aggrecan", *Biomaterials*, Vol. 35, Issue 11, pp. 3558–3570.
- Kao, K.-C. ve Mou, C.-Y., 2013, "Pore-expanded mesoporous silica nanoparticles with alkanes/ethanol as pore expanding agent", *Micropor Mesopor Mat*, Vol. 169, pp. 7–15.
- Lam, D., Enright, H.A., Peters, S.K., Moya, M.L., Soscia, D.A., Cadena, J., Alvarado, J.A., Kulp, K.S., Wheeler, E.K. ve Fischer, N.O., 2020, "Optimizing cell encapsulation condition in ECM-Collagen I hydrogels to support 3D neuronal cultures" *J Neurosci Methods*, Vol. 329, pp. 108460.
- Lee, J. H., Park, J. H., Eltohamy, M., Perez, R., Lee, E. J. ve Kim, H. W., 2013, "Collagen gel combined with mesoporous nanoparticles loading nerve growth factor as a feasible therapeutic three-dimensional depot for neural tissue engineering", *RSC Adv*, Vol. 3, pp. 24202–24214.
- Mohammadi, M., Mousavi Shaegh, S.A., Alibolandi, M., Ebrahimzadeh, M.H., Tamayol, A., Jaafari, M.R. ve Ramezani, M., 2018, "Micro and nanotechnologies for bone regeneration: Recent advances and emerging designs", *J Control Release*, Vol. 274, pp. 35–55.
- Noh, M., Choi, Y.H., An, Y.-H., Tahk, D., Cho, S., Yoon, J.W., Jeon, N.L., Park, T.H., Kim, J. ve Hwang, N.S., 2019, "Magnetic Nanoparticle-Embedded Hydrogel Sheet with a Groove Pattern for Wound Healing Application" *ACS Biomater Sci Eng*, Vol. 5, Issue 8, pp. 3909–3921.
- Noh, M., Kim, S.-H., Kim, J., Lee, J.-R., Jeong, G.-J., Yoon, J.-K., Kang, S., Bhang, S.H., Yoon, H.H., Lee, J.-C., Hwang, N.S., ve Kim, B.-S., 2017, "Graphene oxide reinforced hydrogels for osteogenic differentiation of human adipose-derived stem cells", *RSC Adv*, Vol. 7, Issue 34, pp. 20779–20788.
- Park, J.Y., Park, S.H., Kim, M.G., Park, S.-H., Yoo, T.H. ve Kim, M.S., 2018, "Biomimetic Scaffolds for Bone Tissue Engineering", *Biomimetic Medical Materials: From Nanotechnology to 3D Bioprinting*, Vol. 1064, Editor: Noh, I., Springer, Singapore, pp. 109–121.
- Perera, D., Medini, M., Seethamraju, D., Falkowski, R., White, K., ve Olabisi, R. M., 2018, "The effect of polymer molecular weight and cell seeding density on viability of cells entrapped within PEGDA hydrogel microspheres", *J microencapsul*, Vol. 35, Issue 5, pp. 475-481.
- Rosenholm, J.M., Zhang, J., Linden, M., Sahlgren, C., 2016, "Mesoporous silica nanoparticles in tissue engineering—a perspective", *Nanomedicine*, Vol. 11, Issue 4, pp. 391–402.

- Shen, D., Yang, J., Li, X., Zhou, L., Zhang, R., Li, W., Chen, L., Wang, R., Zhang, F. ve Zhao, D., 2014, "Biphase stratification approach to three-dimensional dendritic biodegradable mesoporous silica nanospheres", *Nano Lett*, Vol. 14, Issue 2, pp. 923–932.
- Tan, F., Liu, J., Liu, M. ve Wang, J., 2017, "Charge density is more important than charge polarity in enhancing osteoblast-like cell attachment on poly(ethylene glycol)-diacrylate hydrogel", *Mater Sci Eng C*, Vol. 76, pp. 330–339.
- Xu, C., Xiao, L., Cao, Y., He, Y., Lei, C., Xiao, Y., Sun, W., Ahadian, S., Zhou, X., Khademhosseini, A. ve Ye, Q., 2020, "Mesoporous silica rods with cone shaped pores modulate inflammation and deliver BMP-2 for bone regeneration", *Nano Res*, Vol. 13, Issue 9, pp. 2323–2331.
- Zhan, Y., Pan, Y., Chen, B., Lu, J., Zhong, Z. ve Niu, X., 2017, "Strain rate dependent hyperelastic stress-stretch behavior of a silica nanoparticle reinforced poly (ethylene glycol) diacrylate nanocomposite hydrogel", *J Mech Behav Biomed Mater*, Vol. 75, pp. 236–243.
- Zhou, X., Feng, W., Qiu, K., Chen, L., Wang, W., Nie, W., Mo, X. ve He, C., 2015, "BMP-2 Derived Peptide and Dexamethasone Incorporated Mesoporous Silica Nanoparticles for Enhanced Osteogenic Differentiation of Bone Mesenchymal Stem Cells", *ACS Appl Mater Interfaces*, Vol. 7, Issue 29, pp. 15777–15789.



FABRICATION OF THE P-N JUNCTION ULTRAVIOLET PHOTODETECTORS BASED ON METAL OXIDE NANOPARTICLES

İsmail Cihan KAYA

Konya Technical University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Metallurgical & Materials Engineering Konya, TÜRKİYE
ickaya@ktun.edu.tr

(Geliş/Received: 13.01.2022; Kabul/Accepted in Revised Form: 17.02.2022)

ABSTRACT: Recently, wide bandgap metal oxides have attracted tremendous attention in the field of UV photodetectors due to their promising optoelectronic properties. Up to now, various approaches have been used to design metal oxide-based UV photodetectors. Among these designs, p-n junction UV photodetectors exhibited remarkable performance. In this study, TiO₂/CuCrO₂ p-n junction as a UV photodetector was fabricated with spin coating method for the first time. The morphological and optical properties of the fabricated devices were investigated in detail. Moreover, the effect of the CuCrO₂ thickness on the performance of the UV photodetector was explored. The fabricated devices showed promising diode behavior and UV response. The responsivity (R) and specific detectivity (D*) of the best device were 3.11 mA/W and 2.37x10¹¹ Jones, respectively at -1.5 V under 3 mW/cm² light intensity.

Keywords: UV photodetector, Metal oxide nanoparticles, P-N heterojunction, Thin film

Metal Oksit Nanopartikül Esaslı P-N Eklem UV Fotodedektörlerin Üretimi

ÖZ: Son zamanlarda, geniş bant aralığı değerine sahip metal oksitler umut vaat eden optoelektronik özelliklerinden dolayı UV fotodedektör uygulamalarında ilgi görmektedir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda, farklı yaklaşımlar kullanılarak metal oksit esaslı UV fotodedektörler geliştirilmeye çalışılmıştır. Bunlar içerisinde, p-n eklem UV fotodedektörler gösterdikleri performans ile dikkat çekmiştir. Bu çalışmada, döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak ilk defa TiO₂/CuCrO₂ p-n eklem UV fotodedektörler üretilmiştir. Üretilen malzemelerin morfolojik ve optik özellikleri detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. Buna ek olarak, CuCrO₂ film kalınlığının UV fotodedektör performansına etkisi incelenmiştir. Üretilen p-n eklemelerin umut vaat eden diyot davranış sergilediği ve UV ışığa karşı duyarlı olduğu gözlemlenmiştir. En iyi performans gösteren dedektörün, 1,5 V gerilim ve 3 mW/cm² ışık şiddeti altında duyarlılık değeri 3,11 mA/W ve spesifik dedektivite (D*) değeri ise 2,37x10¹¹ Jones olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: UV fotodedektör, Metal oksit nanopartiküller, P-N hetero-eklem, İnce film

1. INTRODUCTION

The Ultraviolet (UV) photodetectors, which convert the UV light energy into electric signals, find many applications such as light-wave communications, flame detection, ozone monitoring, and missile detection (Zou et al., 2018). Traditionally, a photomultiplier tube (PMT) and silicon have been used as UV photodetectors; however, high voltage and vacuum environment requirement of PMTs and the necessity of using optical filters to block visible and infrared part of the electromagnetic spectrum for silicon-based UV photodetectors have created the need for the development of new UV photodetector materials (Xie et

al., 2019). Due to their wide bandgap, metal oxides such as Ga_2O_3 , ZnO , SnO_2 , and TiO_2 have attracted considerable attention as alternative materials for UV photodetectors (Deka Boruah, 2019; Wu and Kuo, 2009; Xu et al., 2019; Yadav et al., 2022). Among these materials, TiO_2 is one of the most extensively researched n-type semiconductor materials due to its radiation hardness, thermal and chemical stability, easy and low-cost fabrication, and promising optical and electrical properties (Noman et al., 2019). Up to now, various device designs have been developed to fabricate efficient TiO_2 based photodetectors (Huang et al., 2011; Karaagac et al., 2012; Li et al., 2012; Nicolaescu et al., 2021). Fabricating the heterojunction device with TiO_2 and p-type semiconductor is one of the effective techniques for enhancing the photogenerated charge separation efficiency, which improves the photodetector performance (Yang et al., 2021). Moreover, an inner electric field is created at the interface with the formation of the p-n heterojunction. Therefore, the photogenerated electron-hole pairs in the depletion regions are separated without an external power supply (Gao et al., 2018).

Many organic and inorganic p-type semiconductors have been applied as a p-type counterpart to fabricate TiO_2 based p-n junction UV photodetectors (Nicolaescu et al., 2021; Wang et al., 2015; Zheng et al., 2016). Due to the stability concern of organic semiconductors, inorganic p-type semiconductors, mainly metal oxides, come to the fore in p-n junction UV photodetectors. However, the poor conductivity of the p-type metal oxide semiconductors generally inhibits the efficient transport of the photogenerated carriers. Therefore, extensive research efforts have been put into developing the new p-type metal oxides.

The copper-based delafossite oxides (CuMO_2 , M: Al, Cr, Ga, etc.) are promising p-type semiconductors with a wide bandgap (Zhang et al., 2019). Among these materials, CuCrO_2 ($E_g \sim 3.1$ eV) has shown the best optoelectronic properties and has been used in various areas such as transparent conducting oxides, transparent diodes, photocatalysis, gas sensors, and solar cells (Bai et al., 2021; Dursun et al., 2018; Kaya et al., 2018; Tonooka and Kikuchi, 2006; Zhou et al., 2009). There are also a few recently reported studies where CuCrO_2 has been used to fabricate p-n junction photodetectors such as $\text{ZnO}/\text{CuCrO}_2$, Al-doped ZnO / Mg, and N-doped CuCrO_2 , and $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{CuCrO}_2$ (Ahmadi et al., 2021; Cossuet et al., 2018; Wu et al., 2021). All the photodetectors fabricated based on the CuCrO_2 showed significant diode behavior and high UV responsivity.

CuCrO_2 can also be considered potential p-type semiconductors for TiO_2 based p-n junction UV photodetectors due to their high p-type conductivity, wide bandgap, and type-II alignment with TiO_2 . In this study, $\text{TiO}_2/\text{CuCrO}_2$ heterojunction films as a UV photodetector were fabricated using a simple solution-based method for the first time. The optical and morphological properties of the films and UV photodetector performances of the devices were studied.

2. MATERIALS AND METHOD

2.1. Fabrication of The P-N Heterojunction UV Photodetectors

In order to fabricate p-n heterojunction, TiO_2 and CuCrO_2 films were deposited on the fluorine-doped tin oxide (FTO) coated glass substrate by a spin coating method. FTO substrates were cleaned in an ultrasonic bath using de-ionized water, acetone, and ethanol for 15 minutes before the film deposition. After cleaning the substrates, diluted TiO_2 paste (30NRD, Dyesol, $\text{TiO}_2/\text{ethanol}:1/6$, w/w) was coated on the FTO layer at 4000 rpm for 20 s using spin coating and annealed at 450 °C for 30 min in air. Hydrothermally synthesized CuCrO_2 nanoparticles were used as a p-type counterpart of the p-n junction. Synthesized procedure and properties of the CuCrO_2 nanoparticles were explained in our previous studies in detail (Kaya et al., 2016). In order to form CuCrO_2 film on the TiO_2 layer, 5 mg/mL CuCrO_2 dispersion in isopropanol was spin-coated at 3000 rpm for 30 s and was annealed at 300 °C for one h. CuCrO_2 films with different thicknesses were produced to investigate the effect of the p-type layer thicknesses on the photodetector performance. CuCrO_2 thickness was adjusted by changing the number of the coatings layers (10 and 20 layers). Finally, a copper tape foil (4 x 4 mm) was used as an electrode on top of the p-n heterojunction.

2.2. Characterization

The transmittance spectra of the films were recorded between 300–800 nm using Shimadzu UV-2600 UV–Vis spectrophotometer. The microstructural features of the films were investigated using SM Zeiss LS-10 scanning electron microscope (SEM). The current density–voltage (J–V) curves of devices were recorded by Gamry Interface 1010B Potentiostat/Galvanostat. A 365 nm UV LED (Cree LED, 3W) was used as a light source. The power density of the incident light was adjusted by changing the distance between the UV LED and the sample. The illumination power was measured using a Newport 842-PE power meter equipped with a Newport 818P power detector.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The morphological properties of both TiO₂ and CuCrO₂ films were examined by SEM analysis. SEM images of the TiO₂ film on the FTO layer, 10 layers of CuCrO₂ film, and 20 layers of CuCrO₂ film on the TiO₂ layer are presented in Figure 1 (a), (b), and (c), respectively. As can be seen from Figure 1(a), continuous TiO₂ nanoparticulate film deposited the whole FTO surface uniformly. Although the CuCrO₂ nanoparticles seemed to be largely deposited individually throughout the film, some CuCrO₂ nanoparticles agglomerated and were not distributed (Figure 1(b) and (c)). Moreover, small pinholes were observed on the surface of the CuCrO₂ films. The formation of the pinholes is a sign of poor coverage of the TiO₂ film surface, which can result in direct contact between the TiO₂ layer and the metal electrode.

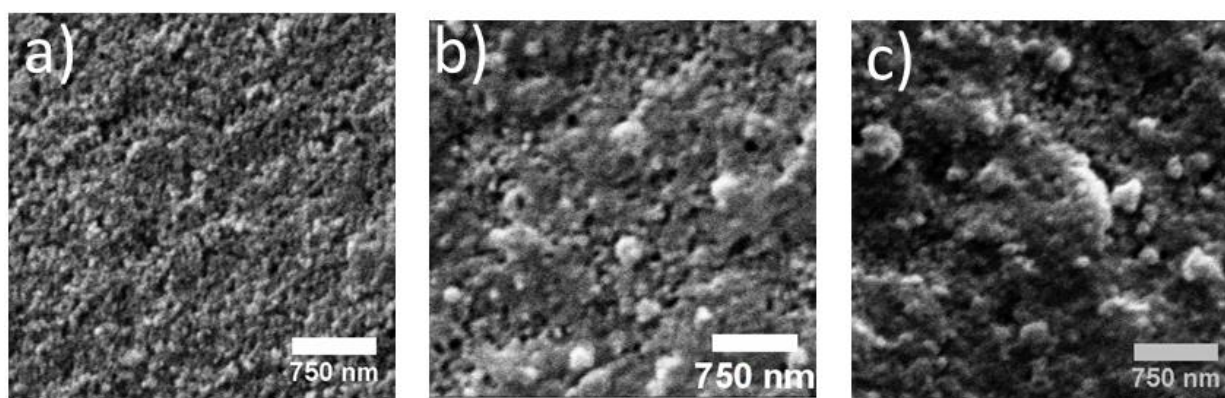


Figure 1. SEM images of the (a) TiO₂, (b) 10 layers of CuCrO₂ film, and (c) 20 layers of CuCrO₂ film (The SEM images were captured at 100 kx magnification)

The optical properties of the TiO₂ film and TiO₂/CuCrO₂ p-n junctions were investigated by measuring the absorbance and transmittance spectra in the wavelength range 300–800 nm with a UV-VIS spectrophotometer. The transmittance and absorbance spectra of the FTO, FTO/TiO₂, FTO/TiO₂/10 layers CuCrO₂, and FTO/TiO₂/20 layers CuCrO₂ are given in Figure 2 (a) and (b), respectively. The transmittance value of the FTO substrate was ~80% in the visible range (400–700 nm) of the electromagnetic spectrum. It is important to note that the TiO₂ film slightly improved the optical transmittance of the FTO layer between the 380 and 500 nm wavelength. It can be attributed to the formation of the smoother surface when the FTO layer is covered with TiO₂ film. On the other hand, deposition of the 10 layers of CuCrO₂ film on the TiO₂ layer surface decreased the transmittance of the device. The transmittance value of the p-n junction fabricated with 10 layers of CuCrO₂ was ~40%. Therefore, the p-n junction with 10 layers of CuCrO₂ can be called a semi-transparent device. However, further increasing the thickness of the CuCrO₂ layer (20 layers) led to a decrease in transmittance value to ~20% in the visible range, which can be explained by a high light-scattering due to the porous and rough film (Ko et al., 2012). In addition, the absorbance spectra are shown in Figure 2(b) revealed that all the samples exhibited strong absorption in the UV region. However, the absorption edges of the samples were different from each other. The absorption edge of the FTO, FTO/TiO₂, FTO/TiO₂/10 layers CuCrO₂, and FTO/TiO₂/20 layers CuCrO₂ were found to be ~325 nm,

335 nm, 351 nm, and 402 nm, respectively. Therefore, the devices fabricated with 20 layers of CuCrO_2 would absorb all the UV-A regions.

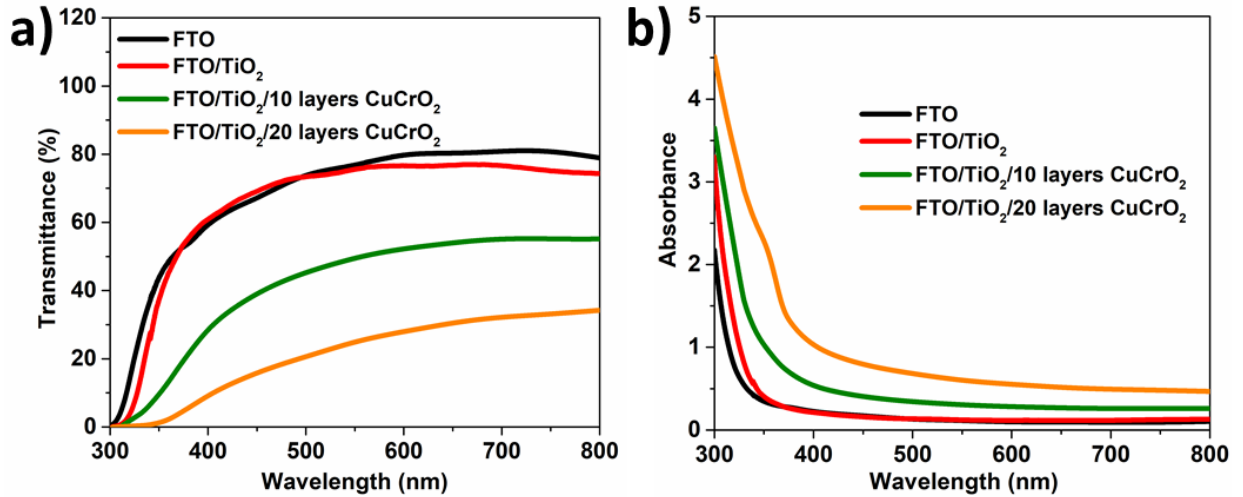


Figure 2. (a) The transmittance and (b) the absorbance spectra of the samples

The device configuration for the p-n heterojunction photodetectors fabricated in this study was FTO/TiO₂/CuCrO₂/Cu, as shown in a schematic illustration in Figure 3(a). While the thickness of the TiO₂ was held constant, two different thicknesses of CuCrO₂ were coated by adjusting the number of coating layers (10 and 20 layers). Thus, the effect of the CuCrO₂ thickness on the photodetector performance of the p-n heterojunction was explored. All the photodetectors were illuminated through the glass substrate side during the current-voltage (I-V) measurements. The dark and 365 nm UV light illuminated J-V curves of the p-n heterojunctions fabricated with CuCrO₂ with 10 and 20 layers are given in Figure 3(b) and (c), respectively. In dark conditions, the current density under reverse bias was lower than that of the under forward bias for all the devices, resulting in non-linear J-V curves. This situation suggests that all the fabricated devices behave like rectifiers which proves the formation of a p-n junction diode. The $J_{\text{forward}}/J_{\text{reverse}}$ ratios (rectification ratio) at 1.5 V were 1.57 and 13.54 for the TiO₂/CuCrO₂ p-n junctions fabricated with 10 and 20 layers of CuCrO₂, respectively. The low rectification ratio of the device fabricated with thin CuCrO₂ (10 layers) can be attributed to the poor surface coverage of the CuCrO₂ film on the TiO₂ surface. As can be seen in the figures, at both reverse and forward bias voltages, the current density of the devices increased under the 365 nm UV light illumination. Moreover, the photocurrent value of both devices increased with increasing light intensity, which showed that the devices are photosensitive to UV light with 365 nm wavelength and generate the photocurrent. It is worth noting that although the formation of the p-n junction, the current density of the devices was almost zero under UV illumination in zero bias voltage. It can be due to the high defect density at TiO₂/CuCrO₂ heterojunction interface due to the void formation between nanoparticulate-based films. Therefore, the photogenerated carriers can not be transferred without a bias voltage.

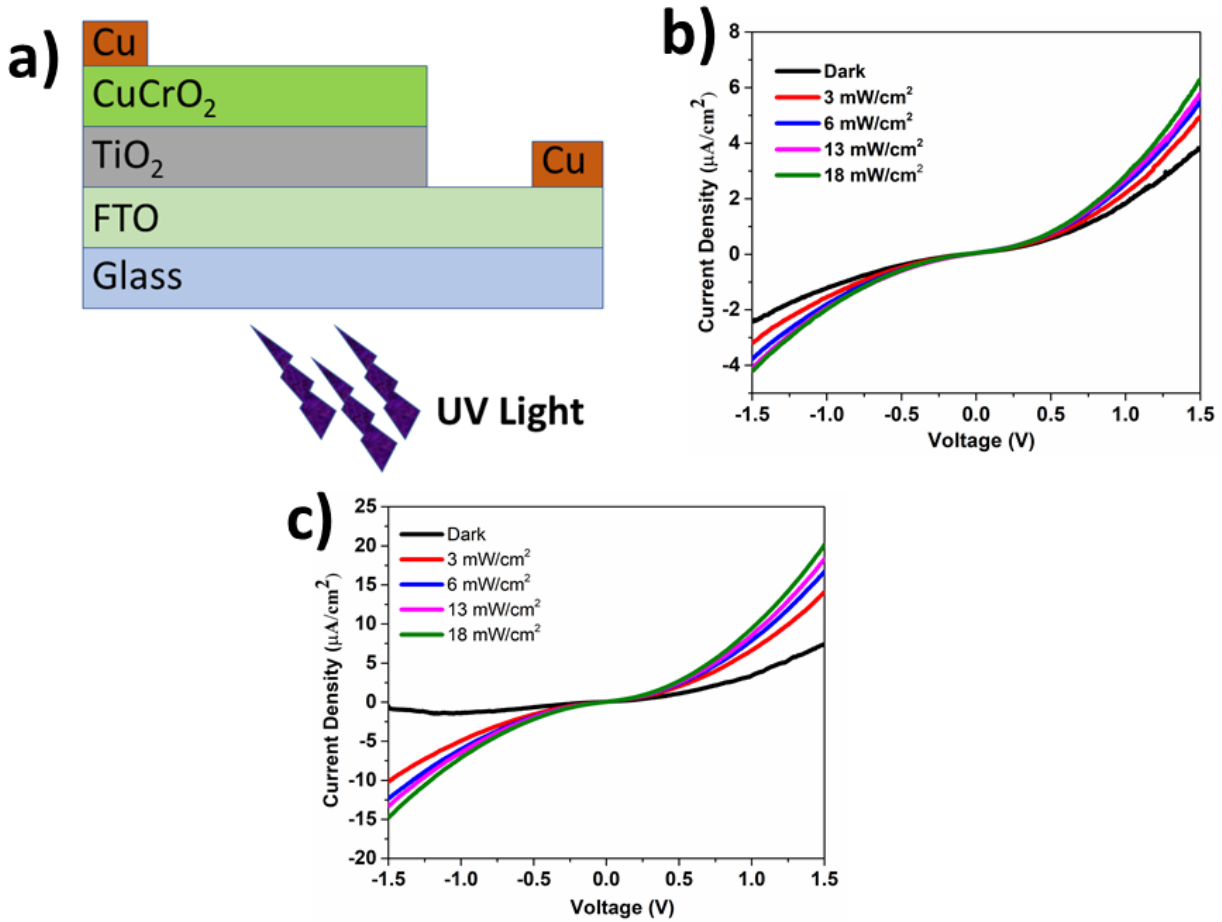


Figure 3. (a) Schematic illustration of the FTO/TiO₂/CuCrO₂/Cu photodetectors, the J-V curves of the photodetectors fabricated with (b) 10 layers and (c) 20 layers of CuCrO₂ film

The responsivity can be defined as the photogenerated current per unit incident light power (Deka Boruah, 2019). Therefore, it is one of the critical parameters to determine the performance of the photodetector. The responsivity values of the detectors were calculated according to the following equation:

$$R = \frac{J_{light} - J_{dark}}{P_i} \tag{1}$$

Where R is the responsivity and P_i is the incident light power. The responsivity values of the p-n heterojunctions fabricated with 10 and 20 layers of CuCrO₂ are shown in Fig 4(a) and 4(b), respectively. As can be seen in the figures, the responsivity values of the detectors were calculated at -1 and -1.5 V under four different UV power densities at 365 nm to investigate the effect of applied bias voltage and the light intensity. The responsivity value of the detector with 10 layers of CuCrO₂ was 0.10 mA/W at -1V under 3 mW/cm² light intensity and enhanced to 0.25 mA/W with increasing voltage (-1.5 V) due to the effective separation of the electron-hole pairs with a driving force of the bias voltage.

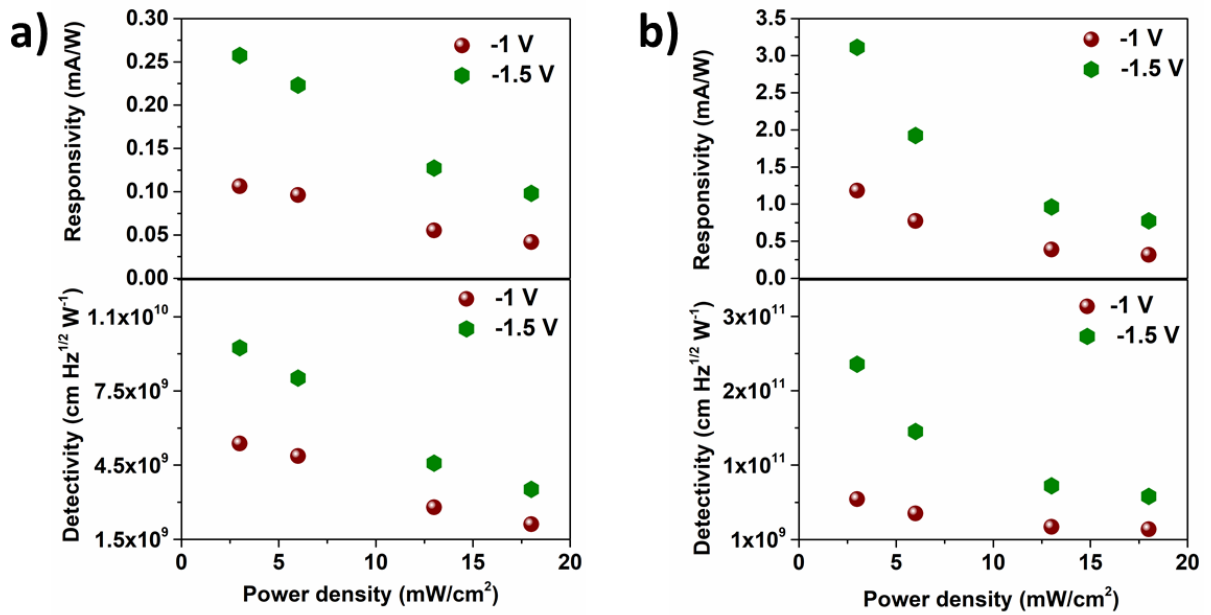


Figure 4. Responsivity and detectivity of the UV photodetectors fabricated with (a) 10 layers of CuCrO₂ film, (b) 20 layers of CuCrO₂ film for a UV illumination of 3, 6, 13, and 18 mW/cm² at an applied bias of -1 V and -1.5 V

The responsivity value was further improved to 1.18 mA/W at -1V under 3 mW/cm² light intensity by increasing the CuCrO₂ film thickness due to the formation of the continuous CuCrO₂ film. When the applied bias voltage was increased to -1.5 V, the responsivity value reached 3.11 mA/W under 3 mW/cm² light intensity. As mentioned before, the photocurrent value of the detector increased with increasing the light intensity due to the generation of more electron-hole pairs. However, the formation of more electron-hole pairs increases the charge carrier scattering and recombination probability which adversely affects the responsivity of the detector. Therefore, the responsivity value of both detectors decreased with increasing light intensity.

Table 1. Photodetector performances of the p-n junction heterojunctions involving CuCrO₂ as the p-type layer

Materials	Light source (nm)	Light intensity	Responsivity (mA/W)	Specific detectivity (Jones)	References
ZnO/CuCrO ₂	365	0.2 mW/cm ²	3.43 (zero bias)	8.5x10 ⁹ (-1V)	(Cossuet et al., 2018)
ZnO:Al/CuCrO ₂ :Mg, N	385	0.2-1.2 mW/cm ²	1.645 (1 V)	3.5x10 ¹² (1 V)	(Ahmadi et al., 2021)
Ga ₂ O ₃ /CuCrO ₂	365	50 μW/cm ²	0.12 mA/W (zero bias)	4.6x10 ¹¹ (zero bias)	(Wu et al., 2021)
TiO ₂ /CuCrO ₂	365	3 mW/cm ²	1.18 (-1 V)	5.54x10 ¹⁰ (-1 V)	In this study
TiO ₂ /CuCrO ₂	365	3 mW/cm ²	3.11 (-1.5 V)	2.37x10 ¹¹ (-1.5 V)	In this study

Another crucial parameter for the photodetectors is the detectivity which can be defined as the weak signals detection ability from the noise environment (Deka Boruah, 2019). The specific detectivity values of the detectors were calculated according to the following equation:

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2qJ_{dark}}} \quad 2$$

Where D^* is the specific detectivity (typically quoted in Jones, $\text{cm.Hz}^{1/2}/\text{W}$), R is the responsivity (mA/W), q is the elementary charge (1.602×10^{-19} C), J_{dark} is the dark current. The specific detectivity values of the photodetectors fabricated with 10 and 20 layers of CuCrO_2 are indicated in Fig 4(a) and 4(b), respectively. The specific detectivity value is used to determine the sensitivity of the device. Similar to the responsivity results, the device fabricated with 20 layers of CuCrO_2 exhibited maximum specific detectivity of 2.37×10^{11} Jones at -1.5 V under $3 \text{ mW}/\text{cm}^2$ light intensity. This result revealed that the device with 20 layers of CuCrO_2 , which exhibited the highest responsivity, was also more sensitive than the device fabricated with 10 layers of CuCrO_2 . Comparisons between the device in this work and some reported p-n junction heterojunctions involving CuCrO_2 as the p-type layer are listed in Table 1. As can be seen in the Table, various experimental parameters such as light source, light intensity, and bias voltage affect the performance of the device. It is still worth to mention that the photodetector performance of the $\text{TiO}_2/\text{CuCrO}_2$ p-n junction presented in this study is promising and can be further developed to fabricate self-powered p-n junction photodetectors.

4. CONCLUSION

In summary, the $\text{TiO}_2/\text{CuCrO}_2$ p-n junction was fabricated on the FTO layer using a simple spin coating method. The CuCrO_2 film with two different thicknesses was successfully prepared on the TiO_2 layer. The optical absorption of the $\text{TiO}_2/\text{CuCrO}_2$ samples was strong in the UV region. On the other hand, the transmission in the visible region decreased with increasing the thickness of the CuCrO_2 layer. All the fabricated p-n junction devices behaved like rectifiers, proving the p-n junction formation. Although the formation of the p-n junction, the photocurrent of the device was almost zero under UV illumination in zero bias voltage due to the high defect density at $\text{TiO}_2/\text{CuCrO}_2$ heterojunction interface. However, the devices generated the photocurrent under the UV light with 365 nm wavelength when the bias voltage was applied. The device fabricated with 20 layers of CuCrO_2 showed higher responsivity and specific detectivity values than the device fabricated with 10 layers of CuCrO_2 which can be attributed to the better surface coverage of 20 layers of CuCrO_2 on the surface of the TiO_2 film. The best performing device with the responsivity of $3.11 \text{ mA}/\text{W}$ and specific detectivity of 2.37×10^{11} Jones, at -1.5 V under $3 \text{ mW}/\text{cm}^2$ light intensity, was fabricated with 20 layers of CuCrO_2 . The results mentioned above revealed that the delafossite oxides such as CuCrO_2 are attractive p-type semiconductors for developing the p-n junction UV photodetectors. Future research directions could include development of the $\text{TiO}_2/\text{CuCrO}_2$ p-n junctions with continuous films to obtain self-powered UV photodetectors.

ACKNOWLEDGEMENT

The author gratefully acknowledges Dr. Hasan AKYILDIZ and Dr. Mustafa KOCABAS for generously providing laboratory facilities to carry out this work.

REFERENCES

- Ahmadi, M., Abrari, M., Ghanaatshoar, M., 2021, "An all-sputtered photovoltaic ultraviolet photodetector based on co-doped CuCrO_2 and Al-doped ZnO heterojunction", *Sci Rep*, 11, 18694.
- Bai, Z., Chen, S.-C., Lin, S.-S., Shi, Q., Lu, Y.-B., Song, S.-M., et al., 2021, "Review in optoelectronic properties of p-type CuCrO_2 transparent conductive films", *Surfaces and Interfaces*, 22, 100824.

- Cossuet, T., Resende, J., Raperne, L., Chaix-Pluchery, O., Jiménez, C., Renou, G., et al., 2018, "ZnO/CuCrO₂ core-shell nanowire heterostructures for self-powered UV photodetectors with fast response", *Advanced Functional Materials*, 28.
- Deka Boruah, B., 2019, "Zinc oxide ultraviolet photodetectors: rapid progress from conventional to self-powered photodetectors", *Nanoscale Advances*, 1, 2059-2085.
- Dursun, S., Kaya, I. C., Kalem, V., Akyildiz, H., 2018, "UV/visible light active CuCrO₂ nanoparticle-SnO₂ nanofiber p-n heterostructured photocatalysts for photocatalytic applications", *Dalton Transactions*, 47, 14662-14678.
- Gao, Y., Xu, J., Shi, S., Dong, H., Cheng, Y., Wei, C., et al., 2018, "TiO₂ nanorod arrays based self-powered UV photodetector: heterojunction with NiO nanoflakes and enhanced UV photoresponse", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 11269-11279.
- Huang, H., Xie, Y., Yang, W., Zhang, F., Cai, J., Wu, Z., 2011, "Low-Dark-Current TiO₂ MSM UV Photodetectors With Pt Schottky Contacts", *IEEE Electron Device Letters*, 32, 530-532.
- Karaagac, H., Erdal Aygun, L., Parlak, M., Ghaffari, M., Biyikli, N., Kemal Okyay, A., 2012, "Au/TiO₂ nanorod-based Schottky-type UV photodetectors", *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 6, 442-444.
- Kaya, I. C., Akin, S., Akyildiz, H., Sonmezoglu, S., 2018, "Highly efficient tandem photoelectrochemical solar cells using coumarin6 dye-sensitized CuCrO₂ delafossite oxide as photocathode", *Solar Energy*, 169, 196-205.
- Kaya, İ. C., Sevindik, M. A., Akyıldız, H., 2016, "Characteristics of Fe- and Mg-doped CuCrO₂ nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 2404-2411.
- Ko, Y. H., Raju, G. S. R., Kim, S., Yu, J. S., 2012, "Diffuse light-scattering properties of nanocracked and porous MoO₃ films self-formed by electrodeposition and thermal annealing", *physica status solidi (a)*, 209, 2161-2166.
- Li, X., Gao, C., Duan, H., Lu, B., Pan, X., Xie, E., 2012, "Nanocrystalline TiO₂ film based photoelectrochemical cell as self-powered UV-photodetector", *Nano Energy*, 1, 640-645.
- Nicolaescu, M., Bandas, C., Orha, C., Şerban, V., Lazău, C., Căprărescu, S., 2021, "Fabrication of a UV photodetector based on n-TiO₂/p-CuMnO₂ heterostructures", *Coatings*, 11, 1380.
- Noman, M. T., Ashraf, M. A., Ali, A., 2019, "Synthesis and applications of nano-TiO₂: a review", *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 3262-3291.
- Tonooka, K., Kikuchi, N., 2006, "Preparation of transparent CuCrO₂:Mg/ZnO p-n junctions by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films*, 515, 2415-2418.
- Wang, H., Yi, G., Zu, X., Jiang, X., Zhang, Z., Luo, H., 2015, "A highly sensitive and self-powered ultraviolet photodetector composed of titanium dioxide nanorods and polyaniline nanowires", *Materials Letters*, 138, 204-207.
- Wu, C., Qiu, L., Li, S., Guo, D., Li, P., Wang, S., et al., 2021, "High sensitive and stable self-powered solar-blind photodetector based on solution-processed all inorganic CuMO₂/Ga₂O₃ pn heterojunction", *Materials Today Physics*, 17, 100335.
- Wu, J.-M., Kuo, C.-H., 2009, "Ultraviolet photodetectors made from SnO₂ nanowires", *Thin Solid Films*, 517, 3870-3873.
- Xie, C., Lu, X.-T., Tong, X.-W., Zhang, Z.-X., Liang, F.-X., Liang, L., et al., 2019, "Recent progress in solar-blind deep-ultraviolet photodetectors based on inorganic ultrawide bandgap semiconductors", *Advanced Functional Materials*, 29.
- Xu, J., Zheng, W., Huang, F., 2019, "Gallium oxide solar-blind ultraviolet photodetectors: a review", *Journal of Materials Chemistry C*, 7, 8753-8770.
- Yadav, P. V. K., Ajitha, B., Ahmed, C. M. A., Reddy, Y. A. K., Minnam Reddy, V. R., 2022, "Superior UV photodetector performance of TiO₂ films using Nb doping", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 160, 110350.

- Yang, D., Du, F., Ren, Y., Kang, T., Hu, P., Teng, F., et al., 2021, "A high-performance NiO/TiO₂ UV photodetector: the influence of the NiO layer position", *Journal of Materials Chemistry C*, 9, 14146-14153.
- Zhang, N., Sun, J., Gong, H., 2019, "Transparent p-type semiconductors: copper-based oxides and oxychalcogenides", *Coatings*, 9, 137.
- Zheng, L., Teng, F., Zhang, Z., Zhao, B., Fang, X., 2016, "Large scale, highly efficient and self-powered UV photodetectors enabled by all-solid-state n-TiO₂ nanowell/p-NiO mesoporous nanosheet heterojunctions", *Journal of Materials Chemistry C*, 4, 10032-10039.
- Zhou, S., Fang, X., Deng, Z., Li, D., Dong, W., Tao, R., et al., 2009, "Room temperature ozone sensing properties of p-type CuCrO₂ nanocrystals", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143, 119-123.
- Zou, Y., Zhang, Y., Hu, Y., Gu, H., 2018, "Ultraviolet detectors based on wide bandgap semiconductor nanowire: A review", *Sensors (Basel)*, 18.



SEPIYOLİT CEVHERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ VE ISIL DAVRANIŞI

¹Hilal Asya KARABULUT , ²Yasemen KALPAKLI 

^{1,2}Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE
¹hilalkarabulut19@gmail.com, ²kalpakli@yildiz.edu.tr

(Geliş/Received: 23.12.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 01.02.2022)

ÖZ: Su canlı hayatı için en önemli ihtiyaçtır. Birçok endüstriyel ve tarımsal faaliyet suların kirlenmesine neden olmakta, insan ve çevre sağlığını mutajenik, alerjik, toksik hatta ölümcül boyutta etkilemektedir. Türkiye, 16 Temmuz 2021 tarihinde resmi gazetede yayımladığı bir genelgede sürdürülebilir ekonomik büyümenin ve iklim değişikliği ile mücadelenin, kaynak-etkin ve yeşil bir ekonomiye geçişin adımlarını 'Yeşil Mutabakat Eylem Planı' ile duyurmuştur. Su arıtımı için, ekonomik ve çevre dostu, ayrıca ikincil bir kirlilik oluşturmeyen yöntemler son zamanlarda daha çok ilgi görmektedir. Adsorpsiyon yöntemi kolay kullanımı, ekonomik ve verimli olması yönüyle birçok akademik çalışmada kendine yer edinmiştir. Türkiye'de ve İspanya'da bol rezerve sahip, doğal bir kil minerali olan sepiyolit, yüzey özellikleri sayesinde tercih edilen bir adsorbandır. Bu makalede sepiyolit minerali ile kanserojen madde, ağır metal, boyar madde, organik ve inorganik kirlilikler gibi birçok maddenin adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalar incelenmiştir. Sepiyolitin yapısı, yüzey özellikleri, termal davranışı, kimyasal ve ısıl aktivasyon sonrası yapısındaki değişimler ve buna bağlı adsorpsiyon kapasitesindeki değişim açıklanmıştır. Adsorpsiyon yönteminde verimin, adsorban ile adsorbat arasındaki ilişkiye bağlı olduğu görülmüştür. İncelenen çalışmalar, genel olarak yüzey alanının artması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı yönündedir. Sepiyolitin kimyasal bileşiminde incelendiği üzere yapısında bulunan safsızlıkların giderimi için yapılan birçok aktivasyon işleminin, çoğu çalışmada adsorpsiyon verimini olumlu yönde etkilediği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Su kirliliği, Isıl davranış, Yeşil mutabakat, Adsorpsiyon, Kil mineralleri, Sepiyolit, Boyar madde

General Properties and Thermal Behavior of Sepiolite Ore

ABSTRACT: Water is the most important need for life. Many industrial and agricultural activities cause water pollution and affect human and environmental health mutagenic, allergic, toxic and even fatal. In a circular published in the Official Gazette on 16 July 2021, Turkey announced the steps of sustainable economic growth, combating climate change, and transitioning to a resource-efficient and green economy with the 'Green Reconciliation Action Plan'. For water treatment, economical and environmentally friendly methods, which also do not cause secondary pollution, have received more attention recently. The adsorption method has taken its place in many academic studies due to its ease of use, economic and efficiency. Sepiolite, a natural clay mineral with abundant reserves in Turkey and Spain, is a preferred adsorbent thanks to its surface properties. In this article, studies on the adsorption of sepiolite mineral and many substances such as carcinogens, heavy metals, dyestuffs, organic and inorganic impurities were examined. The structure of the sepiolite, its surface properties, thermal behavior, changes in its structure after chemical and thermal activation and the change in its adsorption capacity are explained. It was observed that the efficiency of the adsorption method depends on the relationship between adsorbent and adsorbate. The studies examined generally show that the adsorption capacity increases with the increase of the surface area. As examined in the chemical composition of the sepiolite, it has been concluded that

many activation processes for the removal of impurities in its structure affect the adsorption efficiency positively in most studies.

Keywords: Water pollution, Thermal behavior, Green Agreement, Adsorption, Clay minerals, Sepiolite, Dyestuff

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Su, tüm canlıların ihtiyaç duyduğu temel gereksinimlerden biridir. İçme, kullanma ve endüstriyel su tüketimi dünyada ekonomik büyümenin ve gelişmenin de bir göstergesidir. Birçok endüstri fabrikasyon, yıkama, buharlaştırma, kurutma ve enerji üretimi gibi işlemler için çok miktarda su kullanılmaktadır (Uzun ve diğ., 2014). Su kirliliği; suların aktığı ortamlarda fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak doğal niteliğini ve görünümünü bozması olarak tarif edilebilir (Cırık ve diğ., 2013). Küresel ve çevresel değişikliklere neden olan su kirliliğinin birincil sebepleri, belediye atık suları ile endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan atık sulardır (Singh ve diğ., 2020). Yeryüzündeki kirlilik unsurları içinde insan sağlığını büyük boyutta tehdit eden ana unsurlar, su kirliliğine ilişkin olanlardır. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) verilerine göre, gelişmekte olan ülkelerde ortaya çıkan tüm hastalıkların %80'i içme suyundan kaynaklanmaktadır (Cırık ve diğ., 2013). Birçok endüstriyel faaliyet, suya ve toprağa salınan çok sayıda kirletici üretir, bu nedenle büyük bir sağlık tehdidi oluşturur ve potansiyel olarak gelecek nesiller için geri dönüşü olmayan hasarlara neden olabilir (Junior ve diğ., 2020). Endüstriyel atık sularda asitler, bazlar, çözülmüş organik ve inorganik kimyasallar, askıda katı maddeler, fosfor, nitrojen, ağır metaller (örneğin kadmiyum, krom, bakır, kurşun, cıva, nikel, çinko), siyanür, toksik organik kimyasallar, yağlı malzemeler, boyarmaddeler ve uçucu kimyasallar, bunun yanı sıra ısıl özelliklerinden (örneğin, yüksek sıcaklık) kaynaklanan kirlilikler bulunabilir (International Finance Corporation, 2007).

Tekstil endüstrisi en büyük su tüketicilerinden biridir ve dolayısıyla sıvı atık su üreticileridir. Boyama ve terbiye işlemleri, tuzlar, asitler, bazlar, katkı maddeleri ve sabitlenmemiş boyalar içerir ve ürün başına 45–450 m³/ton aralığında atık su üretir (Silvia ve Rui, 2016). Renklendiricilerin ana kategorisi olan sentetik boyalar tekstil, deri, kozmetik, kağıt, baskı, plastik vb. çeşitli sektörlerde çok miktarda kullanılan ürünlerdir. Genellikle azo, monoazo, diazo, nitro, azin, tioazin, antrakinin, kinolin, sülfür, ksanten, ftalosiyenin gibi çeşitli kromoforlar, renk taşıyıcı gruplar içeren kompleks aromatik yapılara sahiptirler. Azo boyalar, anaerobik koşullar altında tehlikeli aromatik aminlerin üretilmesi nedeniyle daha toksik olabilirler. Bu atıklar deşarj edilmeden suya veya çevreye bırakılırsa ışığın suya girmesini engelleyerek, suyun pH değerini değiştirerek ve kimyasal oksijen ihtiyacını artırarak suda yaşayan organizmalara, flora ve faunaya zarar verebilirler (Hemmati ve diğ., 2017). Boyalar özellikle mesane kanserine yol açmaktadırlar ve direkt olarak temas edilmesi halinde cilt hastalıkları ve alerjik haller oluşturabilmektedirler (Cırık ve diğ., 2013). Potansiyel olarak toksik, kanserojen ve insan sağlığı için mutajenik etkileri vardır, cilt ve solunum yollarının şiddetli tahrişine ve bulantı, kanama, alerjik dermatit, ülser gibi birçok hastalığa neden olurlar. Ayrıca, güçlü renkler nedeniyle de görsel açıdan olumsuz etkilere sahip olabilirler (Hemmati ve diğ., 2017).

Sürdürülebilir bir yaşam için atık su arıtımı zorunlu hale gelmiştir (Demir ve Kalpaklı, 2020). Bu nedenle birçok araştırmacı maliyeti düşük, ikinci bir atık oluşturmayan arıtma sistemleri için çalışmaktadır. Atık su arıtımı için koagülasyon-flokülasyon, elektrokoagülasyon, adsorpsiyon, membran filtrasyonu gibi fizikokimyasal prosesler, ozonlama, fenton, fotofenton, ultrases gibi ileri oksidasyon prosesleri, aerobik-anaerobik parçalanma, bakteri, mantar ve algler ile gerçekleştirilen biyolojik arıtım yöntemleri gibi birçok arıtım yöntemi kullanılmaktadır (Cırık ve diğ., 2013).

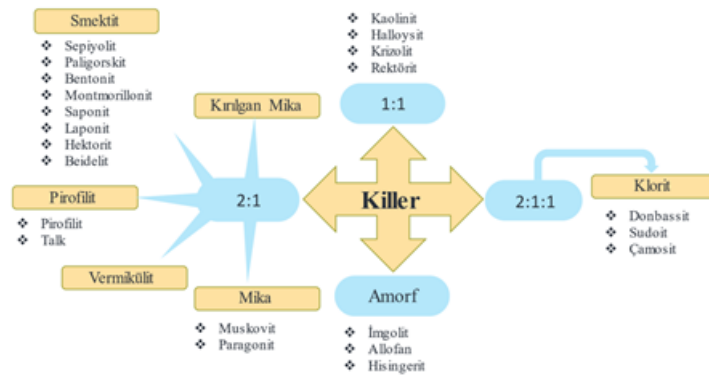
Adsorpsiyon, düşük maliyeti ve yüksek verimliliği nedeniyle, özellikle çevresel iyileştirmede yaygın olarak uygulanan bir arıtım yöntemidir (Wang ve Guo, 2020). Ayrıca kolay kullanımı, daha az enerji gereksinimi ve çevre dostu olması nedeniyle diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır. Adsorpsiyon yönteminin etkinliği kullanılan adsorbana göre değişiklik göstermektedir (Demir ve Kalpaklı, 2020). Kil ve kil mineralleri, tarım, mühendislik, jeoloji ve çevre alanları dahil olmak üzere farklı endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan, düşük maliyetli, doğal olarak oluşan malzemelerdir. Sepiyolit

kili, benzersiz fizikokimyasal özellikleri, düşük maliyeti ve kirleticiler için yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Gaber ve diğ., 2018). Sepiyolit, çevrede doğal ve yaygın varlığı nedeniyle yeşil bir teknoloji olarak kabul edilmiştir (Hamid ve diğ., 2021).

Bu çalışmada, doğal bir kil minerali olan sepiyolitın termal özellikleri, yapısal özellikleri, asit aktivasyonu sonrası yapısındaki değişimler, termal modifikasyon sonrası yapısındaki değişimler ve adsorpsiyon davranışı ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Sepiyolitın Yapısı, Türleri, Rezerv Durumu ve Kullanım Alanları (Sepiolite Structure, Types, Reserve Status and Usage Areas)

Kil minerallerinin atomik yapısı oktahedral ve tetrahedral olmak üzere iki temel birimden oluşmaktadır. Oktahedral tabaka, alüminyum, demir ve magnezyum atomlarının belli bir koordinasyon içinde düzenlendiği yakından paketlenmiş oksijenler ve hidroksillerden oluşur. Üç pozitif değerlikli alüminyum oktahedral tabakada bulunan katyon olduğunda, yükleri dengelemek için olası pozisyonların sadece üçte ikisi doldurulur. Konumların sadece üçte ikisi doldurulduğunda, mineral dioktahedral olarak adlandırılır. Pozitif yükü iki olan magnezyum mevcut olduğunda, yapıyı dengelemek için üç konumun tümü doldurulur ve mineral trioktahedral olarak adlandırılır. İkinci yapısal birim ise silika tetrahedral tabakadır. Tetrahedronlar, silika tetrahedral levha denilen şeyi oluşturmak için iki yatay yönde sonsuz tekrarlanan altıgen bir ağ oluşturacak şekilde düzenlenmiştir. Silika tetrahedral levha ve oktahedral levhalar, 1:1 kil mineral tabakasını (örneğin kaolinit) veya 2:1 kil mineral tabakalarını (örneğin illit, sepiyolit, paligorskit) oluşturur. Kaolinler, smektit, paligorskit ve sepiyolit gibi başlıca endüstriyel killerin yapısı ve bileşimi, her biri oktahedral ve tetrahedral tabakalardan oluşsa da çok farklıdır. Oktahedral ve tetrahedral tabakaların düzeni ve bileşimi, killerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıkları meydana getirir (Murray, 2006; Nurul ve diğ., 2017). Kil mineralinin elektriksel olarak nötr veya negatif yüklü yapısı, kilde tetrahedral ve oktahedral tabakaların birleşmesi sonucu oluşabilir (Suzanne ve diğ., 2017). Katyonik kil doğada yaygındır ve küçük katyonlarla dengelenmiş negatif yüklere sahip alüminosilikat katmanlarından oluşur. Bunlar, endüstriyel uygulamalar için geniş çapta incelenen sepiyolit, montmorillonit, palygorskite ve bentonit gibi bileşikler içerir (Elshaday ve diğ., 2021). Çeşitli sayıda kilin varlığı bazal aralık, kimyasal bileşim ve şişme davranışı olarak üç temel kritere dayanır. Killerin su moleküllerini yapılarına alma yeteneği, şişme davranışı olarak bilinir ve killer için önemli bir özelliktir. Genel olarak killer, doğal ve sentetik killer olarak geniş bir şekilde kategorize edilebilir (Nurul ve diğ., 2017). Killerin genel sınıflandırılması Şekil 1’de gösterilmektedir.

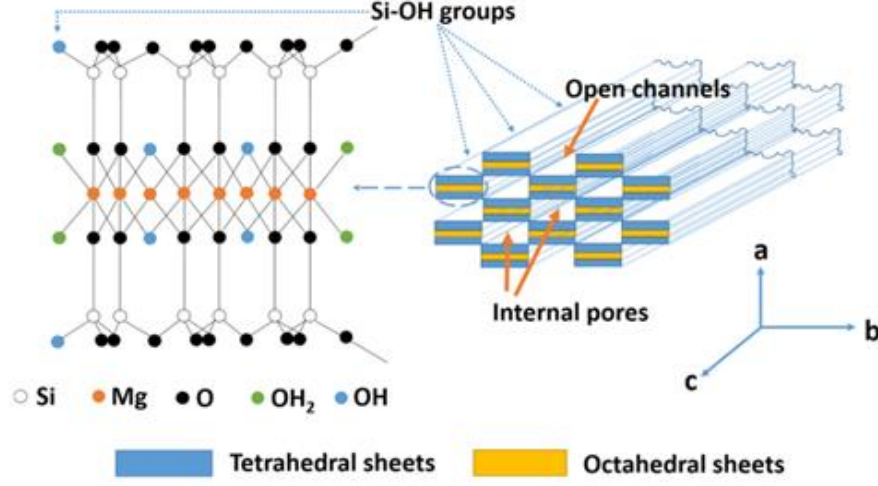


Şekil 1. Killerin sınıflandırılması

Figure 1. Classification of clays

Sepiyolit ($\text{Si}_2\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), lifli bir morfolojiye sahip doğal bir hidratlanmış magnezyum silikattır (Qingjie ve diğ., 2018). Sepiyolitın genel yapısı, c-ekseni yönünde (fiber eksen) blok ve tünellerin birbiri ardına dizilmesinden oluşmaktadır (Duman ve diğ., 2015). Sepiyolit 2:1 tabakalı bir yapıya sahiptir (Murray, 2006; Nurul ve diğ., 2017). Her bir blok, iki tetrahedral silika tabakadan ve Mg içeren merkezi

bir oktahedral tabakadan oluşur. Silika tabakalarının süreksizliğinden dolayı silikat tanelerinin dış yüzeylerinde silanol grupları (Si-OH) yer almıştır (Duman ve diğ., 2015). Sepiyolit yapı Şekil 2’de gösterilmektedir (Liu ve diğ., 2020).



Şekil 2. Sepiyolit yapı (Liu ve diğ., 2020)

Figure 2. Structure of sepiolite

Sepiyolit içeriğinde farklı yerlerde konumlanmış dört farklı su molekülü mevcuttur (Çağlar, 2019; Doğan ve diğ., 2008);

- Higroskopik su/Fiziksel su: Mineral yüzeyine emilmiş su molekülleridir (Çağlar, 2019).
- Zeolitik su: Tetrahedral tabakadaki oksijen atomları ile veya diğer su molekülleri ile hidrojen bağı yapmış su molekülleridir (Duman ve diğ., 2015).
- Kristal/Bağlı/Koordine su: Oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülleridir (Duman ve diğ., 2015).
- Hidroksil/Bünye suyu: Oktahedral tabakanın merkezinde magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülleridir (Liu ve diğ., 2020).

Sepiyolit doğada iki şekilde bulunur; α -sepiyolit (lületaşı) ve β -sepiyolit (sedimanter sepiyolit, tabakalı sepiyolit, sanayi sepiyoliti), bu ikisi bileşimi, bazı özellikleri ve kullanım alanlarıyla birbirinden ayrılır. α -sepiyolit yoğun ve katı yumrular halindedir, pipo, süs ve takı eşyaları, tespih, biblo gibi eşyaların yapımında kullanılır ve Türkiye'nin Eskişehir, Konya illeri civarında oluşur. β -sepiyolit katmanlı, yassı, küçük ve yuvarlak partiküller veya camsı agregalar halinde bulunur. β -sepiyolit, Türkiye'nin Eskişehir, Çanakkale, Bursa, Isparta ve Kütahya illeri civarında oluşum göstermektedir (Burçak ve Yalçın, 2016).

Fillosilikatlar (tabakalı silikatlar) grubuna ait sepiyolit lifli yapısı, büyük mikro gözenek hacmi, yüksek yüzey alanı, kristal morfolojisi ve kimyasal kompozisyonu gibi özellikleriyle birçok kullanım alanına sahiptir (Burçak ve Yalçın, 2016; Murray, 2006). Bir başka arzu edilen özelliği ise uzun ince parçacıkların herhangi bir sıvıya eklendiğinde yüksek viskoziteye neden olmasıdır (Murray, 2006). Sepiyolit endüstriyel uygulamaları ile ilgili olarak dikkate alınması gereken önemli bir parametre, partiküllerin aglomera olma eğilimidir. Bu bağlamda, özellikler yığılma durumuna bağlı olarak değişir. Sepiyolit, istenilen özelliklere göre demetler halinde veya tek tek iğneler halinde kullanılabilir. Demetler, sert parçacıklar üretmek için birbirine bağlanan birçok ayrı iğneden oluşur. İğnelerin bu şekilde paketlenmesi sonucunda, endüstriyel adsorbanlar, çevre deodorantı, renk giderici ajanlar, topaklanma önleyici ajanlar, farmasötik kullanımlar, tarım kimyasalları için taşıyıcılar gibi uygulamalarda yüksek absorpsiyon kapasitesi nedeniyle yaygın olarak kullanılan oldukça gözenekli bir malzeme elde edilir. Sepiyolit geniş endüstriyel uygulamaları sorptif, reolojik ve katalitik olarak sınıflandırılabilir (Galan ve Singer, 2011). Sepiyolit birçok akademik çalışmada atık sulardan, boyar madde (Duman ve diğ., 2015; Largo ve diğ., 2018; Qingjie ve diğ., 2018; Silvia ve Rui, 2016), ağır metal (Gaber ve diğ., 2018), florür (Lee ve diğ., 2020), fosfat (Hong ve diğ., 2020), kansorejen madde (Yan ve diğ., 2020), kafein (Junior ve diğ.,

2020) gibi birçok kirleticinin giderimi için adsorbent madde olarak kullanılmaktadır. Atık su arıtımı dışında, hayvan altlığı olarak, deterjan ve temizlik maddelerinde sert suların yumuşatılmasında, kozmetikte kıvam arttırıcı olarak, ilaç sektöründe dolgu malzemesi olarak uygulamaları vardır (Meşecikli, 2014; Meşe ve diğ., 2018). Metanolden hidrokarbon üretimi, sıvı yakıtların hidrojenasyonu, olefinlerin doygun olmayan karbon bağlarının hidrojenasyonu gibi katalik uygulamaları, tarımda toprak düzenleyici, gübre (Hong ve diğ., 2020), asfalt kaplamalarında asbest yerine kalınlaştırıcı olarak, kağıt, filtre ve kauçuk sanayisinde dolgu maddesi olarak reolojik uygulamaları ve lif takviyeli çimento üretiminde (Saka ve diğ., 2018), tuğla ve seramik üretiminde de katkı maddesi olarak çeşitli kullanım alanları mevcuttur. Farmasötik ürünlerde ve kozmetiklerde killer, kimyasal özellikleri (kararlılık, kimyasal saflık ve formülasyondaki diğer bileşenlerden herhangi biriyle veya koşullandırma materyalleri ile reaksiyona girmeme), fiziksel özellikleri (doku, su içeriği, partikül boyutu), toksikolojik özellikleri (atoksisite, mikrobiyolojik güvenlik ve saflık) ve organoleptik özellikleri (renk ve tat) ile kullanım için uygundur. Bu kil mineralleri, kokusuz ve tatsız, ince, beyaz renkli tozlar olarak ve pütürsüz yapıda oluşur (Galan ve Singer, 2011). Sepiyolit, şişmeyen ve gözenekli yapısı sayesinde sorunlu toprakların yönetiminde tarımsal sistemde kullanılabilir (Hamid ve diğ., 2021). Sepiyolit kullanım alanları Şekil 3'te özetlenmiştir.



Şekil 3. Sepiyolit kullanım alanları

Figure 3. Usage areas of sepiolite

Sepiyolit Türkiye, Somali Ceelbuur, Güney Orta Çin ve İspanya'da önemli rezervlere sahip ucuz ve bol miktarda var olan doğal bir kil mineralidir (Lee ve diğ., 2020). Dünyada sedimanter sepiyolit büyük bir çoğunluğu (15-20 milyon ton) İspanya'da bulunmaktadır (Burçak ve Yalçın, 2016). İspanya en büyük sepiyolit üreticisidir ve dünyanın yıllık üretiminin yaklaşık %95'ini oluşturmaktadır. Atapulgit, sepiyolit ve kalsiyum montmorillonit dahil olmak üzere tüm dolgun toprak killerinin toplam dünya üretiminin 3,3 milyon tonu aştığı tahmin edilmektedir. 2010 yılında sepiyolitinin yıllık tonajı 850.000 ton olarak tahmin edilmiştir (Galan ve Singer, 2011). Dünyadaki toplam sepiyolit rezervinin 350 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir (Çağlar, 2019). MTA'nın 2013 raporuna göre Türkiye'deki sanayi sepiyolitinin rezervi ise 13,5 milyon ton civarındadır (Burçak ve Yalçın, 2016). Bu bilgiler farklı kaynaklarda değişkenlik göstermektedir. Dünyadaki bazı sepiyolit oluşumları Dünya Sağlık Teşkilatının (WHO) normlarını karşılamamaktadır. Bazı Afrika ülkelerindeki oluşumlar (Kenya, Namibya ve Tanzanya) ise düşük reolojik özellik ve yapısal farklılıklar nedeniyle sadece basit sorptif amaçlara uygun kullanılabilir (Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 2021).

Türkiye'deki sepiyolit yatakları, özellikle Eskişehir Havzası yataklarından bahsetmekle birlikte, yaygın dağılımları ve kaliteleri nedeniyle önemlidir. Önemli şehirleri referans olarak sepiyolit yatakları ile üç sektör oluşturulabilir; Eskişehir-Konya, Denizli ve Sivas. Sadece Eskişehir ilinde nodüler sepiyolit için toplam rezerv yaklaşık 17.000 tondur. İç Anadolu'da tabakalı, saf ve dolomitik sepiyolitlerin (>%50 sepiyolit) yaklaşık 1,5 milyon ton rezervi belirlenmiş olup, birkaç milyon ton sepiyolitli dolomit (<%50 sepiyolit) olduğu tahmin edilmektedir. Saf ve safa yakın nodüler sepiyolitler 20-40 ton/yıl olarak üretilmekte ve boru, boru kaplama ve sanat eseri, süs ve pres malzemeleri yapımında tüketilmektedir. Tabakalı sepiyolitlerin, üretimleri yıldan yıla değişmekle birlikte 1990'lı yıllarda kabaca 20.000-60.000 ton/yıl'a ulaşmış ve sınırlı miktarlarda pet-kum, emici ve petrokimya sanayinde kullanılmıştır (Galan ve Singer, 2011).

Türkiye'deki sepiyolit miktarı Dünya'daki toplam rezervin %16'sını oluşturmaktadır (Çağlar, 2019). Lületaş rezervleri ülkemiz haricinde Tanzanya, Somali, Kenya ve Meksika'da bulunmaktadır (Sabah ve Çelik, 1999). Türkiye'de en önemli lületaş yatakları Eskişehir ve Konya illerinde bulunmaktadır. Sedimanter sepiyolit en çok İspanya'da olmakla birlikte ABD, Çin ve Türkiye'de yatakları bulunmaktadır. MTA Genel Müdürlüğü tarafından 1990 yılında sedimanter sepiyolit rezervleri ile ilgili araştırmalar yapılmaya başlanmıştır (Çağlar, 2019). Türkiye'nin ekonomik olarak değerlendirilebilecek endüstriyel sepiyolit yatakları, Eskişehir, Çanakkale, Tokat, Bursa, Kütahya ve Isparta'da bulunmaktadır (Burçak ve Yalçın, 2016). Ülkemizde endüstriyel sepiyolit üretimi, Eskişehir-Sivrihisar güneyi Neojen havzasında, İlyaspaşa ve Yenidoğan köyleri civarındaki ocaklarda zaman zaman yürütülmektedir. Buna ilaveten, Günyüzü-Kayakent civarında da dolomitli sepiyolit üretimi yapılmaktadır (Sabah ve Çelik, 1999). Bu anlamda Türkiye sepiyolit içeriği %50'den fazla, reolojik sınıfa zenginleştirilebilecek rezerv miktarında Dünya'da 2. Sıradadır (Burçak ve Yalçın, 2016).

Fiziksel özellikleri (Physical characteristics)

Sepiyolit, yüksek spesifik yüzey alanı, lifli form, gözenek boşlukları, tünel bileşimi, kristal morfolojisi, yüzey aktivitesi ve düşük katı konsantrasyonlarında kararlı yüksek viskoziteli süspansiyonların oluşumu gibi özel özelliklere sahiptir (Nurul ve diğ., 2017). Sepiyolit diğer kil mineralleriyle karşılaştırıldığında benzersiz gözenek yapısı sayesinde en iyi adsorpsiyon özelliği gösteren kil olarak kabul edilmektedir (Qingjie ve diğ., 2018). Yüksek yüzey alanına (300 m²/g), büyük gözenek hacmine sahiptir ve yüzeyindeki silanol grupları sayesinde çeşitli katalitik uygulamalarda kullanılabilir (Meşe ve diğ., 2018). Sepiyolit su tutma potansiyeline sahiptir ve bazı araştırmalarda toplam ağırlığının %250'sine kadar su tutabilir (Hamid ve diğ., 2021). Sepiyolit gözenekli yapısı sayesinde şişme göstermez (Doğan ve diğ., 2008; Junior ve diğ., 2020). Kil mineralinin şişmesi, kil mineral tipine, elektrolit konsantrasyonuna ve çözeltideki katyonların doğasına bağlıdır (Suzanne ve diğ., 2017). Literatürde yapılan bir çalışmaya göre (Silvia ve Rui, 2016), nitrojen adsorpsiyonu yöntemi ile sepiyolit yüzey alanı 108 m²/g olarak bulunmuştur, "Son Nokta" yöntemi kullanılarak ise 175 m²/g olarak tahmin edilmiştir. Bu değer, nitrojen adsorpsiyonu (108 m²/g) ile ölçülen yüzey alanı ile büyük oranda uyumludur ve kilin şişmediğini doğrular. Sepiyolit hafif, düşük özgül ağırlıklı, yüksek adsorpsiyon (Sarı ve diğ., 2013) ve düşük katyon değişim kapasitesine (20-45 meq/100 g) sahip (Çetişli, 1988), toksik olmayan, ucuz (Hong ve diğ., 2020), ikinci bir kirlilik oluşturmayan bir kil mineralidir (Qingjie ve diğ., 2018). İçeriğindeki organik madde türüne ve miktarına bağlı olarak genelde renkleri beyaz, krem, gri, pembe, açık sarı olabilmektedir ayrıca toprağımsı, kaygan, ince taneli, katı bir görünüme sahiptir (Burçak ve Yalçın, 2016). Farklı killer, malzemelerin bileşimlerine bağlı olarak farklı dış görünüşler sunar (Nurul ve diğ., 2017). Lifli kil minerallerinin oluşumu için optimum pH, sepiyolit için, 8-9'dur (Galan ve Singer, 2011). Alkali doğası nedeniyle sepiyolit, toprak pH'nı önemli ölçüde nötr veya bazik olarak değiştirebilir (Hamid ve diğ., 2021). Sepiyolit fiziksel özellikleri kısaca Çizelge 1'de verilmiştir (Sabah ve Çelik, 1999). Sepiyolit ve paligorskit, modüle edilmiş lifli yapılarının bir sonucu olarak "özel" killer olarak kabul edilir. Bu olağandışı kristal yapı, esas olarak onların benzersiz fiziko-kimyasal özelliklerinden ve yüzey alanı, gözeneklilik, dehidrasyon ve yüksek sıcaklık fazları ve sorpsiyon aktif merkezleriyle ilgili önemli özelliklerinden sorumludur (Galan ve Singer, 2011).

Çizelge 1. Sepiyolit fiziksel özellikleri (Sabah ve Çelik, 1999)*Table 1. Physical properties of sepiolite*

Yapı	2:1 tabakalı, Lifli, Toprağimsi
Görünüm	Kaygan, katı
Renk	Beyaz, krem, kahverengi, pembe, açık sarı
Lif Boyutları	
Uzunluk	100 Å
Genişlik	100-300 Å
Kalınlık	50-100 Å
Gözenek Boyutları	
Mikropor Çapı	15 Å
Mezopor Yarıçapı	15-45 Å
Yoğunluk	2-2.5 g/cm ³
Sertlik (Mohs'a göre)	2-2,5
Kırılma İndisi	1,5
Kurutma Sıcaklığı	40 °C
Erime Sıcaklığı	1400-1450 °C

Mineralojik yapı ve Asit Aktivasyonu ile Değişimi (Mineralogical structure and Change with Acid Activation)

β -sepiyolit genellikle saflık derecesi %90'ın üzerindedir. Sepiyolite eşlik eden ikincil mineraller ve safsızlıklar ise genelde dolomit ya da smektit grubu killer ile manyezit, paligorskit ve detritik minerallerdir. Sepiyolit içerisinde karbonatlı mineraller ile birlikte, kuvars, feldspat ve fosfat içeren safsızlıklara da rastlamak mümkündür. Ayrıca, sepiyolite koyu renk veren organik maddeler de yer alabilmektedir. Ancak bu oran genellikle %10'un altındadır. Dolomitli sepiyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler. Sepiyolit içeriğinin %50'nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepiyolitli dolomit niteliğini kazanır. Ancak, ana sepiyolit seviyesindeki malzemede sepiyolit hemen her zaman %10 ve daha fazla oranlarda bileşimde yer alır (Burçak ve Yalçın, 2016). Sepiyolitlerin kimyasal bileşimleri bazı örnekler dışında genellikle ideal formüllere çok yakındır. Saf sepiyolit Mg:SiO₂ oranı 2:3'tür. Sepiyolit ile yaygın olarak ilişkilendirilen diğer Mg-kil mineralleri, kerolit (oran 3:4) ve Mg-smektit saponit (oran 2:3) ve stevensittir (oran 1:2). Karbonat mineralleri genellikle sepiyolit, en yaygın olarak dolomit ayrıca kalsit ve manyezit ile birlikte bulunur (Galan ve Singer, 2011). Çizelge 2'de sepiyolit çeşitli bölgelere ait kimyasal bileşimi verilmektedir. Çizelgedeki (4), (5), (6) numaralı sepiyolit numunelerinin yüksek oranda CaO içerdiği görülmektedir. MgO miktarının ise tabloda verilen tüm sepiyolit numuneleri için yüksek oranda olduğu açıktır. Yüksek oranda CaO ve MgO içeriği sepiyolit dolomitli (CaMg(CO₃)₂) bir yapıya sahip olduğunun göstergesidir (Meşe ve diğ., 2018).

Çizelge 2. Sepiyolitin kimyasal bileşimi*Table 2. Chemical composition of sepiolite*

Bileşim (%)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
SiO ₂	69.52	52.78	68.147	38.58	30.70	31	63.160	53.65	49.77	63.10
Al ₂ O ₃	2.89	0.91	0.140	2.59	4.20	4	6.181	2.06	1.19	1.08
CaO	0.38	4.57	3.514	31.78	18.25	18	2.867	1.48	0.12	0.49
MgO	24.71	23.75	27.420	25.65	17.95	18	23.958	22.83	21.89	23.80
Fe ₂ O ₃	1.59	0.49	0.724	1.40	1.01	1	2.637	1.12	0.48	0.27
Kızdırma Kaybı	-	17.30	-	-	27.75	28	-	18.16	-	-

(1) Balıkesir, Türkiye (Duman ve diğ., 2015), (2) Eskişehir, Türkiye (Çağlar, 2019), (3) Eskişehir, Türkiye (Largo ve diğ., 2018), (4) Incheon, Güney Kore (Hong ve diğ., 2020), (5) Eskişehir/Sivrihisar, Türkiye (Meşecikli, 2014), (6) Eskişehir, Türkiye (Meşe ve diğ., 2018), (7) Eskişehir/Sivrihisar, Türkiye (Erdoğan, 2018), (8) MCM Geology Turkey (Sabah ve Çelik, 1999), (9) Türkiye (Kok, 2013), (10) Vallecas/Madrid, İspanya (Galan ve Singer, 2011)

Farklı kimyasal bileşimlere sahip sepiyolit cevherlerinin adsorpsiyon kapasitesinin, karşılaştırmalı olarak incelendiği, Li Y. ve ark.'nın 2020 yılında yayınladıkları çalışmaları (Yan ve diğ., 2020), kanserojen madde olan Aflatoksin B₁ (AFB₁) maddesinin adsorpsiyonu üzerinedir. Bu çalışmada sepiyolit numuneleri Çin'in Henan (NYSEP), Hunan (XTSEP) ve Hebei (TSSEP) eyaletlerinden seçilmiştir. NYSEP, XTSEP ve TSSEP numunelerinin sırasıyla CaO içeriği (%27,5, %5,05 ve %12,5), MgO içeriği (%23,3, %12,8 ve %11,7) ve diğer bileşenler XRF analizi ile belirlenmiştir. Yüksek miktarda Si ve Mg, silika tetrahedral tabakalar ve magnezya oktahedral tabakalardan oluşan karakteristik kristal yapıdan, yüksek miktarda Ca ise kalsit ve dolomit gibi minerallerden kaynaklanır. Yüksek miktarda CaO ve MgO içeren TSSEP ve NYSEP numunelerinde XRD analiz sonuçlarına göre kalsit, dolomit ve kuvarsa ait şiddetli pikler görülmektedir. Aflatoksin B₁ maddesi için en iyi adsorpsiyon kapasitesine NYSEP numunesi ile ulaşılmıştır. Saf-NYSEP numunesinin XRD sonuçlarıyla karşılaştırıldığında montmorillonit kristalinin kırınım tepe noktalarının, AFB₁ molekülleri ile etkileşiminden dolayı kaybolduğu ortaya çıkmıştır. Montmorillonit, kalıcı negatif yüklü bir yüzeye ve ara tabaka uzayında değiştirilebilir katyonlara sahiptir. AFB₁ iyon-dipol etkileşimleri yoluyla değiştirilebilir katyonlar tarafından yakalanabilir. Ek olarak, AFB₁ molekülünde, kısmen pozitif yüklü karbon atomları aracılığıyla negatif yüklü montmorillonit yüzeyindeki elektronları paylaşabilen iki karbonil grubu vardır. Bu nedenle NYSEP'de montmorillonit varlığının, AFB₁'in adsorpsiyonunda önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir.

Sepiyolit uygulamalarıyla ilgili önemli özellikler; partikül büyüklüğü, partikül şekli, yüzey alanı, yüzey kimyası ve belirli bir uygulamaya özgü diğer fiziksel ve kimyasal özellikleridir. Bu mineral özelliklerinin tümü termal ve kimyasal işlemlerden etkilenir (Yıldız ve Yanlızoğlu, 2020). Adsorbanların adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için çeşitli aktivasyon yöntemleri kullanılır. Adsorbanın yüzey alanının artması daha çok madde tutacağı anlamına geldiğinden yapılan işlemler yüzey alanını arttırmaya yöneliktir. Aynı zamanda yapılan aktivasyon işlemleriyle adsorban maddenin içerisindeki safsızlıklardan da kurtulmak mümkündür (Künce, 2007). Sepiyolitin yüzey alanını ve gözenek yapısını iyileştirmede en sık kullanılan yöntemler ise öğütme, asit aktivasyonu ve ısı aktivasyonudur (Yıldız ve Yanlızoğlu, 2020). Termal aktivite veya asitle muamele, killerin özelliklerini, özellikle de adsorpsiyon özelliklerini etkileyen, yüzey alanı ve gözenekliliği değiştiren önemli yapısal değişikliklere neden olur (Galan ve Singer, 2011).

Organik ve termal modifikasyon çok az kimyasal eklenmesi veya hiç kullanılmaması nedeniyle en iyi seçenek olabilir. Bununla birlikte, termal modifikasyonda aşırı yüksek sıcaklıklar, killerin yanmasına ve etkisiz hale gelmesine neden olabilir. Bu nedenle, her bir kil mineral türü için uygun kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi için daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır (Otunola ve Ololade, 2020).

Asit aktivasyonu yönteminde, kil minerallerinin özgül yüzey alanını, gözenek hacmini ve adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için genellikle nitrik asit (HNO_3), hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H_2SO_4) veya fosforik asit (H_3PO_4) çözeltileri kullanılır. Bu işlem, değiştirilebilir katyonların H^+ ile yer değiştirmesine, kalsit ve alçı gibi bazı safsızlıkların çözünmesine, tetrahedral tabakadaki bazı alüminyum iyonlarının ve oktahedral tabakadaki bazı demir, alüminyum ve magnezyum iyonlarının uzaklaşmasına neden olur. Sepiyolit ana mineral bileşeni ve mevcut diğer kil ve kil dışı minerallerin türü ve miktarı, adsorpsiyon özelliklerinde önemli bir rol oynar (Erdoğan, 2018).

Literatürde yapılan çalışmalarda sepiyolit morfolojisi ve kimyasal bileşimi yapılan XRD, SEM, XRF, BET, DTA/TG vb. analizler ile incelenmiştir. Çeşitli asitler kullanılarak yapılan modifikasyon işlemlerinin sepiyolit yapısına ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırılmıştır. Erdoğan B.A., 2018 yılında yaptığı çalışmada sepiyolit ve bentonit kil minerallerini sülfürik asit ile muamele ederek hidrojen adsorpsiyonunda kullanmıştır. Sepiyolit numuneri Eskişehir'in Sivrihisar bölgesinden sağlanmıştır. Yapılan XRD analiz sonucunda dolomit safsızlığına ait pikler tespit edilmiştir. Sepiyolit farklı konsantrasyonlarda (0,5, 1, 2, 4 M) sülfürik asit (H_2SO_4) ile aktifleştirilmiştir. 0,5 M H_2SO_4 konsantrasyonunda bile dolomit piklerinin kaybolduğu işlem sonrası yapılan XRD analiziyle belirlenmiştir. BET analizi sonuçları incelendiğinde ise 0,5 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş sepiyolit en yüksek özgül yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olduğu tespit edilmiş ve bu nedenle en iyi adsorpsiyon kapasitesi de 0,5 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş sepiyolit ile gerçekleşmiştir. Araştırmacı yüksek konsantrasyonlardaki asit muamelesinin sepiyolit iskelet yapısının bozulmasına ve adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olduğu sonucuna varmıştır. Yıldız D. ve arkadaşları, 2020 yılında yaptıkları çalışmada adsorban malzeme olarak kullanılan β -sepiyolit öğütme ve kimyasal aktivasyon yöntemleri ile yüzey özelliklerinin geliştirilmesini amaçlamışlardır. Çalışmanın ilk aşamasında sepiyolit numuneleri kuru, yaş ve kriyojenik öğütme ortamlarında ve farklı öğütme sürelerinde (1, 5, 10, 15 dk) öğütülmüştür. Kontrolsüz yapılan öğütme işleminin sepiyolit yapısını oluşturan lifleri ezerek bozduğu bilinmektedir. Kuru öğütme işleminde öğütme süresindeki artışa bağlı olarak sepiyolitik yapı çökmekte ve iğne şeklindeki elyaf yapısını bozmadan lifleri serbest bırakmak zorlaşmaktadır. Çalışmanın ikinci aşamasında β -Sepiyolit kimyasal aktivasyonu, H_3PO_4 (fosforik asit) ve HCl (hidroklorik asit) olmak üzere iki farklı asit ve üç farklı asit konsantrasyonunda (0,5 M, 1 M ve 2 M) yapılmıştır. Isıl aktivasyon işleminde ise sepiyolit örnekleri üç farklı asit konsantrasyonunda, yapılan emdirme işleminden sonra 100°C ' de 30 dk aktive edilmiştir. BET yüzey alanları incelendiğinde her üç öğütme ortamında da öğütme süresinin artması ile yüzey alanının 10 dk'lık öğütmeye kadar arttığı daha sonra azaldığı görülmüştür. En yüksek yüzey alanı $268,20 \text{ m}^2/\text{g}$ ile kuru öğütme ortamında elde edilmiştir. Hidroklorik asit ve fosforik asit aktivasyonu sonrası örneklerin yüzey alanları incelendiğinde her üç asit konsantrasyonunda da sepiyolit aktivasyon öncesi yüzey özelliklerine göre iyileşme sağlandığı belirlenmiştir. Aktivasyon öncesi sepiyolit yüzey alanı $193,71 \text{ m}^2/\text{g}$ iken hidroklorik asit aktivasyonu sonrası ölçülen en yüksek yüzey alanı $459,81 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak 1 M HCl asit konsantrasyonunda, fosforik asit aktivasyonu sonrası ise en yüksek yüzey alanı $462,60 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak 1 M H_3PO_4 asit konsantrasyonunda elde edilmiştir. Fosforik asidin (H_3PO_4) daha yüksek yüzey alanı oluşturmasının nedeni, aktivasyon ortamında hidroklorik aside (HCl) göre daha fazla H^+ iyonu sağlaması olduğu belirtilmektedir. Asit aktivasyonu sırasında suyun ve bazı inorganiklerin yapıdan ayrılması gözenek duvarlarının zayıflamasına ve gözenek duvarlarının açılmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle, asit aktivasyonu mezo ve makro gözenek hacimlerinin miktarını artırabilir. Asit aktivasyonu esnasında oktahedral tabakada bulunan Mg^{2+} uzaklaştırılır, ancak tetrahedral tabakada koordine edilmiş Si^{+4} kalır ve sepiyolit amorf silikaya (Si-O-Si) dönüştüğünde başlangıçta mikro gözenekli olan yapı mezo gözenekli yapıya dönüşür. Isıl işlemler sırasında ise dış yüzeylerde adsorbe edilen su ve kanalların içindeki zeolitik su ısıtılarak uzaklaştırılır ve böylece sepiyolit adsorpsiyon kapasitesi artar. Gözenek yapısındaki değişiklikler, aktif yüzey alanında değişikliklere neden olur ve ayrıca taşınım

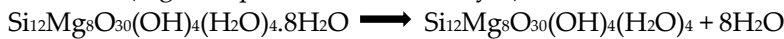
sınırlamalarını arttırabilir veya azaltabilir. Isıl aktivasyon yönteminde ise en yüksek yüzey alanı 382,82 m²/g olarak 0,5 M HCl ile ön işleme yapılan numunede elde edilmiştir. Sepiyolit yüzey özelliklerinin geliştirilmesinde asit aktivasyonunun daha verimli olduğu görülmüştür. Asit muamelesinden önce ve sonra sepiyolit XRD modelleri incelenmiştir. Piklerin pozisyonları hepsinde aynıdır ancak bazı piklerin şiddeti asit aktivasyonu yapılan numuneden farklıdır. Bu farklılık β sepiyolit yapısında bulunan yüksek orandaki dolomit mineralinin asit aktivasyonu sonrasında büyük oranda giderildiğini göstermektedir. Rietveld analiz sonuçlarına göre ham sepiyolit içindeki sepiyolit yüzdesi %81,76, dolomit yüzdesi ise %18,24 olarak tespit edilmiştir bu da sepiyolit mineralinin çok saf olmadığını göstermiştir. 1 M H₃PO₄ ile kimyasal aktivasyon sonrasında ise sepiyolit yüzdesi %98,82 ve dolomit yüzdesi %1,18 bulunmuştur. Asit aktivasyonu ile mineral içerisindeki safsızlıklar büyük oranda azalmıştır. Bunun yanı sıra asit aktivasyonu ve ısı aktivasyon karşılaştırıldığında sepiyolite hem asit ön işleminin yapılmış olması hem de ısı aktivasyonunun yapılması sepiyolit gözenek yapısının bozulmasına neden olmuştur. Bu bozulma neticesinde ısı aktivasyon sonucu mikro ve mezo gözenek hacmi dolayısı ile toplam gözenek hacmi ve yüzey alanı yalnızca asit aktivasyonu sonucu elde edilen özelliklere göre daha düşüktür. Bu durum sepiyolit adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olmuştur. Bu sonuçlar, sepiyolit yüzey özelliklerinin geliştirilmesinde asit aktivasyonunun yeterli olduğunu göstermektedir. Gaber S. ve arkadaşları, 2018 yılında yaptıkları çalışmada sepiyolit ile demir iyonlarının endüstriyel metildietanolamin (MDEA) çözücüsünden uzaklaştırılmasını amaçlamışlardır. Spesifik yüzey alanı nitrik asit (HNO₃) ile muameleden sonra 418,91 m²/g'dan 479,23 m²/g'a yükselmiştir. Ham sepiyolit keskin XRD zirveleri, yüksek derecede kristalliği gösterirken, nitrik asit muamelesi, sepiyoliti amorf bir yapıya dönüştürmüştür. Nitrik asit ile muamele edilmiş numunenin SEM görüntüleri, liflerin daha sık hale geldiğini ve parçacıkların ham sepiyolite kıyasla daha küçük hale geldiğini göstermiştir. Sepiyolit nitrik asit ile muamele edilmesi, MDEA'dan demir iyonlarının adsorpsiyonunu önemli ölçüde arttırmıştır. Varela F. ve arkadaşları, 2021 yılında yaptıkları çalışmada asit ile muamele edilmiş ve ısı işlem görmüş sepiyolite, birkaç alkilamonyum katyonu (oktilamonyum, heksadesilamonyum, tetradesiltrimetilamonyum ve heksadesiltrimetilamonyum) ilave ederek katyonik değişim yoluyla organofilik (hidrofilik yüzeylerin hidrofobik olmasını sağlama) özellik kazandırmayı amaçlamışlardır. Sulu çözümlerden BTEX'in (benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen) adsorpsiyonu üzerine çalışılmıştır. Sepiyolit ilk aşamada saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur, ikinci aşamada saflaştırılan sepiyolite hem asit aktivasyonu hem de ısı işlem uygulanmıştır. Üçüncü aşamada, organofilizite prosedürü, 1 M HCl ile muamele edilmiş, 100 °C'de ısıtılmış ve Na⁺ doymuş (SEP) sepiyolit üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu prosedür, en yüksek spesifik yüzey alanı ve katyon değişim kapasitesi verileri elde edilmesi nedeniyle seçilmiştir. Organik katyonun konsantrasyonu, sepiyolit katyon değişim kapasitesinin %200'üne eşittir. Son olarak, elde edilen malzemeler, kullanılan organik katyona göre etiketlenmiştir. Bunlar; oktilamonyum (OA-SEP), heksadesilamonyum (HDA-SEP), tetradesiltrimetilamonyum (TDTMA-SEP) ve heksadesiltrimetilamonyum (HDTMA-SEP) olarak kodlanmıştır. XRD analiz sonuçlarına göre, saflaştırılmış sepiyolit karakteristik kırınım yansımaları, ikincil fazların çoğunun ortadan kaldırılmasına bağlı olarak daha iyi bir tanım ve yoğunluk göstermiştir. Ham-sepiyolit numunesi, safsızlıkların varlığından dolayı çeşitli boyut ve şekillerde agregalar göstermiştir. Saflaştırma işleminden sonra, saf sepiyolit malzemesi, tipik sepiyolit olan 100 nm genişliğinde büyük lifler ve iyi tanımlanmış kenarlarla asiküler morfoloji göstermiştir. Saf sepiyolit ve ham sepiyolit TG ve DTG eğrileri sonucunda saflaştırılmış materyal, ham numuneninkinden (%28,3) daha düşük, %19,7'lik bir toplam ağırlık kaybı göstermiştir. Bu fark, saflaştırma işlemi sırasında organik madde ve karbonatların ortadan kaldırılmasıyla ilişkilendirilebilir. 100 °C'deki ısı işlem, açık ve zeolitik kanalların dehidrasyonunu sağlayarak daha iyi adsorbat erişimine izin verir. 12 saat boyunca 1.0 M HCl ile işleme tabi tutulan malzeme ve 100 °C'de (SEP) ısı, saflaştırılmış malzemeye göre kristallik kaybı göstermemiştir. Aksine, uzun süreler boyunca daha yüksek asit konsantrasyonları, dört yüzü tabakadan alüminyum sızması nedeniyle malzeme yapısını etkilemiş, yük dengeleme ihtiyacını ortadan kaldırmış ve karbon değişim kapasitesini azaltmıştır. Öte yandan, daha yüksek sıcaklıklar (200 °C ve 300 °C), magnezyumla koordineli su moleküllerinin kademeli olarak kaybına neden olur, böylece yapı çöker ve gözeneklerin erişilebilirliği engellenir. Organo-

sepiyolitler, malzemeye organik katyonun dahil edilmesiyle bağlantılı olarak, SEP'den daha büyük bir toplam ağırlık kaybı göstermektedir. Organo-sepiyolit materyaller, sepiyolit yüzeyinde absorbe edilen su moleküllerinin buharlaşmasına karşılık gelen 20– 200 ° C sıcaklık aralığında daha düşük bir DTG pik yoğunluğu sergilemiştir. Bu düşük yoğunluk, su içeriğindeki azalmaya bağlanabilir. Organo-sepiyolit materyalleri, dahil edilen organik katyonların termal ayrışmasına karşılık gelen 200–500 ° C sıcaklık aralığında geniş bir DTG zirvesi göstermiştir. BTEX'in elde edilen malzemeler üzerindeki maksimum adsorpsiyon kapasitesi, şimdiye kadar bildirilenlerden daha yüksek olan 81,19-1448,42 mg/g aralığında değerler göstermiştir. Bu çalışmada, asit aktif sepiyolit için 81,19 mg/g, OA-sepiyolit için 489,49 mg/g, HDA-sepiyolit için 925,28 mg/g, HDTMA-sepiyolit için 1165,88 mg/g ve TDTMA-sepiyolit için 1448,42 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bildirilmiştir. Organo-sepiyolit malzemeler, sulu çözeltilerden BTEX bileşiklerinin adsorpsiyonunda yüksek bir potansiyel sergilemiştir. Liu L. ve arkadaşları, 2018 yılında yaptıkları çalışmada DETA (Dietilentriamin)'nin asitle modifiye edilmiş sepiyolit içine emdirilmesiyle CO₂ adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Karakterizasyon yöntemleri, DETA'nın asitle modifiye edilmiş sepiyolite etkili bir şekilde emprenye edildiğini ortaya çıkarmıştır. Sepiyolit için önce saflaştırma işlemi uygulanmış ardından gözenek yapısını iyileştirmek ve yüzey alanını arttırmak için %20'lik HCl çözeltisi ile 18 saat karıştırılmıştır ve süzülükten sonra 108 °C'de kurutulmuştur. Elde edilen sepiyolite SH-18 adı verilmiştir. CO₂ adsorpsiyonu deneysel sonuçları, aynı anda asit aktivasyonunun ve amin yüklemesinin CO₂ adsorpsiyon kapasitelerini iyileştirdiğini göstermiştir. Amin yüklü asitle modifiye edilmiş sepiyolit için, emprenye edilmiş aminin düşük dozajı, aminler tarafından gözenek tıkanması nedeniyle CO₂'nin taşınması ve reaksiyonunda adsorpsiyon kapasitelerini düşürmüştür. En yüksek CO₂ adsorpsiyon performansı, 0,8 g-DETA yüklemeli asitle modifiye edilmiş sepiyolit ile 1.65 mmol/g değerine ulaşmıştır.

Sepiyolit'in Termal Davranışı (Thermal behavior of sepiolite)

Sepiyolit dört farklı tipte su molekülü içerir: (1) higroskopik, (2) zeolitik, (3) bağlı/kristal ve (4) hidroksil su (Doğan ve diğ., 2008). Sıcaklık arttıkça bu su molekülleri farklı termal davranış sergiler bu da sepiyolit'in yapısal ve morfolojik değişime uğramasına neden olur. Diferansiyel Termik Analiz (DTA) ve Termo Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri ile simultane olarak belirlenebilen bu değişimlerin, farklı sıcaklık bölgeleri dikkate alınarak söz konusu bölgelerdeki faz değişimlerine ait kimyasal formüller aşağıda verilmiştir (Tartaglione ve diğ., 2008).

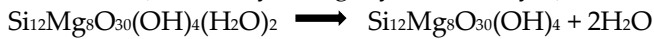
20-200 °C (higroskopik ve zeolitik su kaybı)



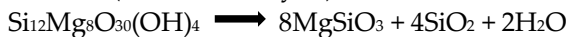
200-400 °C (kristal suyun yarısının kaybı)



400-700 °C (kristal suyun diğer yarısının kaybı)



700 °C > (dehidroksilasyon)



Termal analitik yöntemler, sıcaklık arttıkça bazı numune özelliklerindeki farklılıkları veya ilave ısının bir fonksiyonu olarak numune ile standart malzeme arasındaki sıcaklık farklarını izler. Bu yöntemler genellikle malzemeleri karakterize etmek için katılara uygulanır. Termo-gravimetrik analiz (TG), numunenin kütledeki değişimi sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir. Bu yöntem, numunenin saflığını, numunenin su, karbonat ve organik içeriğini belirlemek ve ayrışma reaksiyonlarını incelemek için kullanışlı bir yöntemdir. Diferansiyel termal analiz, sisteme ısı uygulandığında numune ile referans malzeme arasındaki sıcaklık farkının ölçülmesidir. Bu yöntem, endotermik ve ekzotermik işlemlere duyarlıdır: faz geçişleri, dehidrasyon ve ayrışma, redoks veya katı hal reaksiyonlarını içeren bir yöntemdir (Khusairy ve diğ., 2021).

Kil mineralleri farklı şekillerde ısıtılabilir: (i) herhangi bir katkı maddesi veya ön işlem yapılmadan; (ii) ısıtmadan önce çeşitli reaktiflerle karıştırılarak; (iii) asit aktivasyonu gibi ön işlemden sonra; veya (iv)

ön ısıtma ve ön işlemden sonra, örneğin asit aktivasyonu yapıp daha sonra yeniden ısıtma işlemi gibi olabilmektedir.

Çok çeşitli başlangıç malzemeleri ve ısıtma rejiminde yer alan birçok değişken göz önüne alındığında, kil minerallerinin termal modifikasyonu için bir dizi seçenek mevcuttur. Doğal killerin yapılarında bulunan safsızlıklar da rol oynayabilir. İstenen özellikleri geliştirmek veya istenmeyen özelliklerin gelişmesini önlemek için gereken ön aktivasyon sıcaklıkları farklı kil minerallerine göre değişir. Bazı mineraller tercihen susuz formda, bazıları ise dehidroksile formda kullanılır. Isıtıldığında, tüm kil mineralleri çeşitli derecelerde dehidrate oldukları bir sıcaklık aralığından geçer. Adsorbe, gözenek ve ara katman suyunu kaybederler. Bu sıcaklık aralığının üst bölgesinde dehidrasyon ve dehidroksilasyon üst üste gelebilir. Dehidrasyon, kontrol edilebilecek ve faydalanılabilecek değişikliklere neden olur. Adsorbe edilen su kaybı, kil mineralinin makro ve mikro gözenekliliğini ve plastisitesini değiştirir. Makro ve mezoporlar partikül-partikül etkileşimlerinden kaynaklanırken, mikro gözenekler hidratlı ve sütunlu kil minerallerinin ara katman boşluklarında, sepiyolit veya paligorskit kanallarında ve ayrıca birbirine bağlı lifler veya kil mineral tabakaları arasında meydana gelir. Kil mineral agregalarının gözenekliliği, su içeriği ile yakından ilişkilidir. Isıtıldığında, su boşaltılır ve gözeneklilik değişir. Asit aktivasyonu da gözenekliliği artırır. Bu nedenle, bu özellik asit muamelesi ve ısıl işlem kombinasyonu ile değiştirilebilir (Heller-Kallai, 2013).

Literatürde sepiyolit kil mineralinin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için ısıl işlem yöntemini kullanan birçok çalışma vardır. Bu çalışmalardan bazılarının DTA/TG analiz koşulları ve sonuçları Çizelge 3'te özetlenmiştir. Sunulan çalışmalarda DTA/TG işlem koşullarında, sıcaklık aralığı oda sıcaklığından 1000 °C sıcaklıklara kadar seçilmiştir (Meşecikli, 2014; Sarıkaya ve diğ., 2020; Yenişol, 2020). Isıtma hızı genelde 10 °C/dk olarak seçilmiştir. Kok M.V., 2013 yılında yaptığı çalışmasında farklı ısıtma sıcaklıkları (5,10,15 °C/dk) ile karşılaştırmalı olarak çalışmıştır. Isıtma ortamı olarak genelde N₂ (Azot) atmosferi tercih edilmiştir ancak hava akımı ortamında da yapılan çalışmalar vardır (Junior ve diğ., 2020; Sarıkaya ve diğ., 2020; Yenişol, 2020). DTA/TG analiz sonuçlarına göre ilk gözlemlenen su kaybı higroskopik ve zeolitik su kaybıdır. Meşe E. ve arkadaşlarının, 2018 yılında yaptıkları çalışmaya göre 30-200 °C sıcaklık aralığında higroskopik su kaybı gerçekleşmiştir. 200-400 °C arasında ise zeolitik su çıkışı gözlemlenmiştir. Meşecikli H.'nin 2014 yılında yaptığı çalışmasında ise 31-99 °C sıcaklık aralığında zeolitik ve higroskopik su kayıpları gerçekleşmiştir. Junior H.B. ve ark., 2020 yılında yaptıkları çalışmada ise 69 °C'deki endotermik pikte higroskopik su kaybı, 221 °C'deki endotermik pikte ise zeolitik su kaybı gözlemlenmiştir. Kok M.V., 2013 yılında yaptığı çalışmada 60-130 °C aralığında higroskopik ve zeolitik su kaybı gözlemlenmiştir. Yapılan diğer bir çalışmada 25-100 °C arasında fiziksel su gözlemlenirken 170-320 °C arasında tabakalar arası su kaybı gözlemlenmiştir (Wu ve diğ., 2020). Diğer bir çalışmada ise 88 °C'de zeolitik su kaybı gerçekleştiği bildirilmiştir (Yenişol, 2020). Çizelge 3'te verilen son çalışmada ise 25-250 °C aralığında zeolitik su kaybı olmuştur (Sarıkaya ve diğ., 2020). DTA/TG analiz sonuçlarına göre gözlemlenen ikinci ve üçüncü adımdaki su kayıpları genelde kristal su kaybından kaynaklanmaktadır. Meşecikli H.'nin 2014 yılında yaptığı çalışmaya göre 208-498 °C arasında zayıf bağlı kristal su kaybı, 498-751 °C arasında ise kristal suyun diğer yarısı yapıdan uzaklaşmıştır. Kok M.V.'nin 2013 yılındaki çalışmasına göre ise 200-270 °C aralığında kristal suyun yarısı, 380-600 °C aralığında ise kristal suyun diğer yarısının kaybı gerçekleşmiştir. Yenişol M.'nin 2020 yılında yapmış olduğu çalışmaya göre ise 294 °C'deki pik kristal su kaybının yarısına, 430 °C'deki pik ise diğer yarısına denk gelmektedir. Bu iki adımda kristal suyun uzaklaştırılması, sepiyolit yapısının katlanmasına ve sepiyolit anhidrit oluşumuna neden olmuştur. Sarıkaya Y. ve ark., 2020 yılında yapmış olduğu çalışmanın DTA/TG analiz sonucunun grafiğine göre ise kristal suyun ilk yarısının kaybı 250-420 °C aralığına, diğer yarısının kaybı ise 420-620 °C aralığına denk gelmektedir. DTA/TG analiz sonuçlarına göre gözlemlenen son adım ise yüksek sıcaklıkla birlikte gerçekleşen hidroksil grupların dehidroksilasyonudur. Çizelge 3'teki çalışmalarda dehidroksilasyonun gerçekleştiği sıcaklık aralıkları; Meşe E. ve ark., 2018 yılında yaptıkları çalışmada 400-800 °C'de, Meşecikli H.'nin 2014 yılında yaptığı çalışmada 751 °C'de, Junior H.B. ve ark., 2020 yılında yaptıkları çalışmada 825 °C'de, Kok M.V.'nin 2013 yılında yaptığı çalışmada 800-833 °C'de, Wu J. ve ark., 2020 yılında yaptığı çalışmada 730-900 °C'de, Yenişol M.'nin 2020 yılında yaptığı çalışmada 842 °C'de ve

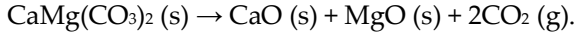
Sarıkaya Y. ve ark., 2020 yılında yaptığı çalışmada 620-740 °C'dedir. Bu su kayıpları ile birlikte belli oranda kütle kayıpları da meydana gelmiştir. Meşe E. ve ark., 2018 yılında yapmış olduğu çalışmada DTA/TG analiz sonucu, numunelerin yüksek bir termal bozunma stabilitesine sahip olduğunu göstermiştir; ham sepiyolit için %24,56 ağırlık kaybı olduğu belirlenmiştir. Meşecikli H.'nin 2014 yılında yaptığı çalışmasına göre ise toplam kütle kaybı %25,53 olarak belirlenmiştir. Junior H.B. ve ark., 2020 yılında yaptığı çalışmaya göre ise toplam kütle kaybı %27'dir. Kok M.V., 2013 yılında yaptığı çalışmada iki farklı sepiyolit örneği kullanmıştır. Birinci sepiyolit örneği için toplam kütle kaybı %8,4, ikinci sepiyolit örneği için %12,1 olarak belirlenmiştir. Yenyol M. (Yenyol, 2020)'nin çalışmasında toplam kütle kaybı %21,8, Sarıkaya Y. ve arkadaşlarının (Sarıkaya ve diğ., 2020) çalışmasında ise toplam kütle kaybı %20,12 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3. Çeşitli çalışmalara ait DTA/TG analiz sonuçları

Table 3. DTA/TG analysis results of various studies

Sıcaklık Aralığı (°C)	Isıtma hızı (°C/dk) / Isıtma Ortamı	Sıcaklık aralıkları (°C) ve bu aralıktaki su kaybı veya gerçekleşen durum	Kütle Kaybı (% Δm)	Referans
25-900	20 / Hava akımı	69 °C - Higroskopik su 221 °C - Zeolitik su 334 °C - Zeolitik su+TEMSPU parçalarının ayrışması 656 °C - Kristal su + Organik madde bozunumu 825 °C - Dehidroksilasyon	27	(Junior ve diğ., 2020)
25-1050	10 / N ₂	31-99 °C - Zeolitik+Higroskopik su 208-498 °C - Zayıf bağlı kristal su 498-751 °C - Kristal su 751 °C+ - Dehidroksilasyon	25.53	(Meşecikli, 2014)
30-800	10 / N ₂	30-200 °C - Higroskopik su 200-400 °C - Zeolitik su 400-800 °C - Hidroksil grupların dehidroksilasyonu	24.56	(Meşe ve diğ., 2018)
20-900	5,10,15 / N ₂	60-130 °C - Higroskopik+ Zeolitik su 200-270 °C - Kristal suyun yarısı 380-600 °C - Kristal suyun diğer yarısı 600-850 °C - Dehidroksilasyon	8.4	(Kok, 2013)
25-900	10 / N ₂	25-100 °C - Fiziksel su/Higroskopik su 170-320 °C - Tabakalar arası su 730-900 °C - Hidroksil grupların kaybı	-	(Wu ve diğ., 2020)
25-1000	10/Hava akımı	88 °C - Zeolitik su 294 °C - Kristal suyun yarısı 430 °C - Kristal suyun diğer yarısı 758 °C - Hidroksil grupların kaybı 842 °C - Dehidroksilasyon	21.8	(Yenyol, 2020)
25-1000	10/Hava akımı	25-250 °C - Zeolitik su 250-420 °C - Kristal suyun yarısı 420-620 °C - Kristal suyun diğer yarısı 620-740 °C - Dehidroksilasyon 740-820 °C - Dolomitin kalsinasyonu 850 °C - Sepiyolit termal bozunumu	20.12	(Sarıkaya ve diğ., 2020)

Çizelge 3'te verilen çalışmalarda XRD sonuçlarına göre ana safsızlığın dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) olduğu tespit edilmiştir (Meşe ve diğ., 2018; Meşecikli, 2014; Kok, 2013; Wu ve diğ., 2020; Sarıkaya ve diğ., 2020). Sepiyolit yapısında görülen yüksek oranda CaO ve MgO miktarı dolomitten kaynaklanmaktadır (Meşe ve diğ., 2018). Meşecikli H.'nin 2014 yılında yaptığı çalışmanın XRF sonuçlarına göre, sepiyolit kimyasal bileşiminde yüksek oranda CaO (%18,25) ve MgO (%17,95)'e rastlanmıştır. Çin sepiyoliti ile yapılan bir çalışmada dolomit dışında kalsit, kuvars ve talk'a ait safsızlıklar da görülmüştür (Miura ve diğ., 2012). Yapılan bir çalışmada DTA/TG analiz sonuçlarına göre 700 °C'nin altında dolomit safsızlığının ayrışmadığı görülmüştür. 900 °C sıcaklıkta ise dolomit, CO_2 açığa çıkışıyla CaO'ye ayrılmıştır (Meşe ve diğ., 2018). Sarıkaya Y. ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise dolomit yaklaşık 770 °C'de ayrılmaktadır ve gerçekleşen reaksiyon aşağıda gösterildiği gibidir (Sarıkaya ve diğ., 2020).



Meşecikli H.'nin 2014 yılında yaptığı çalışmada organosepiyolitlerin XRD analiz sonucuna göre, kil mineralinin ara tabakalarına giren yüzey aktif madde (YAM) nedeniyle bazal boşluk genişliği artmaktadır. Bunun nedeni, organosepiyolit oluşumu sırasında sepiyolit mineralinin tabakaları arasındaki küçük değişebilir inorganik katyonlar ile yüzey aktif maddenin katyonunun yer değiştirmesi sonucu tabakaların birbirinden ayrılması ile açıklanabilir. YAM çözeltileri, hidrofilik-lipofilik gibi zıt özelliklere sahip olduğundan basit bir çözelti gibi davranmaz, konsantrasyona bağlı olarak değişen özellikler içerir. Yer değiştirebilen katyonların miktarı, kilin katyon değiştirme kapasitesini (KDK) tanımlar; bu katyonların ve Si-O gruplarının varlığı, killerin kuvvetli hidrofob özelliğe sahip olmalarını sağlar. Kıpçak İ. ve arkadaşı, 2017 yılındaki çalışmalarında metil turuncu (methyl orange) azo boyasının katalitik yaş peroksit oksidasyonu (CWPO) için farklı Fe/(Al+Fe) molar oranlarına sahip Al/Fe sütunlu sepiyolit katalizörleri sentezlenmiştir. Sepiyolit numunesinin ve SepAlFe8 katalizörünün XRF analizi ile belirlenen bileşimleri incelendiğinde, katalizörün hazırlanması sırasında sepiyolit numunesindeki Ca bileşeninin tamamen uzaklaştırıldığı ve Mg bileşeninin miktarının da azaldığı görülmektedir. Ayrıca sepiyolit örneğinin XRD'sindeki manyezit ve dolomit pikleri SepAlFe8'in XRD'sinde görülmemiştir. Bu sonuçlardan, katalizörün hazırlanması sırasında sepiyolit numunesinden manyezit ve dolomit bileşenlerinin uzaklaştırıldığı sonucuna varılabilir.

Sepiyolit yüzey özelliklerini geliştiren uygun termal aktivasyon sıcaklığını bulmak çok önemlidir (Meşe ve diğ., 2018). Meşe E. ve arkadaşlarının, 2018 yılında yaptığı çalışmada sepiyolit 350 °C'nin üzerine ısıtıldığında, koordine su kaybedilmiş ve kanalların çökmesi nedeniyle sepiyolit yüzey alanı azalmıştır. Yüksek sıcaklıklarda yüzey alanının azalması kristallikte ve hidroksit yapısında değişikliğe neden olmuş ve sepiyolit iç kısmı tahrip olmuştur. Termal aktivasyon sonucu 400 °C'nin üzerinde tetrahedral ve oktahedral tabakaların hasar görmesi sonucu Si-O-Si köprüleri kademeli olarak kaybolmuştur. 600 °C'de, sepiyolit lifli yapısı tahrip olmuş ve SEM görüntüleri sonucunda tünel yapının kısaldığı bildirilmiştir. Sıcaklıktaki artış aynı zamanda yapısal deformasyona ve boyut olarak mezo gözeneklerden mikro gözeneklere geçişe yol açan yapısal büzülmeye neden olmaktadır.

Yapılan çalışmalarda yüzey alanlarındaki ve gözenek boyutlarındaki değişim incelendiğinde, genelde termal aktivasyonun ve baz ile muamelenin yüzey alanını azalttığı, asit aktivasyonunun ise arttırdığı gözlemlenmiştir. Meşecikli H.'nin, 2014 yılında yaptığı çalışmasında sepiyolit ile bir yüzey aktif madde olan hegzadesiltrimetil amonyum bromürü (HDTMA-Br) modifiye ederek organosepiyolitler hazırlamış ve böylelikle adsorpsiyon kapasitesini arttırmayı amaçlamıştır. Üretilen organosepiyolitlerdeki yüzey alanının belirlenmesinde kullanılan BET yöntemi yüzey aktif maddelerin sepiyolit tabakaları arasına yerleşmesinin bir ispatı niteliğindedir. Yapılan analizde organosepiyolitlerin yüzey alanlarının orijinal sepiyolit yüzey alanından küçük olduğu görülmüştür. HDTMA katyonlarının ara katmanlara eklenmesiyle, organosepiyolitlerin partiküller arası porları bu katyonlarla kaplanır ve katmanlar arası boşlukları bloke eder, bu durum ise N_2 moleküllerinin geçişini engellemektedir. Partikül boyutu incelendiğinde, organosepiyolitlerin saf sepiyolite göre daha iri taneciklere sahip olduğu görülmektedir. İnorganik katyonun yerini alan ve daha güçlü tutunan organik katyon daha fazla sayıda birim tabakanın bir arada tutulmasını sağladığından tanecik boyutu artmıştır. Sepiyolit yüzeyi bu sayede organofilik (hidrofobik) hale gelmiştir. Junior H.B. ve arkadaşlarının, 2020 yılında yapmış olduğu çalışmada ise

sepiyolit kil mineralini, [(3-kloropropil) trietoksisilan] (CIPTES) veya [3-tri (etoksi / metoksi) silil propilüre] (TEMSPU) alkoksitleri ile muamele ederek organik kirleticiler (kafein ve glifosat) için adsorban olarak kullanmışlardır. CIPTES ve TEMSPU alkoksitlerinin, sepiyolit yapısını kil mineralinin şişmeyen bir yapıya sahip olması nedeniyle önemli ölçüde değiştirmedeği belirtilmiştir. BET spesifik yüzey alanı ölçümlerine göre, saf sepiyolit her iki alkoksitle muamelesi sonucu yüzey alanı $245 \text{ m}^2/\text{g}'$ dan $100 \text{ m}^2/\text{g}'$ a düşmüştür. Gözenek hacmi (sırasıyla $0,631 \text{ cm}^3/\text{g}$, $0,362 \text{ cm}^3/\text{g}$, $0,359 \text{ cm}^3/\text{g}$) ve gözenek çapında da (sırasıyla 103 nm , $14,6 \text{ nm}$, $14,4 \text{ nm}$) düşüş olmuştur. Saflaştırılmış sepiyolit SEM görüntüleri, küçük aglomeratların oluşumu gözlemlenmesine rağmen işlevselleştirmeden sonra bile korunan lifli bir morfoloji ortaya çıkarmıştır. Bu lifler yassı veya düz şekillere sahiptir ve rastgele kümelenmiştir. CIPTES ve TEMSPU ile muameleden sonra daha büyük agregalar gözlemlenmiştir. Bunun nedeni muhtemelen lifleri hidrojen bağı (üreden amin ve magnezyum hidroksil gruplarından) yoluyla gruplandırabilen organik gruplar veya sepiyolit yüzeyi üzerinde bulunan propil zincirlerinden gelen hidrofobik etkileşimler olabilir. Organosilanlar, kloropropil ve propilüre grupları üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar, elektrostatik ve hidrojen bağları yoluyla kirleticilerle bağlanma yetenekleri nedeniyle seçilmiştir. Silan fonksiyonel grupları, sepiyolit aktif pozisyonlarını bloke etmiştir ve adsorpsiyon, zeolitik kanallar içinde ve fonksiyonelleştirilmiş katıların yüzeyinde meydana gelmiştir. Kafein ve glifosat, adsorbe edilen kirleticilerin hareketliliğini azaltabilen aşılınmış alkoksitten gelen üre gruplarıyla etkili bir şekilde etkileşime girmiştir. Kafein ve glifosat çok farklı kimyasal yapılara sahiptir, glifosat çeşitli polar ($-\text{OH}$) grupları (örneğin; $-\text{COOH}$ grubu) içermektedir. Bu nedenle silan işlevli sepiyolit ile etkileşimleri karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır. Her iki madde için de saf sepiyolit daha iyi adsorplama kapasitesi göstermiştir. Adsorpsiyon sonuçları, fonksiyonel grupların adsorbanların aktif bölgelerini bloke ettiğini kanıtlamıştır ve glifosat ve kafeinin zeolitik kanallar içinde ve kil minerallerinin yüzeyinde adsorbe edildiğini göstermiştir. Wu J. ve arkadaşları, 2020 yılında yaptıkları çalışmada, Oxytetracycline (OTC)'i sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için setil trimetilamonyum bromür (CTAB) ve sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) ile yeni bir organik sepiyolit (C-S-SEP) türü hazırlamışlardır. Organik modifikasyon yalnızca sepiyolit saflığını arttırmıştır ve C-S-SEP'in kafes yapısı korunmuştur. CTAB ve SDBS modifiye maddeleri, ara katman boşluğuna girmek yerine esas olarak yüzeyde tutunmuştur. SEM analiz sonuçlarına göre, SEP zayıf dağılıbilirlik göstermiştir ve çubuk benzeri kristaller arasındaki Van der Waals ve hidrojen bağı etkileşimleri nedeniyle gruplar halinde toplanmıştır. Modifikasyondan sonra, C-S-SEP lifleri gözenekli ve düzenli hale gelmiştir. Liflerin yüzeyinde iç içe geçmiş parçacıklar kaybolmuştur ve yüzey daha düzgün, pürüzsüz bir hale gelmiştir. Yüzey aktif maddelerin SEP yüzeyinde organik bir hidrofobik tabaka oluşturabileceği, bunun da SEP çubuklarının dağılımını iyileştirdiği ve dağılmış çubuk liflerinin yeniden toplanmasını etkili bir şekilde sınırladığı belirtilmiştir. C-S-SEP yüzeyindeki fonksiyonel gruplar daha aktif adsorpsiyon bölgeleri oluşturmuştur. CTAB ve SDBS'nin kombine modifikasyonunun OTC adsorpsiyonu üzerinde sinerjistik bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. OTC için adsorpsiyon mekanizması esas olarak Van der Waals kuvveti, dipol bağ kuvveti ve hidrojen bağının ortak etkisinin sonucu olan fiziksel adsorpsiyondur. Yapılan bir diğer çalışmada (Miura ve diğ., 2012), Çin sepiyoliti asit (CH_3COOH ve HCl), baz (NaOH) ve ısı işleme tabi tutulmuştur. Asetik asit işleminden önce ve sonra çekilen SEM görüntüleri her iki numuneninde lifli morfolojiye sahip olduğunu göstermektedir. Sepiyolit asetik asit aktivasyonu sonrası, yüzey alanında $95,9 \text{ m}^2/\text{g}'$ dan $104 \text{ m}^2/\text{g}'$ a hafif bir artış gözlemlenmiştir. Bu artışın asit muamelesinden sonra sepiyolit yapısındaki kalsitin giderilmesi ile alakalı olduğu düşünülmüştür. Literatürlere göre, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ veya altında hidroklorik, sülfürik veya nitrik asit muamelesi sepiyolitten Mg^{2+} 'yi süzerek mikro gözenekler oluşturur ve sepiyolit yüzey alanını artırır. Asit işlemi yoğun olarak Mg^{2+} içine ve sepiyolit yüzey alanında artışa neden olurken, baz işlemi orta düzeyde Si^{4+} içine neden olmuş ve yüzey alanını azaltmıştır. Termal modifikasyonda ise artan işlem sıcaklığı ile yüzey alanının azaldığı bildirilmiştir. SEM analizleri sonucu oda sıcaklığı ile $180 \text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki aralıkta önemli bir fark gözlemlenmemiştir. $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ve üzerindeki işlemler için 168 saat sonra sepiyolit görüntüleri $10 \text{ mm}'$ den uzun liflerin sayısında azalma olduğunu göstermiştir. Morfolojik değişiklikler, sepiyolit kristalografik yapısal değişiminden ve/veya Si^{4+} iyonlarının liçlenmesinden sonra sepiyolitte Mg bakımından zengin bileşiklerin oluşumundan kaynaklanabilmektedir. Azalan yüzey alanı, muhtemelen

sepiyolit kristal yapıdaki değişikliklerle, düşük yüzey alanlı Mg açısından zengin bileşiklerin oluşumuyla ilişkili olabilir veya sepiyolit içindeki nano boyutlu kanalların kısmen tahrip olması ile açıklanabilir. İşlemlerden sonra tüm numuneler için lifli morfoloji gözlemlenmiştir, ancak yüksek sıcaklıkta veya uzun süreli işlem numunelerinde daha az miktarda lif bulunmuştur. Sarıkaya Y. ve arkadaşlarının, 2020 yılında yapmış olduğu çalışmada 7000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri, sepiyolit lifli ve gözenekli morfolojiye sahip olduğunu göstermiştir. Sepiyolit yapısında bulunan magnezyum katyonları ve kristal suyun molekülleri arasındaki fiziksel bağlar, iyon-dipol çekici kuvvetlerinden kaynaklanır. Yapısal hidroksiller ve magnezyum atomları arasında koordineli kovalent bağ vardır. Marrakchi F. ve arkadaşları, 2016 yılında, sepiyolit ve kitosan epiklorohidrin ile çapraz bağlayarak kitosan/sepiyolit kompoziti hazırlamışlardır. SEM görüntüleri sonucu, sepiyolit gözenekli doku sergilediği ancak gözeneklerin eşit olmayan bir dağılıma sahip olduğu, boyut olarak küçük olduğu görülmüştür. Kitosanın SEM görüntüleri ise kaya benzeri gözeneksiz bir yapı sergilerken, CS50SP50 kompozitinin SEM görüntüleri bal peteği benzeri büyük gözeneklerin gelişimini göstermektedir. Seung-Hee Hong ve arkadaşları, 2020 yılında sepiyolit ile fosfat giderimi için çalışmışlar ve fosfat adsorbe edilmiş sepiyolit pirinç yetiştiriciliğinde kullanımını araştırmışlardır. Fosfat adsorpsiyon kapasitesini artırmak için sepiyolite çeşitli sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. SEM analizleri sonucu işlem görmemiş sepiyolit yüzeyinde sütun benzeri parçalı yapılar gözlemlenmiştir; ancak 750-SPL ve sonraki kalsinasyon sıcaklıklarında gözlemlenmemiştir.

Yapılan çalışmalarda FTIR analiz sonuçları, XRD ve DTA/TG analizlerini doğrulayacak şekilde sonuç vermiştir. Kok M. V. 2013 yılındaki çalışmasında, ham ve işlenmiş sepiyolit numunelerinin FTIR spektrumlarında, Mg koordineli su gerilmesi, zeolitik su gerilmesi, Si-O-Si ve Si-O-Mg köprülerinden kaynaklanan titreşimler gözlemlenmiştir. Meşecikli H.'nin 2014 yılındaki çalışmasına göre ise 3564.03 cm⁻¹ dalga boyundaki pik, kanallardaki zeolitik suyu temsil etmektedir. Doğal sepiyolit ve yüzey aktif madde ile modifiye olan sepiyolit iç bloklarında bulunan oktahedral Mg iyonlarına bağlı olan hidroksil gruplarının germe titreşimlerine karşılık gelir. 1451.98 cm⁻¹ dalga boyundaki band ise hidroksil eğme titreşiminden dolayı gelişen bağ suyunun varlığını yansıtır. 1015.20 cm⁻¹ dalga boyundaki pik, Si-O koordinasyon bandları tetrahedral tabakanın Si-O-Si gruplarındaki Si-O gerilimini yansıtır. 879.73 cm⁻¹ ve 729.21 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler ise sepiyolitten gelen Si-O titreşimini temsil eder. Hong ve arkadaşlarının, 2020 yılındaki çalışmada, FTIR analiz sonuçlarına göre kalsine edilmemiş sepiyolit 3676 cm⁻¹ ve 3422 cm⁻¹ spektrumundaki pikler, hidroksil gruplarının karakteristik özelliğinden kaynaklanmaktadır. 950 °C kalsinasyon sıcaklığında, sepiyolit su içeriği azalmıştır ve bu piklerin gücü zayıflamıştır. 1438 cm⁻¹, 874 cm⁻¹ ve 2520 cm⁻¹'deki titreşimler, kalsit ve dolomit minerallerindeki CO₃²⁻'nin titreşimini temsil etmektedir. Kalsinasyon ile dolomit ve kalsitin ayrışmasının katkısının kalsiyum oksit bağlarının oluşumu olduğu varsayılmıştır.

Literatürde, sepiyolit yüzey alanı ve gözenek yapısının adsorpsiyon performansına etkisinin incelendiği çalışmalardan (Çizelge 4); Silvia C.R. ve arkadaşı, 2016 yılında yaptıkları çalışmada, sulu çözelti içindeki tekstil azo boyaları için sepiyolit adsorptif özelliklerini araştırmışlar ve sepiyoliti fiziksel, dokusal, kimyasal ve mineralojik özellikleri açısından karakterize etmişlerdir. Bazik Kırmızı 46 (BR46) ve Direkt Mavi 85 (DB85) azo boyaları adsorbantlar olarak seçilmiştir. Sepiyolit ortalama parçacık boyutu (eşdeğer küresel çap) 0,576 mm olarak belirlenmiştir. Cıva porozimetresi ile elde edilen sonuçlar, %46,5'lik bir toplam gözeneklilik göstermiştir. Mikro gözenekliliği ölçülebilen nitrojen adsorpsiyonu, 13 mm³/g mikro gözenek hacmi ve 108 m²/g yüzey alanı göstermiştir. Bu değer, cıva girişine dayalı değerden (76 m²/g) %42 daha yüksek ölçülmüştür. Gözenek çapı 20.1 nm olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada sepiyolit ile BR46 boyar maddesinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 9'da 110 mg/g olarak, DB85 boyar maddesinin ise yine pH 9'da 232 mg/g olarak hesaplanmıştır. Duman O. ve arkadaşları, 2015 yılında yaptıkları çalışmada, Balıkesir yöresi sepiyoliti ile sulu çözeltiden Bazik Kırmızı 9'un (BR9) adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Sepiyolit saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Azot adsorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımı incelenmiştir. Sepiyolit BET spesifik yüzey alanı, nitrojen adsorpsiyon izoterm verilerinden, 361,2 m²/g olarak hesaplanmıştır. Gözenek boyutu dağılımından, sepiyolit hem mikro gözenekleri (< 20 Å) hem de mezo-gözenekleri (20 Å < gözenek genişliği < 500 Å) içerdiği doğrulanmıştır.

Mikro gözenek ve mezo-gözenek hacimleri sırasıyla 0.0993 cm³/g ve 0.1297 cm³/g'dır. Sepiyolitin toplam gözenek hacmi 0.2365 cm³/g'dır. Sepiyolit ile BR9 adsorpsiyonu üzerine yapılan bu çalışmada adsorpsiyon kapasitesi 9.99x10⁻⁵ mol/g olarak hesaplanmıştır. Largo ve arkadaşları, 2018 yılında yaptıkları çalışmada sepiyolit kilini, sulu ortamdan katyonik (Metilen Mavis: MB) ve anyonik (Kırmızı-23: DR-23) boya için uzaklaştırılması için bir adsorban olarak değerlendirmişlerdir. Sepiyolitin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve BJH gözenek boyutu dağılımı sonuçlarından spesifik yüzey alanı 329,7 m²/g ve gözenek hacmi 0.486 cm³/g olarak hesaplanmıştır. BJH yöntemi ile sepiyolitin ortalama gözenek çapı 17.2 nm olarak bulunmuştur. Sepiyolit ile yapılan bu çalışmada MB için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 125 mg/g, DR-23 için ise 649.37 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4. Yüzey Alanı, Gözenek Hacmi ve Gözenek Çapı İncelemeleri

Table 4. Surface Area, Pore Volume and Pore Diameter Investigations

	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)	Bölge	Referans
Sepiyolit	108	0.013 (mikropor)	20.1	-	(Silvia ve Rui, 2016)
Saflaştırılmış Sepiyolit	361.2	0.2365	-	Balıkesir/Türkiye	(Duman ve diğ., 2015)
Saflaştırılmış Sepiyolit	329.7	0.486	17.2	Eskişehir/Türkiye	(Largo ve diğ., 2018)
HS1	398.3	0.409	-	Eskişehir/Türkiye	(Ersever, 2016)
HS2	173.9	0.23	-		
HS3	261.1	0.494	-		

Ersever G., 2016 yılında yaptığı doktora tezi kapsamında çalışmalarını dört ana başlık altında toplamıştır; ticari sepiyolit ürünlerinin kimyasal ve fiziksel karakterizasyonu ile bunların çimentolu ürünlerdeki performans testleri ile uygun sepiyolit kaynağının araştırılması ve bu kaynaktan çıkarılan sepiyolitin safsızlaştırılması işlemi, ilk iki aşamanın sonuçları ışığında fiziksel ve/veya kimyasal yollarla ham sepiyolitin katkılandırma çalışmaları son olarak katkılandırılmış sepiyolit kullanılarak geliştirilmiş çimentolu ürünlerde reçete optimizasyonu üzerinedir. Deneysel çalışmalarda Eskişehir'in Sivrihisar ilçesi yakınlarında faaliyet gösteren Anadolu Endüstri Mineraller A.Ş. (AEM) firması tarafından üretilen sepiyolit örnekleri kullanılmıştır. Örnekler, proje ve tez kapsamında HS1, HS2 ve HS3 sepiyolit isimleri ile kodlandırılmıştır. BET özgül yüzey alanları sırasıyla 398.3 m²/g, 173.9 m²/g, 261.1 m²/g olarak ölçülmüştür. Gözenek hacimleri sırasıyla 0.409, 0.23, 0.494 cm³/g olarak ölçülmüştür. Gözenek hacmi dolayısıyla küçük molekülleri absorblama veya hapsedebilme özelliği en yüksek olan örnekler HS1 ve HS3 olarak bulunmuştur.

Çizelge 5. Farklı aktivasyon yöntemleriyle karşılaştırmalı olarak sepiyolitın yüzey ve gözenek özellikleri*Table 5. Surface and pore properties of sepiolite in comparison with different activation methods*

	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)	Adsorpsiyonda daha etkili olan	Bölge	Referans
Saf Sepiyolit	245	0.631	103	✓	Madrid/İspanya	(Junior ve diğ., 2020)
Sep-CIPTES	100	0.362	14.6			
Sep-TEMSPU	100	0.359	14.4			
Sepiyolit	418.91	0.752	4.43		Sigma Aldrich, USA	(Gaber ve diğ., 2018)
Nitrik asit ile muamele edilmiş Sep	479.23	1.512	6.31	✓		
Sepiyolit	24.45	-	-		Daeun Chemical Co., Ltd / Güney Kore	(Lee ve diğ., 2020)
Termal Aktive Sep	7.66	-	-	✓		
Sepiyolit	98.53	-	-		Eskişehir/ Türkiye	(Sarı ve diğ., 2013)
900 °C termal sepiyolit	16.74	-	-			
Saf Sepiyolit	291	0.468	-		Eskişehir/ Türkiye	(Erdoğan, 2018)
SH-05	564	0.605	-	✓		
SH-1	531	0.647	-			
SH-2	429	0.625	-			
SH-4	287	0.659	-			
Sepiyolit	322.09	0.1359	-		Eskişehir/ Türkiye	(Künce, 2007)
Ultrasonik işlemlenmiş Sep	487.36	0.1407	-	✓		
Sep	121.605	3.823	0.537		Sigma-Aldrich Co., Ltd (U.S.A.)	(Wu ve diğ., 2020)
C-S-SEP	114.856	3.825	0.511	✓		
Saf Sepiyolit	245	0.631	-		Madrid/İspanya	(Maise ve diğ., 2017)
Sep-APTES	67	0.429	-	✓		

Çizelge 5'te literatürde yapılan adsorpsiyon çalışmalarına göre sepiyolitın modifikasyon öncesi ve sonrasında, yüzey alanı ve gözenek yapısındaki değişimler incelenmiştir. Junior H.B. ve arkadaşları, 2020 yılında yaptıkları çalışmada, Madrid bölgesi sepiyolitini, [(3-kloropropil) trietoksisilan] (CIPTES) veya [3-tri (etoksi / metoksi) silil propilüre] (TEMSPU) alkoksitleri ile muamele ederek organik kirleticiler (kafein

ve glifosat) için adsorban olarak test etmişlerdir. BET spesifik yüzey alanı ölçümlerine göre, saf sepiyolit her iki alkoksitle (CIPTES ve TEMSPU) muamelesi sonucu yüzey alanı $245 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmüştür. Gözenek hacmi $0,631 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan sırasıyla $0,362 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a ve $0,359 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a düşmüştür. Gözenek çapında da 103 nm 'den sırasıyla $14,6 \text{ nm}$ ve $14,4 \text{ nm}$ 'ye düşüş olmuştur. Kil yüzeyi üzerinde işlevselleştirilmiş organik grupların, nitrojen moleküllerinin sepiyolit gözeneklerine erişimini engellediği düşünülmüştür. Bazı araştırmacılar, aynı zamanda bu organik grupların yeni bölmeler oluşturabileceğini ve/veya gaz adsorpsiyonu için mevcut bölmelerin sayısını artırabileceğini bildirmişlerdir. Adsorpsiyon sonuçları, fonksiyonel grupların adsorbanların aktif bölgelerini bloke ettiğini kanıtlamıştır ve glifosat ve kafeinin zeolitik kanallar içinde ve kil minerallerinin yüzeyinde adsorbe edildiğini göstermiştir. Glifosat ve kafein için saf sepiyolit daha iyi adsorplama kapasitesi göstermiştir. Gaber S. ve arkadaşları, 2018 yılında yaptıkları çalışmada sepiyolit kilini, endüstriyel metildietanolamin (MDEA) çözücüsünden demir iyonlarını uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanmışlardır. Sepiyolit 2.0 M nitrik asit ile muamele edilmiştir. Spesifik yüzey alanı ham sepiyolit için $418.91 \text{ m}^2/\text{g}$, nitrik asitle muamele edilmiş sepiyolit için $479.23 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. Nitrik asit muamelesi, magnezyum iyonlarını sepiyolitten süzer ve mikro gözenekler oluşturur, böylece sepiyolit özgül yüzey alanını, ortalama gözenek çapını ve toplam gözenek hacmini artırır. Toplam gözenek hacmi ve gözenek yarıçapı, ham sepiyolit için sırasıyla $0.752 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve 4.43 nm 'dir. Nitrik asit ile muamele edilmiş sepiyolit için ise $1.512 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve 6.31 nm 'dir. Sepiyolit nitrik asitle muamelesi, MDEA'dan demir iyonlarının adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde artırmıştır. Lee J.I. ve arkadaşları, 2020 yılında yaptıkları çalışmada termal olarak aktive edilmiş sepiyoliti sulu çözeltilerden florürü uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Ham sepiyolit spesifik yüzey alanı $24.45 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de termal olarak aktifleşen sepiyolit özgül yüzey alanı $24.45 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $7.66 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmüştür. Sepiyolit yüzey alanında düşüş gözlenmiş olsa da $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de termal olarak aktive edilmiş sepiyolit, ham sepiyolitten 14,3 kat daha yüksek florür adsorplama etkinliği (169.95 mg/g) göstermiştir. Sarı M. ve arkadaşları, 2013 yılında yaptıkları çalışmada yüzey alanı, ısı davranış, kimyasal bileşim ve mineralojik bileşim gibi fizikokimyasal özellikleriyle çok çeşitli endüstriyel uygulamalara sahip olan sepiyolit ve bentonit kil minerallerinin potansiyel kullanımı hakkında fikir sahibi olabilmek için bu killerin termal davranış ve kinetiğini incelemişlerdir. BET analizinin sonuçları, ısı işlemin sepiyolit özgül yüzey alanını önemli ölçüde değiştirdiğini göstermiştir. Yüzey alanı $98.53 \text{ m}^2/\text{g}$ değerinden $16.74 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine düşmüştür. Sepiyolit ve bentonitin termal davranışı ve dehidroksilasyon kinetiği, olası uygulamalarda doğal kil minerallerinin kullanımının uygunluğu hakkında bir fikir sağlamıştır. Erdoğan B. A., 2018 yılındaki çalışmasında sepiyolit ve bentonit kil minerallerini kullanarak hidrojen adsorpsiyonu üzerine çalışmıştır. Ham sepiyolit S, $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ile muamele edilmiş sepiyolit SH-05 ve diğerleri de molaritelerine göre SH-1, SH-2 ve SH-4 olarak kodlanmıştır. $0,5 \text{ M}$ sülfürik asit muamelesinden sonra özgül yüzey alanı $291 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $564 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a yükselmiştir. $1, 2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ muamelesi ile özgül yüzey alanları sırasıyla $531 \text{ m}^2/\text{g}$, $429 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a yükselmiştir. $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ muamelesi ile ise yüzey alanı $291 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $287 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmüştür. Toplam gözenek hacmi ise ham sepiyolit $0,468 \text{ cm}^3/\text{g}$ iken SH-05, SH -1, SH-2 ve SH-4 numuneleri için sırasıyla $0,605$, $0,647$, $0,625$ ve $0,659 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Numune S (ham sepiyolit) $1,332 \text{ mmol/g}$ ile en düşük adsorpsiyon kapasitesini göstermiştir. Deneysel veriler sepiyolit en verimli H_2 adsorpsiyon kabiliyetinin $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 'te olduğunu ortaya koymuştur. Konsantrasyondaki daha büyük artış yapıyı bozmakta ve daha düşük BET yüzey alanı ve hidrojen adsorpsiyon kapasitesine neden olmaktadır. Asitle muamele edilmiş sepiyolitlerin H_2 'ye karşı kapasiteleri 1.860 mmol/g ile 2.252 mmol/g arasında değişmiştir. Tüm sepiyolit numunelerinde hidrojen alımının $\text{S} < \text{SH-4} < \text{SH-2} < \text{SH-1} < \text{SH-05}$ sırasına göre arttığı gözlenmiştir. Sepiyolit $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinin üzerinde asitle muamele edilmesi durumunda, önemli miktarda oktahedral katyonların çözünmesi, SiO_2 içeriğinde nispi artışa ve amorf silika oluşumuna neden olmuştur. Küncek İ., 2007 yılında yaptığı çalışmasında ultrasonik işlem sırasında oluşan akustik kaviteasyonun sepiyolit minerallerinin özgül yüzey alanları üzerine etkisini ve bunun sonucunda metilen mavisinin (MB) ve Pb^{2+} iyonlarının sepiyolit minerali üzerine adsorpsiyonunu araştırmıştır. 5 saatlik ultrasonik işlem sonucu sepiyolit $322,09 \text{ m}^2/\text{g}$ olan özgül yüzey alanı % 66,09 artışla $487,36 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a, $0,1359 \text{ cm}^3/\text{g}$ olan kümülatif boşluk hacmi ise $0,1407 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a çıkarılmıştır. MB boyar maddesi için doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerallerinin maksimum adsorpsiyon

kapasiteleri sırasıyla 72,46 mg/g ve 120,48 mg/g olarak bulunmuştur. Pb^{2+} iyonları için doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerallerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 112,36 mg/g ve 208,33 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi başlangıç boyar madde derişimi ile bir noktaya kadar arttıktan sonra dengeye gelmiştir. Bu yüzden adsorpsiyon kapasitesindeki artış başlangıç boyarmadde derişimi ile değil, yüzey alanı ile orantılıdır. Yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artacaktır. Yüzey alanındaki artışa oranla kümülatif boşluk hacmindeki artışın az olmasından, ultrasonik işlem sonunda tane boyutunun küçültülmesi esnasında sepiyolit tabakaları arasının açılmış olabileceği sonucu çıkarılabilir. Wu J. ve arkadaşları, 2020 yılında yaptıkları çalışmada setil trimetilamonyum bromür (CTAB) (katyonik) ve sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) (anyonik) ile bir tür organik sepiyolit (C-S-SEP) elde etmişlerdir ve bu organik sepiyoliti suda yaygın bir antibiyotik olan oksitetrasiklin (OTC) adsorpsiyonu için kullanmışlardır. C-S-SEP'nin N_2 adsorpsiyon desorpsiyon miktarı, SEP ile karşılaştırıldığında biraz artmıştır. Ayrıca, mezogözenek dağılımının farkı çok fazla değildir, gözenek hacmi sadece çok küçük mezo gözenekler aralığında biraz azalmıştır. SEP ile karşılaştırıldığında, C-S-SEP'in özgül yüzey alanı $121.605 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $114.856 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmüştür. Ancak gözenek hacmi ($3.823\text{-}3.825 \text{ cm}^3/\text{g}$) ve gözenek çapı ($0.537\text{-}0.511 \text{ nm}$) neredeyse değişmeden kalmıştır. Bunun nedeni, hareketsizleştirilmiş yüzey aktif madde moleküllerinin yalnızca sepiyolit yüzeyine bağlanması, ancak gözenek yapısını değiştirmemesi olabilir. OTC'nin C-S-SEP üzerindeki adsorpsiyon performansı ve mekanizması statik adsorpsiyon yöntemi ile incelenmiştir. Sonuçlar, C-S-SEP'in adsorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde arttığını ve OTC'nin çıkarılma oranının %50.26'dan %99.42'ye yükseldiğini göstermiştir. Maisa A. ve arkadaşları, 2017 yılında yaptıkları çalışmada fonksiyonelleştirici ajan olarak (3-aminopropil) trietoksilan (APTES) ve kil mineralini aşılıyarak sulu çözeltilerden temsili katyonik ve anyonik boyaları (metilen mavisi ve metanil sarısı) çıkarmayı hedeflemişlerdir. Alkoksit varlığı, spesifik yüzey alanını azaltmıştır, bunun nedeni muhtemelen yüzeye sabitlenmiş APTES moleküllerinin, nitrojen adsorpsiyon bölgelerini ve N_2 moleküllerinin kanal gözeneklerine erişimini kısmen bloke etmesidir. Fonksiyonelleştirme spesifik yüzey alanını azaltmasına rağmen ($245 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $67 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a), amin gruplarının varlığı spesifik ve seçici adsorpsiyon sahaları oluşturabilmektedir. Sepiyolit daha yüksek yüzey alanına sahip olduğundan, organik moleküller daha dağınık olabilmekte ve nitrojen moleküllerinin yüzeye erişimini engellemeyebilecek daha geniş bir çerçeve oluşturabilmektedir. Gözenek boyutu için izotermelerin şekli değişmediği için sadece niceliksel farklılıklar ($0.631 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan $0.429 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a) olduğunu düşündürmüştür. Kil mineralinin, katyonik (MB) ve anyonik (MY) boyaların giderilmesi için adsorban olarak etkili bir şekilde kullanılabilmesi görülmüştür. En yüksek uzaklaştırma verimliliği Sep-APTES katısı için, 60 dakikada %55 olarak elde edilmiştir.

Sepiyolit ile Sulu Çözeltilerden Kirliliklerin Adsorpsiyonu (Adsorption of Impurities from Aqueous Solutions with Sepiolite)

Endüstriyel atık sularda bulunan zararlı maddelerden suyu arındırmak için etkili bir yöntem olan adsorpsiyon, maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeniyle tercih edilen bir arıtım yöntemidir (Wang ve Guo, 2020). Yaygın olarak kullanılan doğal adsorbantlar sınıfında yer alan sepiyolit yüzeyinde 3 tip aktif sorpsiyon merkezi tanımlanmaktadır;

1) Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları. (Bu minerallerin tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf zeolit taşıyıcısıdır. Bunlar adsorbe edilecek türlerle zayıf etkileşim gösterir).

2) Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonları ile koordine olmuş su molekülleri. (Her Mg^{+2} iyonu için 2 H_2O molekülü içerir. Kızılötesi kanıtlar, bu koordineli su moleküllerinin eşdeğer olduğunu ancak asimetrik olduklarını göstermektedir; her molekül üzerindeki protonlardan biri komşu yapısal oksijenlerle bir hidrojen bağı oluşturur).

3) Lif ekseni boyunca uzanan Si-OH grupları. (Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucunda oluşurlar. Bu gruplar, lif ekseni boyunca 5 \AA aralıklarla dizilim gösterir ve bunların sıklığı, kristalin doğal yapısı ve liflerin boyutları ile ilişkilidir. Bu Si-OH grupları, sepiyolit

dış yüzeyinde sorplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli zeolitik reaktifler ile kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahiptir.) (Nurul ve diğ., 2017; Serratosa,1979)

Literatürde sepiyolit kil mineraliyle boyar madde, ağır metal, kafein, organik ve inorganik kirleticiler, kanserojen madde gibi birçok kirliliğin adsorpsiyonu için çeşitli çalışmalar vardır. Farklı yörelere ait sepiyolitlerle adsorpsiyon üzerine çalışılmıştır. pH'ın adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Silvia S. ve Rui B., 2016 yılında yaptıkları çalışmada sulu çözümlerden Basic Red 46 (BR) ve Direct Blue 85 (DB) azo boyalarının adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. BR (katyonik boyar madde) ve DB (anyonik boyar madde) adsorpsiyonuna farklı pH değerlerinin etkisi incelendiğinde sonuçlar; başlangıçtaki güçlü asidik koşullar (pH 2) altında, sepiyolit süspansiyonlarının, temas süresi boyunca pH'ı sabit tuttuğunu göstermektedir. Aynı davranış, ilk pH değerleri (9-10) için gözlenmiştir ve nihai pH değerleri ilk değerlere çok yakındır. Nötr veya orta asidik/alkali koşullar kullanılmışsa, süspansiyonun pH'ı hızla değişir ve 8-9 civarında denge pH değerleri elde edilir. Adsorplanan miktarda pH 2'den pH 7'ye hafif bir artış (%27) gözlenmiştir. En görünür artış, optimum giderimlerin sağlandığı (yaklaşık 180 mg/g) 7-8 başlangıç pH'larından 9-10 pH'lara kadar meydana gelmiştir. DB boyası ile ilgili olarak, adsorbe edilen miktar, artan pH değeri ile azalmıştır. İlk pH'daki (4'ten 10'a) ve denge pH'daki (8'den 10'a) artışla açıkça azalmıştır (140 mg/g'dan 24 mg/g'a). Burada BR (katyonik boyar madde) ve DB (anyonik boyar madde) için gözlemlenen farklı pH etkileri elektrostatik çekim ile açıklanmıştır. pH' daki artışla, bağımlı yük daha negatif olma eğilimindedir ve bu nedenle katyonik türleri (BR boyası) adsorbe etmeye ve anyonik olanları (DB) daha az adsorbe etmeye uygundur. Sepiyolitın sıfır net proton yükü noktaları pH 10'da meydana gelir ve daha sonra BR boya adsorpsiyonunda denge pH'ı 8.5-8.7'den 9.2-9.5'e önemli bir artış gözlemlenmiştir, buna karşılık DB adsorpsiyonunda pH 9.3'ten 9.8'e keskin bir düşüş gözlemlenmiştir. BR boyasının, olumsuz pH koşulları altında bile sepiyolit tarafından geniş ölçüde uzaklaştırıldığını belirtmek önemlidir, bu da çoğunlukla kalıcı şarjın söz konusu olduğunu gösterir. DB boya durumunda ise, olumsuz pH koşullarının (pH 10) etkisi daha belirgindir ve bu, elektrostatik çekimin önemli bir rol üstlendiği anlamına gelmektedir. Marrakchi F. ve arkadaşları, 2016 yılında yaptıkları çalışmada sepiyolit ve kitosanı epiklorohidrin ile çapraz bağlayarak kitosan/sepiyolit kompoziti hazırlamışlardır ve bu kompozit malzeme ile metilen mavisi (MB) ve reaktif turuncu 16 (RO 16) boyar maddelerinin adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. İki boyarmadde için en iyi adsorpsiyon kapasitesini gösteren 1:1 oran, CS50SP50 kompoziti, çalışmalar için seçilmiştir. pH'ın etkisi incelendiğinde ise RO 16'nın düşük pH'ta (pH 3) adsorpsiyonunun yüksek, nötr ve yüksek pH'larda ise adsorpsiyonunun düşük olduğu görülmüştür. Düşük pH'larda CS50SP50 kompoziti üzerinde bulunan amin (-NH₂) grupları protonasyon nedeniyle amonyum (-NH₃⁺) gruplarına dönüşür. RO 16 anyonik bir boya olduğundan kitosan üzerindeki amonyum grupları ile boya moleküllerinin negatif iyonları arasında kolombik çekim kuvveti oluşmuştur, böylece RO 16'nın düşük pH'larda yüksek adsorpsiyon sonucu gözlenmiştir. Ancak yüksek pH'da deprotonasyon nedeniyle amonyum iyonları tekrar amin gruplarına dönüşmektedir. MB boyar maddesi için ise pH'ın etkisi tam tersinedir. MB doğası gereği katyoniktir, dolayısıyla düşük pH'ta düşük adsorpsiyon gözlenmiştir. Bununla birlikte MB nötr ve yüksek pH ortamında, CS50SP50 kompozit yüzeyi negatif olduğundan hızlı bir şekilde etkileşime girebilir ve dolayısıyla yüksek adsorpsiyona neden olur. Lee ve arkadaşları, 2020 yılında yaptıkları çalışmada termal olarak aktifleştirilmiş sepiyolit ile sulu çözümlerden florür giderimi üzerine çalışmışlardır. Florür adsorpsiyonunun ana bileşenlerinden ikisi olan kalsiyum ve magnezyum, sepiyolitte kalsit ve dolomitin kristal yapısı olarak bulunur, sıcaklık arttıkça kristal yapı kaybolmaya başlar ve kristal olmayan MgO ve CaOH'e dönüşür. Bu amorf kalsiyum bileşeninin çözünmesine bağlı olarak, çözeltinin pH'ı 12.88'e yükselmiştir. Termal olarak aktive edilmiş sepiyolit ile florür adsorpsiyonu, artan çözelti pH'ı ile biraz azalmıştır, ancak verilen deneysel koşullar sırasında hemen hemen sabit kalmıştır, bu da adsorbanın çeşitli çözelti pH koşulları için uygun olduğu anlamına gelmektedir. Düşük pH koşullarında, metal hidroksitten salınan hidroksil iyonları hidrojen iyonu ile birleşerek su haline gelir, böylece florür ve metal hidroksit değişimini kolaylaştırır ve çözelti pH'ını yükseltir. Ancak florür iyonları, yük bakımından benzerlikleri ve iyon yarıçapları nedeniyle alkali koşullar altında hidroksil iyonlarıyla rekabet eder. Böylece, iyonik rekabet nedeniyle pH 11'de en yüksek hidroksil iyon konsantrasyonu nedeniyle adsorpsiyon kapasitesi düşmüştür. Florürün adsorpsiyon miktarı, bir arada bulunan

bikarbonat ve hidrojen fosfat iyonlarının molar konsantrasyonunun artmasıyla azalmıştır ve sülfattaki azalmanın daha küçük olduğu gözlenmiştir. Nitrat durumunda, florürün adsorpsiyonu üzerinde çok az etkisi olmuştur. Bikarbonat ve hidrojen fosfatın inhibisyonu, bunların elektrostatik etkileşimlerine ve sepiyolit üzerindeki yüzey kompleksleşmesine bağlanabilir. Seung-Hee Hong ve arkadaşları (Hong ve diğ., 2020), sepiyolit ile fosfat giderimi için çalışmışlar ve fosfat adsorbe edilmiş sepiyolit pirinç yetiştiriciliğinde kullanımını araştırmışlardır. Fosfat adsorpsiyon kapasitesini artırmak için sepiyolite çeşitli sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının artması, sepiyolit yapısındaki CaCO_3 ve CaO 'in çözünmesi ile Ca^{+2} iyonlarının artmasına neden olmuştur, bundan dolayı pH 9.61'den 12.88'e yükselmiştir. pH 3'te pH 11'e göre iki kat fazla fosfat adsorpsiyonu gözlenmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

Yazılan bu makale doğrultusunda yapılan çalışmalardan aşağıda sıralanmış sonuçlar çıkarılmıştır;

- İspanya'da ve Türkiye'de potansiyel rezervi yüksek olan sepiyolit doğal ve ucuz kil minerali olarak endüstriyel anlamda atık su arıtımı, tarım, kozmetik, ilaç, inşaat, kâğıt, deterjan ve temizlik malzeme üretimi sektörlerinde ve kedi kumu olarak kullanımı mevcuttur. Ayrıca α -sepiyoliti (lületaşı) süs eşyası, takı ve pipo gibi el sanatları ürünlerinde görmek mümkündür.
- Endüstride yüksek yüzey alanı, geniş gözenek hacim dağılımı, kanallar arası boşluklu bir yapı sergilemesi ve şişme özelliğinin olmaması nedenleriyle tercih edilen bir adsorbandır.
- Yapısında bulunan safsızlıkların, kimyasal bileşiminde var olan CaO ve MgO 'den kaynaklandığı doğrulanmıştır.
- Safsızlıkları gidermek ve yüzey alanını arttırmak için yapılan kimyasal ve ısıl aktivasyonlar, sepiyolit kimyasal kompozisyonunu ve mikro yapıyı değiştirmesi nedeniyle en yaygın kullanım alanı olan adsorpsiyon prosesini ve özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir.
- Adsorpsiyon kapasitesini iyileştirmek için yapılan asit aktivasyonu yönteminde düşük konsantrasyonlardaki asit kullanımı ile safsızlıkların giderildiği ve yüzey alanını arttırdığını gösteren çalışmalar mevcuttur. Ancak yüksek konsantrasyonlarda sepiyolit iskelet yapısı bozulduğundan adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilemektedir.
- Sepiyolit termal davranışı incelendiğinde, yapısında bulunan ve higroskopik, zeolitik, bağlı/kristal ve hidroksil su olarak tanımlanan su moleküllerinin belli sıcaklık aralıklarında kademeli olarak yapıdan uzaklaştığını gösteren çalışmalar makale içeriğinde ayrıntılı olarak incelenmiştir. İncelenen çalışmalardan yola çıkarak benzer sıcaklık aralıklarında aynı su moleküllerinin yapıdan uzaklaştığı belirlenmiştir.
- Yüksek sıcaklıklarda sepiyolit dehidroksilasyonu sonucu yapı tahrip olmuş bu da genel anlamda adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilemiştir.
- Yapıda bulunan dolomit safsızlığı, ısıl aktivasyonla yüksek sıcaklıklarda CO_2 çıkışı sonucu CaO ve MgO 'e parçalanmaktadır.
- İncelenen çalışmalarda karakterizasyon amaçlı yapılan XRF, XRD, SEM ve FTIR sonuçları birbirini destekler niteliktedir.
- Sepiyolit literatürde yaygın olarak; kanserojen madde (ör: AFB₁), ağır metal, kafein, florür, fosfat, çeşitli boyar madde kirliliklerinin adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Sepiyolit kullanılarak kompozit materyallerin hazırlandığı ve katalizör desteği olarak kullanıldığı çalışmalar mevcuttur.
- Sepiyolit yüzey alanı ve gözenek hacminin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı pek çok çalışma mevcuttur. Ancak bazı çalışmalarda aktivasyon sonrası yüzey alanı azalmış olmasına rağmen adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirtilmektedir. Bunun nedeni, alkoksit moleküllerinin varlığının nitrojen adsorpsiyon bölgelerini ve N_2 moleküllerinin kanal gözeneklerine erişimini kısmen bloke etmesi olabilir. Fonksiyonelleştirme spesifik yüzey alanını azaltmasına rağmen, amin gruplarının varlığı spesifik ve seçici adsorpsiyon sahaları oluşturabilmektedir (Maisa ve diğ., 2017).

- Sepiyolitin yüzeyinde üç tip aktif sorpsiyon bölgesi vardır. Bunlar; tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları, Mg iyonları ile koordine olmuş su molekülleri ve yüzeyde bulunan Si-OH (silanol) gruplarıdır.
- Sepiyolit yüzeyi ile kirletici madde arasındaki etkileşim, farklı pH aralıklarında farklı davranış sergilemektedir. Örneğin incelenen çalışmalardan yola çıkarak, katyonik boyar maddelerin yüksek pH'larda, anyonik boyar maddelerin ise düşük pH'larda daha iyi adsorpsiyon sonucu verdiği gözlemlenmiştir.

Bu sonuçlar doğrultusunda sepiyolitin Türkiye ve Dünya ekonomisine katkıda bulunması, çevre dostu olması, kolay ulaşılabilir olması, yeşil bir teknoloji ve sürdürülebilir bir yaşam için kullanımı çok önemlidir. Modern çevre temizleme stratejileri, suyu ve toprağı kil mineralleri ile iyileştirmeye odaklanır. Sepiyolit her madde için olmasa da birçok kirletici için avantajlı bir adsorbandır. Bu doğrultuda yapılan birçok çalışma desteklenmeli ve hayata geçirilmelidir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Acar, G., 2016, "Synthesis and Characterization of Sepiolite-Based Geopolymers", Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul
- Burçak, E., Yalçın, S., 2016, "Sepiyolitin Özellikleri ve Hayvan Beslemede Kullanılması", Lalahan Hay. Araşt. Enst. Derg., Vol. 56 (2), pp. 78-86
- Cırık, K., Yiğit, N., Gören, S. ve diğ., 2013, "Boyar Madde İçeren Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı", 109G083 Nolu Tübitak Kamag Projesi El Kitabı, Ankara
- Çağlar, U., 2019, "Sepiyolitin Yaş Öğütme ve Asit Liçi Yöntemleriyle Zenginleştirilmesi ve Reolojik Davranışının Modellenmesi", Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- Çetişli, H., 1988, "Eskişehir sepiyolitinin yüzey asit-baz özelliklerinin geçiş metal katyonlarını adsorplama kapasitesinin araştırılması", Tübitak Proje No: 704, 78
- Demir, B. ve Kalpaklı, Y., 2020, "İşlem Görmemiş Kütahya Ca-Bentonitinin Bazik Mavi 41 (BB41) Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi", Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10(1): pp. 309-319
- Duman, O., Tunç, S., Gürkan, T., 2015, "Adsorptive removal of triarylmethane dye (Basic Red 9) from aqueous solution by sepiolite as effective and low-cost adsorbent", Microporous and Mesoporous Materials 210, pp. 176-184
- Doğan, M., Turhan, Y., Alkan, M., et al., 2008, "Functionalized sepiolite for heavy metal ions adsorption", Desalination, Vol. 230, pp. 248-268
- Elshaday, M., Milton, M., Rose, C., 2021, "A review of recent developments in application of low cost natural materials in purification and upgrade of biogas", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 145-111081, pp. 1-16
- Erdoğan, A. B., 2018, "Hydrogen adsorption on natural and sulphuric acid treated sepiolite and bentonite", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 43, pp. 831-838
- Ersever, A.G., 2016, "Çimento Esaslı Yapıştırıcı Harçlarda Sepiyolit Katkılı Malzeme Geliştirilmesi", Doktora tezi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Dumlupınar Üniversitesi, Eskişehir
- Gaber, S., Haija, M.A., Priyabrata, P., et al., 2018, "Removal of iron from industrial lean methyldiethanolamine solvent by adsorption on sepiolite", Separation Science and Technology, Vol 53, No. 3, pp. 404-416
- Galan, E., Singer, E., 2011, "Developments in Palygorskite-Sepiolite Research", Developments in Clay Science, Elsevier, 1st Edition, Vol. 3, The Netherlands, pp. 1-527
- Hamid, Y., Tang, L., Hussain, B., et al., 2021, "Sepiolite clay: A review of its applications to immobilize toxic metals in contaminated soils and its implications in soil-plant system", Environmental Technology & Innovation, Vol. 23-101598

- Hong, S.H., Ndingwan, A.M., Yoo, S.C., et al., 2020, "Use of calcined sepiolite in removing phosphate from water and returning phosphate to soil as phosphorus fertilizer", *Journal of Environmental Management*, Vol. 270-110817
- Hemmati, M., Alireza, A., Mehrorang, G. et al., 2017, "Chemometric assisted sonochemical dyes adsorption in ternary solutions onto Cu nanowires loaded on activated carbon", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 76, pp. 115-125
- Heller-Kallai, L., 2013, "Thermally Modified Clay Minerals", *Developments in Clay Science, Handbook of Clay Science*, Vol. 5A, pp. 411-433
- Junior, H.B., Silva, E., Saltarelli, M., et al., 2020, "Inorganic-organic hybrids based on sepiolite as efficient adsorbents of caffeine and glyphosate pollutants", *Applied Surface Science Advances*, Vol. 1-100025
- Khusairy, M., Rahman, R., Law, P., et al., 2021, "Use of Sustainable Polymers to Make Green Composites", *Advances in Sustainable Polymer Composites*, pp. 109-129
- Kıpçak, İ., Kalpazan, E., 2017, "Synthesis and Characterization of Al/Fe Pillared Sepiolite for CWPO of Methyl Orange", *International Conference on Technology, Engineering and Science (ICONTES)*, Antalya/Turkey, Vol. 1, pp. 131-138
- Kok, M.V., 2013, "Thermal Characterization of Sepiolite Samples", *Energy Sources, Part A*, Vol. 35:2, pp. 173-183
- Künceç, İ., 2007, "Ultrasonik İşlem ile Sepiyolit Mineralinin Sulu Ortamdan Ağır Metal ve Boyarmadde Gideriminde Adsorbent Olarak Kullanımının Geliştirilmesi", *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin
- Lee, J.I., Hong, S.H., Lee, C.G., 2020, "Experimental and model study for fluoride removal by thermally activated sepiolite", *Chemosphere*, Vol. 241-125094
- Liu, P., Mingyong, D., Peta, C. et al., 2020, "Surface Chemistry, Microstructure, and Rheology of Thixotropic 1-D Sepiolite Gels", *Clays and Clay Minerals*, Vol. 68, No.1, pp. 9-22
- Largo, F., Haounati, R., Akhourairi, S., et al., 2018, "Adsorptive Removal of both Cationic and Anionic Dyes by using Sepiolite Clay Mineral as Adsorbent: Experimental and Molecular Dynamic Simulation studies", *Journal Pre, Proof*, S0167-7322(20)34854-6
- Liu, L., Chen, H., Shiko, E. et al., 2018, "Low-cost DETA impregnation of acid-activated sepiolite for CO₂ capture", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 353, pp. 940-94
- Meşe, E., Figen, A.K., Filiz, B.C., 2018, "Cobalt-boron loaded thermal activated Turkish sepiolite composites (Co-B@tSe) as a catalyst for hydrogen delivery", *Applied Clay Science*, Vol.153, pp. 95-106
- Maisa, A., Katia, J., Vicente, R., et al., 2017, "Effect of chemical modification of palygorskite and sepiolite by 3-aminopropyltriethoxysilane on adsorption of cationic and anionic dyes", *Applied Clay Science*, Vol. 135, pp. 394-404
- Marrakchi, F., Khanday, W.A., Asif, M., et al., 2016, "Cross-linked chitosan/sepiolite composite for the adsorption of methylene blue and reactive orange 16", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 93, pp. 1231-1239
- Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, "Sepiyolit", <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/sepiyolit>, 14 Şubat 2021 tarihinde ulaşıldı
- Meşecikli, C.H., 2014, "Modifiye Edilmiş Sepiyolit Üzerine Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu", *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Miura, A., Nakazawa, K., Takei, T., et al., 2012, "Acid-, base-, and heat-induced degradation behavior of Chinese sepiolite", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 4677-4684
- Murray, H., 2006, "Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskitesepiolite, and Common Clays", *Applied Clay Mineralogy*, Volume 2, 1st Edition
- Nurul, A.M.Z., Hanafi, İ., Arjulizan, R., 2017, "Short Review on Sepiolite-Filled Polymer Nanocomposites", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 56, No. 15, pp. 1665-1679

- Otunola, B.O., Ololade, O.O., 2020, "A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes", *Environmental Technology & Innovation*, Vol. 18-100692
- Qingjie, W., Aidong, T., Laifu, Z. et al., 2018, "Amino-modified γ -Fe₂O₃/sepiolite composite with rodlike morphology for magnetic separation removal of Congo red dye from aqueous solution", *Powder Technology*, Vol. 339, pp. 872–881
- Sarıkaya, Y., Önal, M., Pekdemir, A.D., 2020, "Thermal degradation kinetics of sepiolite mineral", *Mineralogical Society*
- Singh, S., Kumar, V., Datta, S., et al., 2020, "Current advancement and future prospect of biosorbents for bioremediation", *Science of the Total Environment*, Vol. 709-135895
- Saka, R.C., Gökdemir, A., Subaşı, S., 2018, "Sepiyolit İkameli Çimentolu Karışımların Mekanik ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi", *ECJSE* (2), pp. 681-692
- Suzanne, C., Marlia, M.H., Ahmed, J., 2017, "Environmental characteristics of clay and claybased minerals", *Geology, Ecology, and Landscapes*, Vol. 1, No. 3, pp. 155–161
- Silvia, C.R., Rui, A.R., 2016, "Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: Equilibrium and kinetic studies in batch mode", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 4, pp. 1473-1483
- Sarı, M., Kalpaklı, Y., Pişkin, S., 2013, "Thermal behavior and dehydroxylation kinetics of naturally occurring sepiolite and bentonite", *J Therm Anal Calorim*, Vol. 114, pp. 1191–1199
- Sabah, E., Çelik, M.S., 1999, "Sepiyolit özellikleri ve kullanım alanları" 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu" Ed. H. Köse, V. Arslan ve M. Tanrıverdi, İzmir, pp. 132- 146
- Sabah, E., Çelik, M.S., 1999, "Sepiyolit", *Researchgate*
- Serratos, J.M., 1979, "Surface properties of fibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite)", *Developments in Sedimentology*, Vol. 27, pp. 99–109
- Tartaglione, G., Tabuani, D. ve Camino, G., 2008, "Thermal and morphological characterization of organically modified sepiolite", *Microporous and mesoporous Materials* Vol. 107, pp. 161-168
- Uzun, T., Yılmaz, İ., Uğurlu, M. ve diğ., 2014, "Çeşitli Adsorbentler Kullanılarak Flumequin' in (Antibiyotik türü) Atık Sulardan Adsorbsiyon Yöntemiyle Giderilmesi", *Akademik Platform, ISEM2014 Adıyaman*, pp. 1411-1420
- Varela, C.F., Pazos, M.C., Alba, M.D., 2021, "Organophilization of acid and thermal treated sepiolite for its application in BTEX adsorption from aqueous solutions", *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 40-101949
- Wang, J., Guo, X., 2020, "Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method", *Chemosphere* Vol. 258-127279
- Wu, J., Wang, Y., Wu, Z., et al., 2020, "Adsorption properties and mechanism of sepiolite modified by anionic and cationic surfactants on oxytetracycline from aqueous solutions", *Science of the Total Environment*, Vol. 708-134409
- "Wastewater and Ambient Water Quality", 2007, *Environmental, Health, and Safety (EHS) Guidelines*, International Finance Corporation, pp. 25-32
- Yan, Li, Tian, G., Gong, L., et al., 2020, "Evaluation of natural sepiolite clay as adsorbents for aflatoxin B1: A comparative study", *Journal of Environmental Chemical Engineering* Vol.8-104052
- Yeniyol, M., 2020, "Transformation of Magnesite to Sepiolite and Stevensite: Characteristics and Genesis (Çayırbağı, Konya, Turkey)", *Clays and Clay Minerals*, Vol. 68, No. 4, pp. 347–360
- Yıldız, D., Yanlızoğlu, D., 2020, "Çeşitli Aktivasyon Yöntemlerinin Sepiyolitin Yüzey Özelliklerine Etkisi", *ESOGÜ Müh Mim Fak Derg*, Vol. 28(2), pp. 107-116