



JIENS

Journal of Innovative Engineering and Natural Science

Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi



**JOURNAL OF INNOVATIVE ENGINEERING
AND NATURAL SCIENCE**

**YENİLİKÇİ MÜHENDİSLİK VE DOĞA BİLİMLERİ
DERGİSİ**

e-ISSN: 2791-7630

Yalova – Turkey

<i>Year / Yıl</i>	<i>Volume / Cilt</i>	<i>Issue / Sayı</i>
2023	3	1



JIENS

Journal of Innovative Engineering and Natural Science
Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi

Journal Cover Design / Dergi Kapak Tasarımı: İdris Karagöz

Journal Cover Artwork / Dergi Kapak Resmi: Fatma Aleyna Ceylan



Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>



Product Information / Ürün Bilgisi

Publisher
Yayıncı

İdris Karagöz

Owner
Sahibi

İdris Karagöz

Editor-in-Chief
Baş Editör

İdris Karagöz

Publishing Manager
Sorumlu Yazı İşleri Müdürü

İdris Karagöz

e-ISSN Number
e-ISSN Numarası

2791-7630

Web Page
Web Sayfası

<https://jiens.org>

Date of Online Publication
Online Basım Tarihi

31.01.2023

Language
Dili

English / Turkish
İngilizce / Türkçe

Frequency
Yayın Aralığı

Published two times in a year
Yılda iki kere yayınlanır

Type of Publication
Yayın Türü

Periodical
Sürelili yayın

Abstracted and indexed in
Tarandığı ve Özetlendiği Dizinler

Telephone
Telefon

+90 (226) 815 55 53

Fax
Faks

+90 (226) 815 54 00

E-mail
E-posta

jiens@jiens.org

Correspondence Address
Yazışma Adresi

Yalova University Faculty of Engineering, Yalova University
Central Campus, On the Çınarcık Road 77200 Yalova, Turkey

*Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Yalova Üniversitesi
Merkez Yerleşkesi, Çınarcık Yolu Üzeri 77200 Yalova, Türkiye*



Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>



Editor-in-Chief Baş Editör

İdris Karaagöz

Associate Editors Yardımcı Editörler

Zakaria Boumerzoug, University of Biskra, Algeria
Gürel Çam, İskenderun Technical University, Turkey
Emel Taban, Kocaeli University, Turkey
Yahya Bozkurt, Marmara University, Turkey
Ayşe Bedeloğlu, Bursa Technical University, Turkey
Ilda Kazani, Polytechnic University of Tirana, Albania

Editorial Board Alan Editörleri ve Yayın Kurulu

Edin Dolićanin, State University of Novi Pazar, Serbia
Kulathuiyer Seshan, University of Twente, Netherlands
Sinan Şen, Yalova University, Turkey
Uğur Özaraç, Sakarya University of Applied Sciences, Turkey
Mehmet Özgür Seydibeyoğlu, İzmir Katip Çelebi University, Turkey
İsmail Gökhan Temel, Yalova University, Turkey
Salih Yazıcıoğlu, Gazi University, Turkey
Melda Altıkatoğlu Yapaöz, Yıldız Technical University, Turkey
Figen Beyhan, Gazi University, Turkey
Naci Genç, Yalova University, Turkey
Eyüp Debik, Yıldız Technical University, Turkey
Barbaros Nalbantoğlu, Yıldız Technical University, Turkey
Mustafa Yavuz, Süleyman Demirel University, Turkey
Ilda Kazani, Polytechnic University of Tirana, Albania
Oğuzhan Gündüz, Marmara University, Turkey
Stanislav Roshchupkin, Sevastopol State University, Sevastopol
Mustafa Çakır, Marmara University, Turkey
Halil İbrahim Kurt, Gaziantep University, Turkey
İsrafil Küçük, Gebze Technical University, Turkey
Mehmet Büyükyıldız, Bursa Technical University, Turkey
Yeşim Müge Şahin, Arel University, Turkey
İlyas Kartal, Marmara University, Turkey
Mahmut Yıldız, Gebze Technical University, Turkey
Turgut Ak, National Defence University, Turkey
Mustafa Gürbüz, Ağrı İbrahim Çeçen University, Turkey



Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>



Editorial Board

*Alan Editörleri ve
Yayın Kurulu*

Gökhan Açık, Piri Reis University, Turkey

Mehmet Berat Taşkın, University of Würzburg, Germany

Mehmet Arif Kaya, Yalova University, Turkey

Asst. Prof. Dr. Mithat Çelebi, Yalova University, Turkey

Fuat Kosanoğlu, Yalova University, Turkey

Mehmet Ertem, American University of Sharjah, United Arab Emirates

Tai-Cheng Chen, Institute of Nuclear Energy Research, Taiwan

Ömer Yunus Gümüş, Bursa Technical University, Turkey

Raheem Al-Sabur, University of Basrah, Iraq

Advisory Board

Danışma Kurulu

Serdar Salman, National Defence University, Turkey

Fehim Fındık, Sakarya University of Applied Sciences, Turkey

Nizamettin Kahraman, Karabük University, Turkey

From the Editors

Journal of Innovative Engineering and Natural Science (JIENS) intends to provide an academic meeting platform for researchers who conduct research in the field of engineering and natural sciences, present possible solutions in line with scientific approach for existing problems in these disciplines and have the request to share their scientific studies in the fastest way possible with academia and industry.

Regarding our vision driven by “academic discipline” and “ethical values”, we are greatly pleased to announce you that the first issue of 2023 year of Journal of Innovative Engineering and Natural Sciences (JIENS) has been published. We acknowledge our respect and appreciation to people who encourage and support us. Following are some of those whom we shall always thank to their various contributions: our editorial board members, referees and authors who willing to publish their valuable researches in our journal.

By publishing our January 2023 issue gained enthusiasm we would like to be one of exclusive journals in national and international areas. We would like you to share your precious studies in the fields of engineering and natural sciences with us for following issues.

Editörden

Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi, kuruluşu itibarıyla, mühendislik ve doğa bilimleri alanında araştırmalar yapan, bu disiplinlerde mevcut sorunlara bilimsel yaklaşımlarla çözümler öneren ve bilimsel çalışmalarını akademi ve sektörle hızlı bir şekilde paylaşma ihtiyacı duyan araştırmacılar için akademik bir buluşma alanı sağlamayı amaçlamaktadır.

Bu vizyonla, "akademik disiplin" ve "etik değerler" ilkeleri temelinde, dergimiz Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi'nin (JIENS) 2023 Ocak sayısını sizlere sunmaktan kıvanç ve mutluluk duyuyoruz. Dergimizin Temmuz sayısında katkıda bulunan, yayın kurulu üyelerimiz, hakemlerimiz ve kıymetli çalışmalarını dergimizde yayınlama teveccühü gösteren yazarlar başta olmak üzere tüm paydaşlarımıza teşekkür ediyoruz.

Bu disiplin ve hevesle, ulusal ve uluslararası ölçekte seçkin dergiler arasında yer alma hedefimizi yineliyor, mühendislik ve doğa bilimleri alanında hazırladığınız değerli çalışmalarınızı gelecek sayılarımızda da bizlerle paylaşmanızı arzu ediyoruz.

CONTENTS / İÇİNDEKİLER

Original Paper Araştırma Makalesi	Başak Karakurt Çevik	1-12	Co-combustion of sewage sludge and Trakya lignite: the effect of blending on combustion characteristics
Original Paper Araştırma Makalesi	Enes Doğan Temel Temiz Mensur Sümer	13-26	Investigation of flood risk spread of Kamara stream <i>Kamara deresi taşkın risk yayılımının incelenmesi</i>
Original Paper Araştırma Makalesi	Özgür Ceylan Hüseyin Yıldırım	27-38	Effect of monomer partitioning on vinyl acetate-butyl acrylate emulsion copolymers
Original Paper Araştırma Makalesi	Dilek Dalgakıran Sennur Deniz	39-52	Preparation and gas permeability properties of polyetherimide based nanocomposite membranes with fumed silica nanoparticles <i>Dumanlı silika nanopartikülleri ile polieterimid esaslı nanokompozit membranların hazırlanması ve gaz geçirgenlik özellikleri</i>
Original Paper Araştırma Makalesi	Ümit Işkan Gizem Çetin Mahmut Cüneyt Kahraman Mehmet Direk	53-66	Investigation of ejector entrainment ratio and condenser temperature effect on performance parameters of the experimental refrigeration system using dual evaporators and a single compressor with R515A refrigerant <i>R515A soğutucu akışkanlı tek kompresör ve iki buharlaştırıcı deneysel soğutma sisteminde ejektör sürüklenme oranının ve yoğuşma sıcaklığının performans parametrelerine etkisinin incelenmesi</i>



Original Paper

**Journal of Innovative Engineering
and Natural Science**

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>

Co-combustion of sewage sludge and Trakya lignite: the effect of blending on combustion characteristics

 Başak Karakurt Çevik^a^aEnergy Systems Engineering Department, The Faculty of Engineering, Yalova University, Yalova, 77200, Turkey..

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 Oct 2022

Received in revised form 02 Nov 2022

Accepted 22 Nov 2022

Available online

Keywords:

Co-combustion

Sewage sludge

Coal

Thermogravimetry

ABSTRACT

Dried municipal sewage sludge, which is an unwanted by-product of wastewater treatment, has high organic content and relatively high calorific value. These characteristics make it a potential biomass energy source. Co-combustion of coal and sludge provides advantages such as waste reduction, energy recovery and destruction of organic pollutants and pathogens. This work investigated the combustion characteristics and gas emission profiles of Trakya lignite, sewage sludge, and their blends (70 and 85 wt%). Ignition temperatures and the temperatures where maximum mass loss observed were shifted to lower temperatures with the addition of sludge to coal. The predicted and measured TG/DTG profiles of blends were compared to investigate the interactions between sewage sludge and coal during co-combustion. A synergistic effect was observed during co-combustion for both blends. The synergistic effect increased with the increase in the sludge/coal ratio in the blend.

2023 JIENS All rights reserved.

I. INTRODUCTION

Sewage sludge is an unwanted by-product of municipal wastewater treatment processes but could also be a source of energy, nutrient, and material recovery. Although sewage sludge composition varies by location, influent wastewater composition, the wastewater treatment method used, and season, the composition of sludge comprises organic matter, microorganisms, nutrients such as N and P, minerals besides hazardous contaminants such as heavy metals, pesticides, organic contaminants such as endocrine disrupters, pharmaceuticals residues, polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and pathogens like viruses, bacteria, and parasites [1-3]. Therefore, sewage sludge must be treated and disposed of properly in order to reduce its adverse effects on the environment and human health. The investment and operating costs of municipal sewage sludge processing and disposal comprise up to 50% of the total expenditures of a typical wastewater treatment plant [2-4].

The use of traditional sewage sludge disposal methods such as composting, landfill, and ocean discharge is losing its popularity due to more stringent restrictions by governments, increasing public concern for the environment and human health, and increased interest in energy and material recovery. Consequently, thermal treatment methods such as combustion, pyrolysis, and gasification become prominent as promising treatment and utilization technologies for municipal sewage sludge [5-8]. The advantages of thermal treatments include waste reduction, energy recovery, and the destruction of organic pollutants and pathogens.

*Corresponding author. Tel.: +90-226-815-6168; e-mail: basak.cevik@yalova.edu.tr

Dried sewage sludge's high organic content and relatively high calorific values comparable to brown coal (lignite) make it a potential biomass energy source. Global energy demand decreased by 4% in 2020 because of the effects of the COVID-19 pandemic [9]. However, the increasing trend of energy demand is expected to rebound as a result of an increase in the human population, technological developments, and developing economies. The increase in the share of renewable resources such as biomass in energy production can make a significant contribution to reducing the environmental impacts of fossil resources. Combustion of sewage sludge can not only ensure the stabilization of a hazardous waste but also contribute significantly to the circular economy and reduce the dependence on fossil fuels by recovering energy [10, 11].

Thermo-analytical methods have been extensively used to determine combustion characteristics of sewage sludge and co-combustion of sewage sludge with other fuels [10, 12-16]. Thermogravimetric techniques enable us to study combustion characteristics such as T_i (ignition temperature), T_{max} (the temperature where the maximum mass loss occurred), T_b (burnout temperature) and to conduct proximate analysis to determine the volatile matter, fix carbon and ash content. A thermogravimetric analyzer can be combined with a Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) or a mass spectrometer (MS) to further study evolved gas emissions during combustion.

This study aimed to determine the combustion characteristics of a local wastewater treatment sludge and Trakya lignite, the blend of two fuels, and the effect of co-combustion on combustion characteristics using a thermogravimetric analyzer. A Thermogravimetric analyzer coupled with an FT-IR is also used to study the gas emission profiles during combustion.

II. EXPERIMENTAL METHOD

2.1 Materials

Sewage sludge samples were supplied by Bursa East Wastewater Treatment Plant. Trakya lignite samples were obtained from Uzunkopru coal mines located in Turkey's Northwest region. All samples were dried in an oven at 105 °C for 24 hours. Dried samples were grounded using a grinder and sieved (250 μ m-60 mesh). In order to study the co-combustion of Trakya lignite and sewage sludge, 4 samples were prepared for analysis such as Trakya lignite, sewage sludge, 70% Trakya lignite and 30% sewage sludge blend, and 85% Trakya lignite and 15% sewage sludge blend. Table 1 summarizes the sample abbreviations used in the study.

Table 1. Sample abbreviations and mixing rates

Sample abbreviations	TL (wt%,db)	SS (wt%, db)
TL	100	0
SS	0	100
70TL-30SS	70	30
85TL-15SS	85	15

2.2 Analyses

A LECO elemental analyzer (CHNS-932) was used for the ultimate analysis of fuel samples. The thermogravimetry method [17] was used for the proximate analyses of the fuel samples. The calorific values of

fuel samples were determined using an IKA bomb calorimeter (C5003) based on American Society for Testing and Materials (ASTM) D240 standards [18]. Moisture content of the samples were determined based on ASTM E871-82 method [19].

Combustion characteristics of fuels were analyzed using a Seiko thermogravimetric analyzer (TG/DTA 6300). Fuels were first heated with a heating rate of 10°C/min up to 105°C and held for 10 minutes. Later, samples were heated with a heating rate of 40°C/min up to 900°C and held for 7 minutes.

T_i and T_b were determined by using intersection and conversion methods described by Lu and Chen [20], respectively.

Gas emissions during combustion were examined using a Perkin Elmer thermogravimetric analyzer coupled with fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) (Pyris STA 6000). The samples were heated from 30 °C to 950 °C with a heating rate of 15 °C/min.

To investigate the effect of co-combustion of coal and SS, the blend's predicted TG and DTG curves were obtained using equations 1 and 2 based on the assumption of no interaction between TL and SS during co-combustion. In equation 1, A , $TG_{A\%SS}$, TG_{SS} and TG_{TL} represent the percentage of SS in the blend, the predicted mass loss of the blend which contains $A\%$ SS and the measured mass loss of individual SS and TL respectively. In equation 2, $DTG_{A\%SS}$, DTG_{SS} and DTG_{TL} represent the predicted mass loss rate of the blend which contains $A\%$ SS, and the measured mass loss rate of individual SS and TL respectively. The predicted curves are then compared with curves obtained from actual experiments to better evaluate the effect of co-combustion.

$$TG_{A\%SS} = TG_{SS} \times \%A + TG_{TL} \times (1 - \%A) \quad (1)$$

$$DTG_{A\%SS} = DTG_{SS} \times \%A + DTG_{TL} \times (1 - \%A) \quad (2)$$

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 Characterization of TL, SS and TL-SS blends

Table 2 shows the calorific value, proximate and ultimate analyses (wt%) of TL, SS, and TL-SS blends. Moisture content of the dry basis TL, SS, 70TL-30SS, and 85TL-15SS were 13.6%, 5%, 9.8% and 11.6%, respectively. When the elemental composition of the fuels is compared, SS has a lower C% and a higher N% with respect to TL which is expected considering its protein-rich composition. A similar sewage sludge elemental composition is reported by Xu and Wu [21]. H% and S% did not vary significantly between the two fuels. SS used in our study is characterized by its high volatile matter and ash, and low fixed carbon content which are 68.72%, 23.19%, and 8.09%, respectively. TL is characterized by a much higher fixed carbon (43.30%) and a lower volatile matter (41.31%) and ash content (15.39%).

VM/FC ratios can be used to compare the ignition characteristics of different fuels. A higher VM/FC ratio means that the fuel will have lower ignition temperature and it will burn relatively easier when compared to the fuel with lower VM/FC ratio [22]. When VM/FC ratios of the SS and TL are compared, SS has a remarkably higher ratio

(8.49) than TL (0.95) which is an indicator of better ignition characteristics. Calorific values of TL, SS, 70TL-30SS, and 85TL-15SS were 19.70, 16.05, 18.25 and 18.65 MJ/kg, respectively.

Table 2. Proximate and ultimate analyses and calorific values of TL and SS

	TL	SS
VM(wt%, dba)	41.31	68.72
FC (wt%, db)	43.30	8.09
Ash (wt%, db)	15.39	23.19
C%	52.20	37.30
H%	4.36	5.41
N%	1.32	6.53
S%	0.16	0.21
Calorific Value (MJ/kg)	19.70	16.05

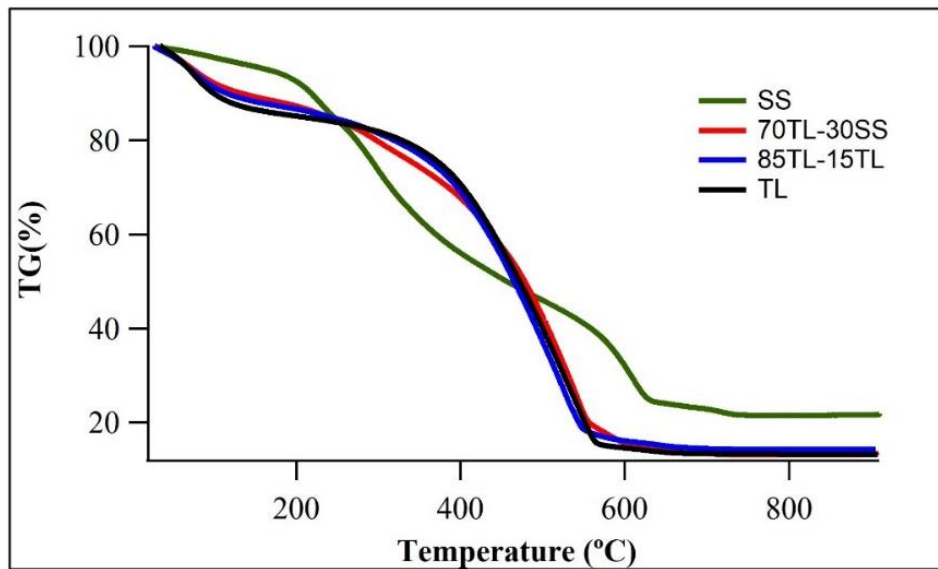
3.2. Combustion Characteristics of TL, SS and TL-SS blends

Combustion profiles of TL, SS, 70TL-30SS, and 85TL-15SS are represented in Figures 1 and 2. The TG/DTG plots (Figure 1 (a) and (b)) show that TL and SS have completely different combustion profiles. The combustion process of all four samples can be divided into four stages namely, dehydration, devolatilization and combustion of volatile matter, combustion of char, and burnout. During the dehydration stage, the initial mass loss was observed for all samples within temperature ranges up to 150 °C which resulted from the release of the inherent water content of fuels. TL and SS lost 13.6% and 5% of their initial mass in the dehydration stage, respectively which shows that TL has more inherent water than SS. T_i for SS was 206 °C which reflects its high volatile content. The devolatilization and combustion of the volatile matter and decomposition of biodegradable organic matter of SS occurred between 150 °C and 415 °C while the combustion of macromolecular organic compounds and fixed carbon occurred between 500 °C and 645°C. Although the combustion of fixed carbon is complete at this stage, a very distinct peak is observed after 690 °C which corresponds to the decomposition of inorganics such as carbonates [15]. Maximum weight loss for SS occurred at 605.2 °C with 11.92 wt%/min. T_b of SS was 716.45 °C. Wang, et al. [15] observed similar TG trends for sewage sludge with two combustion steps however higher heating rate in our study pushed the curve to the right to a higher temperature zone. This is expected since a higher heating rate will require a longer time for the sample to respond to the change in temperature.

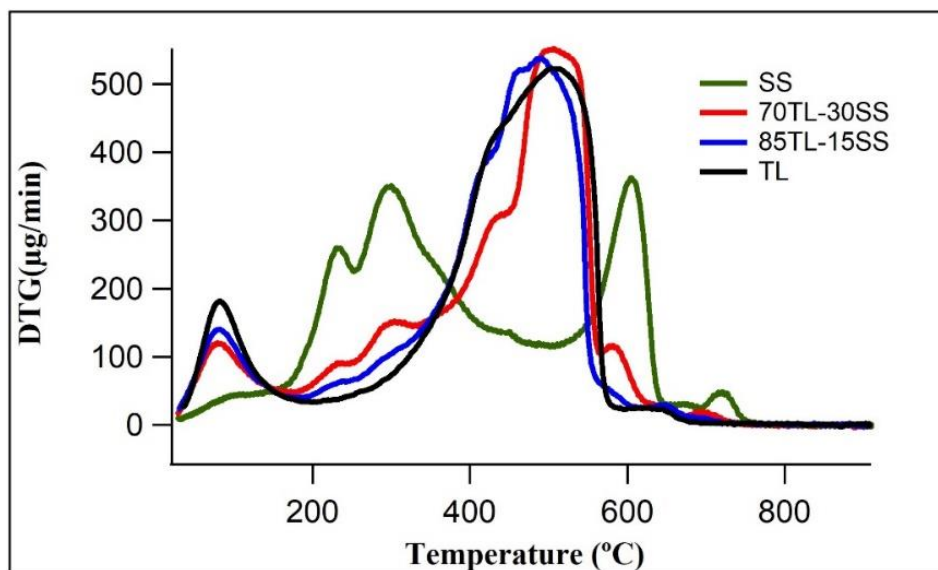
The combustion profile of coal shows a one-step mass loss within the temperature range of 215 °C to 630 °C which corresponds to both devolatilization and combustion of the volatile matter and combustion of fixed carbon. T_i of coal was 392°C and the maximum weight loss occurred at 512 °C with 16.69 wt%/min. T_b of TL was 629.84 °C.

TG/DTG profiles of the mixtures 70TL-30SS, and 85TL-15SS mostly fall between the TG/DTG profile of individual fuels as expected. T_i of 70TL-30SS and 85TL-15SS were 374 °C and 380 °C and the maximum weight loss occurred at 507.1°C and 491.4 °C with 18.34 wt%/min and 17.67 wt%/min, respectively. Figure 2 shows that maximum mass loss intensified and T_{max} shifted left for the mixtures when compared to coal-only combustion. Additionally, as seen in Table 3, T_i decreased with the addition of sludge to coal because the volatile content in SS

promotes the ignition characteristics of the blend. Both findings suggest that blending coal with sludge enhances the combustion properties of coal.



(a)



(b)

Figure 1. (a)TG and (b)DTG plots of TL, SS, 70TL-30SS and 85TL-15SS

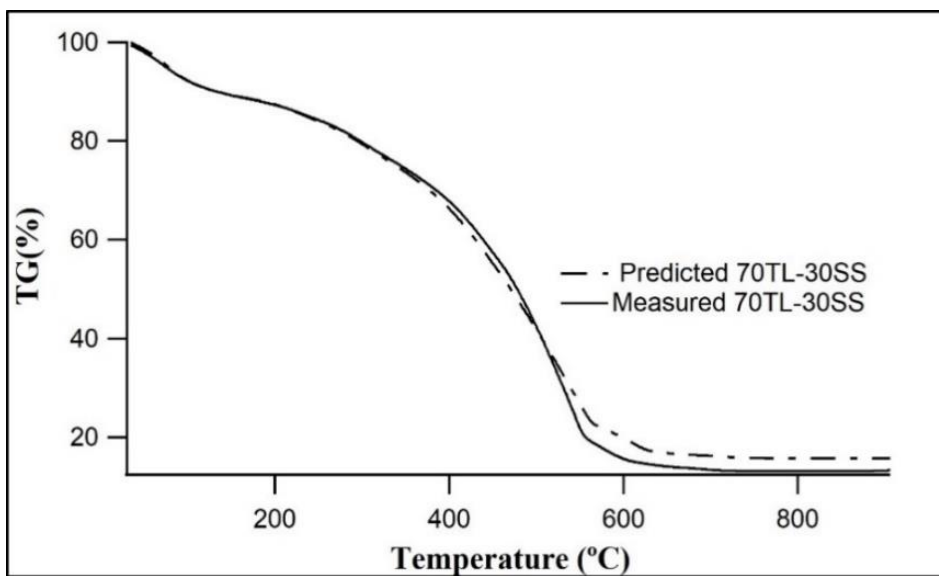
Table 3. Combustion characteristics of TL, SS and their blends

	TL	SS	70TL-30SS	85TL-15SS
T_i (°C)	392	206	374	380
T_{max} (°C)	512	605.2	507.1	491.4
T_b (°C)	629.84	716.45	660.15	650.47

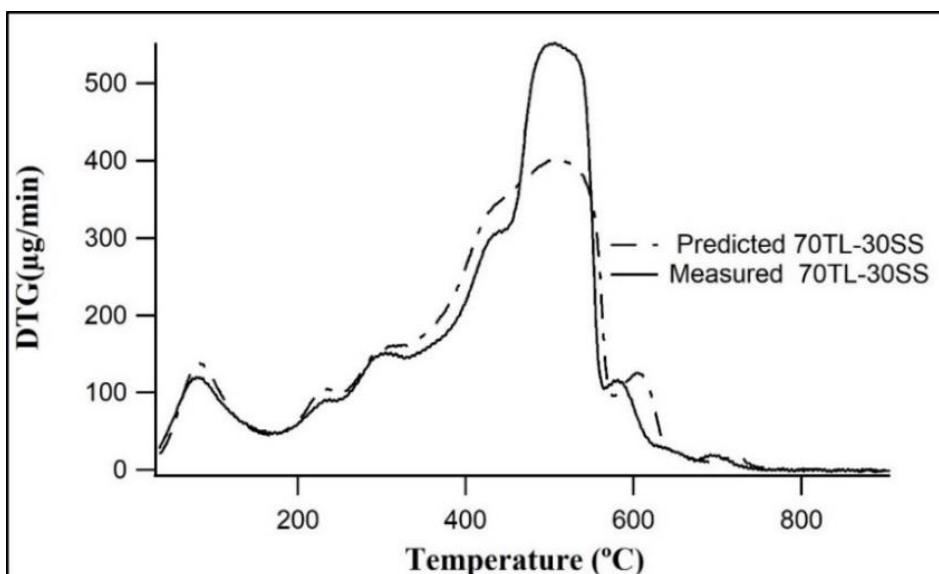
3.3. Analysis of Synergistic Effect of Blending

To investigate the interactions between SS and TL during co-combustion, the predicted (calculated as the weighted average of SS and TL blends) and measured TG/DTG profiles of 70TL-30SS, and 85TL-15SS are plotted as shown in Figure 2 (a), (b) and Figure 3 (a), (b), respectively. Additionally, deviations between the two TG curves (Δw , %) which are calculated by the difference between predicted and measured TG values are shown in Figure 2c and Figure 3c to further illustrate the difference. Δw values greater than 0 represent a synergistic effect whereas Δw values less than 0 represent an antagonistic effect.

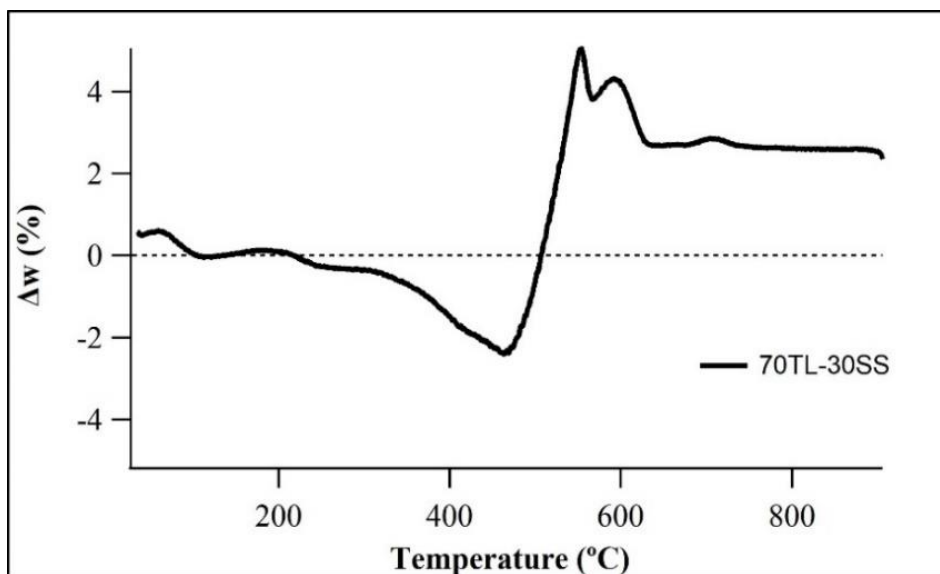
For both blends, predicted and measured TG values showed better agreement during the dehydration stage. As the temperatures increase above approximately 200 °C which is near T_1 of SS, deviations from the predicted values started to occur.



(a)



(b)

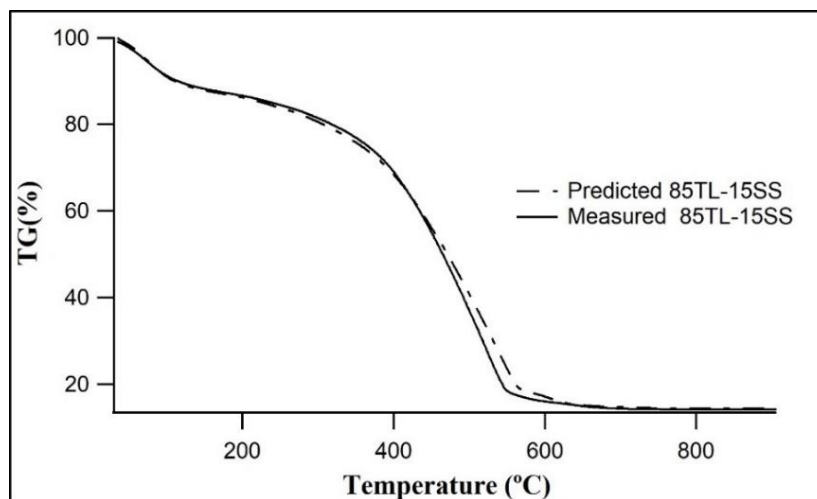


(c)

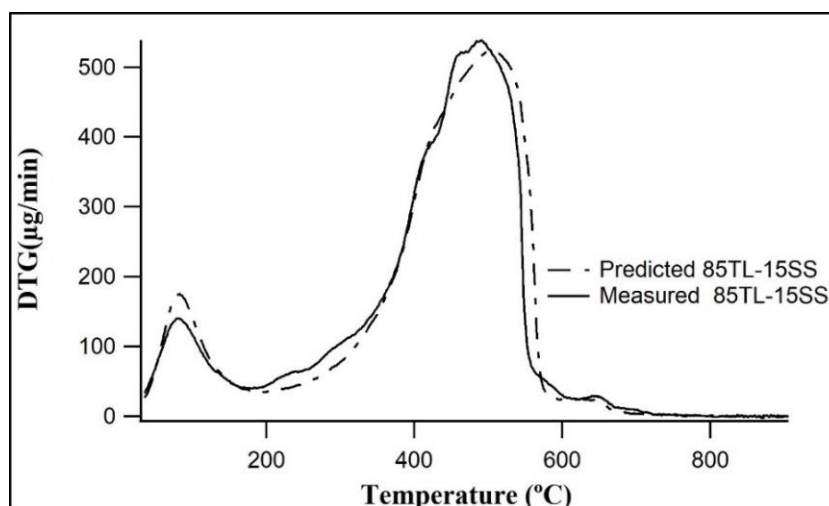
Figure 2. Comparison of experimental and predicted (a)TG and (b)DTG and (c) deviation of measured and predicted TG values of 70TL-30SS and 85TL-15SS

For the 70TL-30SS blend, Δw falls below zero after 220°C, and the negative deviation was more profound after 330 °C. For 85TL-15SS, a similar but slighter negative deviation was observed however the negative peak has shifted to a lower temperature range. This antagonistic effect could be explained by the coal particles that absorb the heat released from the combustion of sludge volatiles and suppress the devolatilization reaction of sludge. Similar results were observed for other fuel blends which consisted of two fuels with different volatile contents [23, 24]. This effect is more distinct for the 70TL-30SS blend due to its higher sludge content.

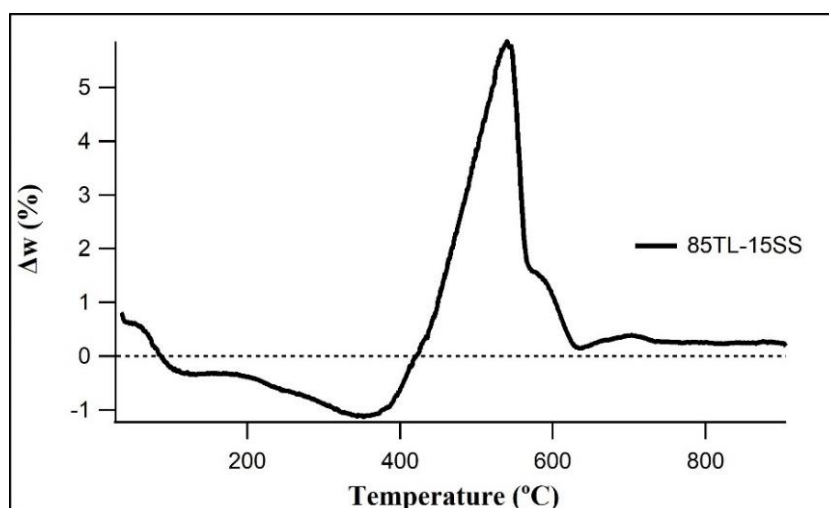
Δw become positive for the second step of combustion for both blends which mainly includes the combustion of the char. Δw value of 70TL-30SS blend became positive after 507 °C, reached its peak value around 550 °C, and stayed positive till the end of the combustion. For the 85TL-15SS blend Δw value became positive after 420 °C reached its peak value around 538 °C. However, the predicted and measured TG values showed a much better agreement around T_b . The maximum Δw 's observed for 70TL-30SS and 85TL-15SS were 5.04% and 5.86%, respectively. However, the overall synergistic effect was more dominant for the 70TL-30SS blend. The synergistic effect through the second stage of combustion resulted from the positive effect of inorganics in sludge on co-combustion and it is more profound for 70TL-30SS blend.



(a)



(b)

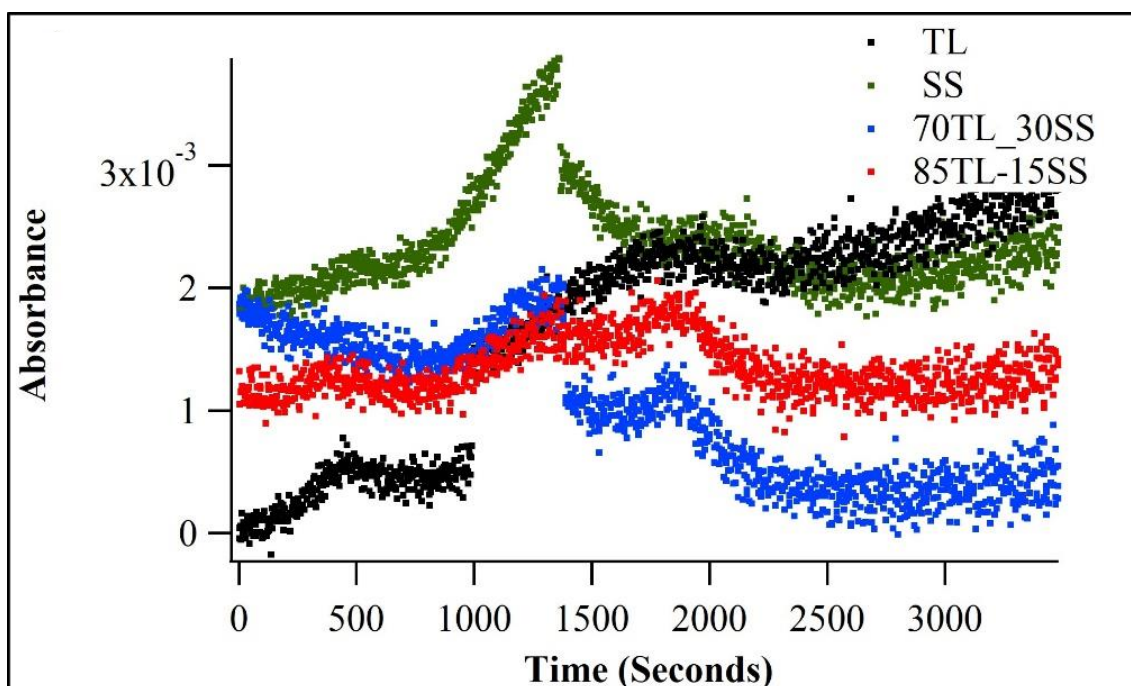


(c)

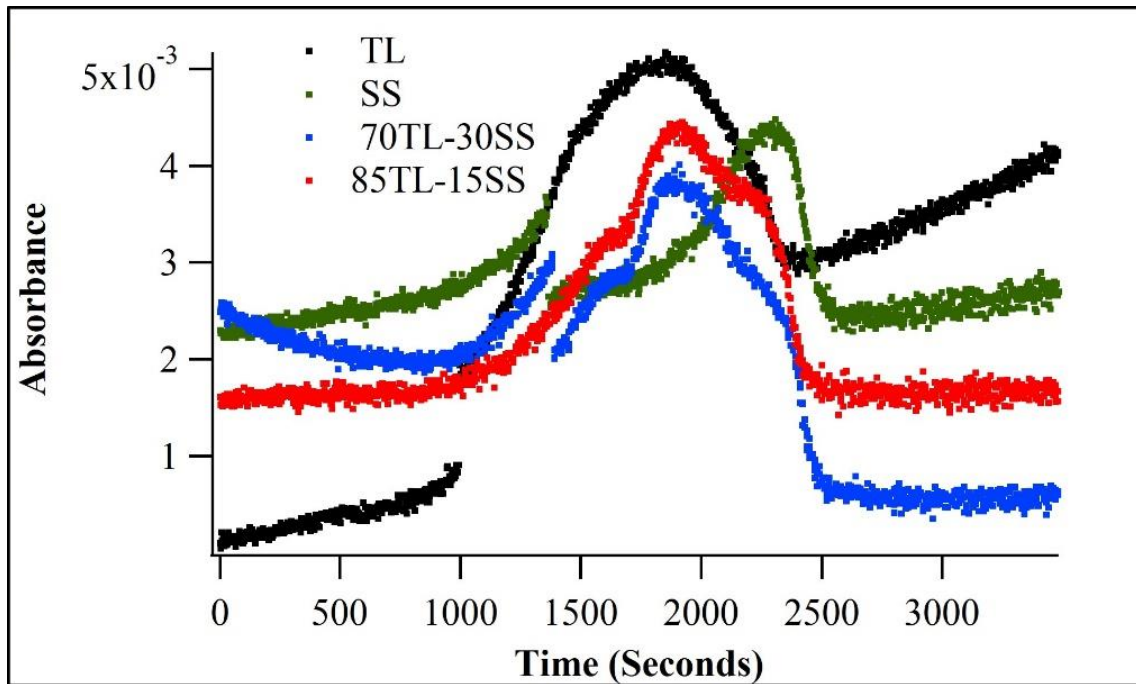
Figure 3. Comparison of experimental and predicted (a)TG and (b)DTG and (c) deviation of measured and predicted TG values of 85TL-15SS

3.4. Evolution of combustion gases of TL, SS and TL-SS blends

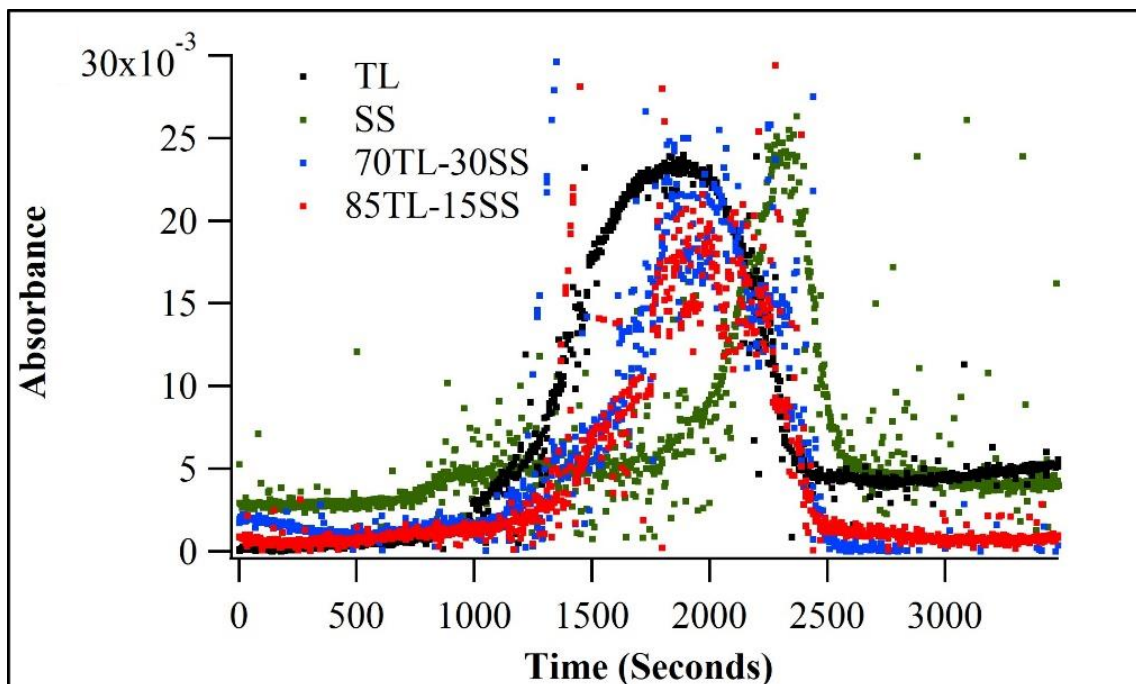
SO₂, CO and CO₂ emission curves against time were plotted in Figure 4 (a), (b) and (c). The IR radiation wavenumbers of SO₂, CO and CO₂ are 1340 cm⁻¹, 2112 cm⁻¹ and 2360 cm⁻¹, respectively [25]. CO₂ was the most dominant evolved gas during combustion of all fuels since it has the highest absorbance intensity. All emission curves for TL match up to the one step combustion curve on DTG plot. For SS, a distinct SO₂ and a slight CO emission peak appeared at lower temperatures where combustion of the volatile matter and decomposition of biodegradable organic matter of SS occurred. The maximum SO₂ releases were observed around 380°C and 368°C, for TL and SS, respectively. CO and CO₂ emission curves of SS appeared later at the second step of combustion corresponding the combustion of char. While SO₂ emission peak was more profound for the combustion of SS, CO and CO₂ emission peaks were more profound for the combustion of TL. For the 70TL-30SS and 85TL-15SS blends, the first SO₂ emission peak decreased with the increase in coal content in the fuel while the second SO₂ emission peak increased. The maximum CO releases were observed around 505°C and 607 °C, for TL and SS. CO emission increased with the carbon content in fuel therefore the emission increased with the increase in coal content. The maximum CO₂ releases were observed around 515 °C and 615 °C for TL and SS, respectively. The CO₂ emission curves of blends fall between individual fuels. CO₂ peaks gets narrower and shifted to left with the addition of sludge when compared to CO₂ peak of TL.



(a)



(b)



(c)

Figure 4. Emission profiles of (a) SO₂ and (b)CO and (c) CO₂ gasses for TL, SS, 70TL-30SS and 85TL-15SS

IV. CONCLUSIONS

Combustion characteristics and evolution of gas emissions of TL, SS and their blends were studied by thermogravimetric analysis. T_i and T_{max} occurred showed a decrease with the addition of sludge to coal which resulted from the positive effect of volatile content of sludge to the combustion process. Although both blends did

not show a profound interaction for the first step of combustion, they showed a synergistic effect on the second step of combustion. Co-combusting of coal and sludge shows an overall synergistic effect on combustion which increases when the sludge content raise from 15% to 30% due to the positive effect of inorganics in sludge on combustion. The gas emissions of blends did not significantly differ from what is expected as gas emission curves of blends fall between the individual fuels.

ACKNOWLEDGMENT

This research was financially supported by Yalova University Scientific Research Unit (Project No: 2019/AP/0021).

REFERENCES

- [1] Styszko K, Durak J, Kończak B, Głodniok M, Borgulat A (2022) The impact of sewage sludge processing on the safety of its use. *Sci Rep* 12:12227. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-16354-5>
- [2] Kacprzak M, Neczaj E, Fijalkowski K, Grobelak A, Grosser A, Worwag M, Rorat A, Brattebo H, Almas A, Singh BR (2017) Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environ Res* 156:39-46. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.010>
- [3] Fijalkowski K, Rorat A, Grobelak A, Kacprzak MJ (2017) The presence of contaminations in sewage sludge - The current situation. *J Environ Manage* 203:1126-1136. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.068>
- [4] Kwarciak-Kozłowska A, 15 - *Co-composting of sewage sludge and wetland plant material from a constructed wetland treating domestic wastewater*, in: M.N.V. Prasad, P.J. de Campos Favas, M. Vithanage, S.V. Mohan (Eds.) *Industrial and Municipal Sludge*, Butterworth-Heinemann, 2019, pp. 337-360, 2019.
- [5] Schnell M, Horst T, Quicker P (2020) Thermal treatment of sewage sludge in Germany: A review. *J Environ Manage* 263. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110367>
- [6] Li H, Jin C, Zhang ZY, O'Hara I, Mundree S (2017) Environmental and economic life cycle assessment of energy recovery from sewage sludge through different anaerobic digestion pathways. *Energy* 126:649-657. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.068>
- [7] Zaker A, Chen Z, Wang XL, Zhang Q (2019) Microwave-assisted pyrolysis of sewage sludge: A review. *Fuel Process Technol* 187:84-104. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.011>
- [8] Gil-Lalaguna N, Sanchez JL, Murillo MB, Atienza-Martinez M, Gea G (2014) Energetic assessment of air-steam gasification of sewage sludge and of the integration of sewage sludge pyrolysis and air-steam gasification of char. *Energy* 76: 652-662. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.08.061>
- [9] IEA, 2021, *Global Energy Review 2021*, IEA, Paris. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021>
- [10] Niu SB, Chen MQ, Li Y, Xue F (2016) Evaluation on the oxy-fuel combustion behavior of dried sewage sludge. *Fuel* 178:129-138. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.053>
- [11] Firtina-Ertis I, Ayvaz-Cavdaroglu N, Coban A (2021) An optimization-based analysis of waste to energy options for different income level countries. *Int J Energy Res* 45:10794-10807. <https://doi.org/10.1002/er.6562>
- [12] Magdziarz A, Werle S (2014) Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS. *Waste Manage* 34:174-179. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.033>
- [13] Otero M, Gomez X, Garcia AI, Moran A (2008) Non-isothermal thermogravimetric analysis of the combustion of two different carbonaceous materials - Coal and sewage sludge. *J Therm Anal Calorim* 93:619-626. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8415-y>
- [14] Li FZ, Zhang W (2011) Combustion of Sewage Sludge as Alternative Fuel for Cement Industry. *J Wuhan Univ Technol Mater* 26:556-560. <https://doi.org/10.1007/s11595-011-0267-4>

- [15] Wang CX, Wang XH, Jiang XD, Li FY, Lei YY, Lin QZ (2019) The thermal behavior and kinetics of co-combustion between sewage sludge and wheat straw. *Fuel Process Technol* 189:1-14. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.02.024>
- [16] Li JP, Hu JQ, Wang T, Gan JH, Xie JP, Shui YH, Liu JX, Xue YJ (2019) Thermogravimetric analysis of the co-combustion of residual petrochemical sludge and municipal sewage sludge. *Thermochim Acta* 673:60-67. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.01.014>
- [17] Garcia R, Pizarro C, Lavin AG, Bueno JL (2013) Biomass proximate analysis using thermogravimetry. *Bioresour Technol* 139:1-4. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.197>
- [18] D240 Standard test method for heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter, (2017), ASTM International, West Conshohocken, PA, USA
- [19] E871-82 Standard test method for moisture analysis of particulate wood fuels, (2013), ASTM International, West Conshohocken, PA, USA
- [20] Lu JJ, Chen WH (2015) Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis. *Appl Energy* 160:49-57. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.09.026>
- [21] Xu WY, Wu D (2015) Comprehensive utilization of the pyrolysis products from sewage sludge. *Environ Technol* 36:1731-1744. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1008584>
- [22] Guo FH, He Y, Hassanpour A, Gardy J, Zhong ZP (2020) Thermogravimetric analysis on the co-combustion of biomass pellets with lignite and bituminous coal. *Energy* 197. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117147>
- [23] Guo Y, Wu JJ, Jia WK, Guo FH, Qiu GF, Wang RM, Zhang YX, Dai BQ (2021) Evaluation of the Thermal Behavior, Synergistic Catalysis, and Pollutant Emissions during the Co-Combustion of Sewage Sludge and Coal Gasification Fine Slag Residual Carbon. *Catalysts* 11. <https://doi.org/10.3390/catal11101142>
- [24] Tong W, Liu Q, Ran G, Liu L, Ren S, Chen L, Jiang L (2019) Experiment and expectation: Co-combustion behavior of anthracite and biomass char. *Bioresour Technol* 280:412-420. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.055>
- [25] Selcuk N, Yuzbasi NS (2011) Combustion behaviour of Turkish lignite in O₂/N₂ and O₂/CO₂ mixtures by using TGA-FTIR. *J Anal Appl Pyrolysis* 90:133-139. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.11.003>



Araştırma Makalesi

Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>

Kamara deresi taşkın risk yayılımının incelenmesi

Enes Doğan^a, Temel Temiz^{b*} ve Mensur Sümer^c

^aDSİ 11. Bölge Müdürlüğü, 22100 Edirne, Türkiye.

^bİnşaat Mühendisliği, Yalova Üniversitesi, 77200 Yalova, Türkiye.

^cİnşaat Mühendisliği, Kırklareli Üniversitesi, 39100 Kırklareli, Türkiye.

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 2 Aralık 2022

Düzeltilme 17 Ocak 2023

Kabul 20 Ocak 2023

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

Doğal afet

Taşkın

Su yüzü profili

Kamara deresi

ÖZET

Ülkemiz birçok doğal güzelliği barındırmasına karşın aynı zamanda birçok doğal afetin sıklıkla meydana geldiği bir bölgede yer almaktadır. Özellikle küresel ısınmanın etkisiyle ortaya çıkan iklimsel değişimler gibi sebeplerden dolayı doğal afetlerin etkisi ve sıklığı gün geçtikçe de artarak kendini göstermektedir. Her geçen gün bir yenisinin karşımıza çıktığı afetlerin meydana gelmesi sonucunda ortaya çıkacak can ve mal güvenliği zararlarını engellemek adına gerekli önlemlerin alınması da büyük önem taşımaktadır. Ülkemizde yaşanan ve sıklıkla meydana gelen afetlerden biri de taşkın olaylarıdır. Taşkın olaylarından kaynaklı oluşabilecek olumsuzlukları en aza indirmek amacıyla, taşkın analizi çalışmaları yapılması ve gerekli önlemlerin alınması oldukça önem arz etmektedir. Bu amaçla dere yatağı çevresinde birçok yapılaşmanın bulunduğu Kamara deresinde 1 boyutlu taşkın modeli kullanılarak olası etkilerler belirlenmeye çalışılmıştır. Taşkın riskini belirlemek amacıyla literatürde sıklıkla kullanılan HEC-RAS programı kullanılmış, dere güzergahı üzerinde yer alan bölgeye ait taşkın yayımları ortaya konmaya çalışılmıştır. Analizler sonucunda; Q₅₀, Q₁₀₀, Q₅₀₀, Q₁₀₀₀ debilerine için su taşkımına ait profiller oluşturulmuştur. Seçilen dere güzergahı üzerinde bulunan üç adet yol geçişinden iki adedinin sular altında kaldığı, sahil kesiminde yer alan yerleşim alanları ile değerli tarım arazilerinin taşkın riski altında olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

2023 JIENS Tüm hakları saklıdır.

Investigation of flood risk spread of Kamara stream

ARTICLE INFO

Article history:

Received

Received in revised form

Accepted

Available online

Keywords:

Natural disasters

Flood

Water surface profile

Kamara stream

ABSTRACT

Our country has many natural beauties and is also known as a region where many natural disasters frequently occur. The effects and frequency of natural disasters are increasing every day in the world and in our country due to climatic changes caused by global warming. It is also of great importance to take the necessary measures to prevent the damage to life and property safety that may arise because of the occurrence of disasters, which we encounter every day. Floods are one of the most common and frequently occurring disasters in our country, and it is dignitary to carry out flood analysis studies and take necessary precautions to minimize the affirmative effects that may arise from these flood events. For this purpose, possible effects were tried to be found by using a 1-dimensional flood model on Kamara creek, where there are many constructions around the stream bed. To determine the flood risk, the HEC-RAS program, which is generally used in the literature, was used, and the flood spreads of the region on the stream route were run to be brought out. As a result of the analysis, Flood profiles were created for the flow rates of Q₅₀, Q₁₀₀, Q₅₀₀, and Q₁₀₀₀. It has been concluded that two of the three road crossings on the selected stream route are water, and that the settlement areas and valuable agricultural lands located on the coast are at risk of flooding.

2023 JIENS All rights reserved.

I. GİRİŞ

Çağımızın en önemli problemleri arasında ekosistemde meydana gelen iklimsel değişimler bulunmaktadır [1]. Bu iklimsel değişimler sonucunda giderek artış gösteren kıranlardan biri de taşkın hadiseleridir. Taşkın; bir akarsuyun muhtelif sebeplerle yatağından taşarak çevresindeki arazilere, yerleşim yerlerine, alt yapı tesislerine ve canlılara zarar vermek sureti ile tesir bölgesinde normal sosyo-ekonomik faaliyeti kesintiye uğratacak ölçüde bir akış büyüklüğü oluşturması olarak tanımlanmaktadır [2]. Ülkemizde taşkına neden olan sebepler arasında; son zamanlarda iklimsel değişimlere bağlı olarak meydana gelen ani yağışlar, taşkın sınırı olarak belirlenen alanlarda yapılan iskân faaliyetleri, taşkın konusunda vatandaşın yeteri kadar bilinçli olmaması gibi nedenler taşkına davetiye çıkaran en önemli faktörler arasında yer almaktadır. Bu faktörlerin etkisini azaltmak ve taşkın hadiselerinden kaynaklı oluşabilecek olumsuzlukları en aza indirmek amacıyla yapılan taşkın yönetimi çalışmaları gün geçtikçe daha önem kazanmaktadır [3,4]. Afet Bilgi Envanteri Projesi kapsamında yapılan araştırmalara göre, yaklaşık 1950 yılından 2008 yılına kadar ki afet çeşitleri ve etkileri Tablo 1’de verilmiştir. Tablo 1’de, Türkiye’de meydana gelen doğal afetlerin istatistiki dağılımı değerlendirildiğinde, meydana gelen afetlerde su baskını olaylarından kaynaklı zarar gören insan sayısının oranı %8’dir [5]. Tablo 2’de, 2000-2019 seneleri arasında dünya genelinde oluşan doğal afetlerin afet dağılımına göre istatistiki dağılımı gösterilmiştir Dünya genelinde mezkûr tarihler arasında 3.254 adet sel hadisesi yaşanmış olup doğal afetler arasındaki oranı %44’tür [6].

Tablo 1. Zarar gören insan sayısına göre afet çeşitleri [5]

Afet Çeşidi	Afetzede Sayısı	Oran (%)	Etkilenen Yerleşim Birimi Sayısı
Deprem	158.241	58	3.942
Heyelan	59.345	22	5.472
Su Baskını	22.157	8	2.924
Kaya Düşmesi	19.422	7	1.703
Çığ	4.384	2	605
Diğer Afetler	9.237	3	992

Tablo 2. Doğal afetlerin afet türlerine göre dağılımı [6]

Afet Çeşidi	Sayısı	Oran (%)
Sel	3.254	44
Fırtına	2.043	28
Deprem	552	8
Ekstrem Sıcaklık	432	6
Heyelan	376	5
Kuraklık	338	5
Kırsal Yangın	238	3
Volkan Aktivitesi	102	1
Kuru Kütle Hareketi	13	€1

Tablo 1’de %8 ve Tablo 2’de % 44 olarak karşımıza çıkan oranlar dünya genelinde arazi koşullarına bağlı olarak artışlar göstermektedir. Bu oranların belirlenmesi ve olası risklere karşı önlemler alınabilmesi amacıyla da birçok çalışma yapılmıştır. SCS-CN (Soil Conservation Service Surve Number), Bilgi Difüzyon Teorisi, Yapay Sınır Ağları, Analitik Hiyerarşi, Çok Kriterli Karar Verme gibi birçok yöntem taşkın riski çalışmalarında kullanılmaktadır [7-17]. Bu çalışma kapsamında hidrolik modellemede kullanılan analiz programlarından biri olan HEC-RAS taşkın analizi yöntemi kullanılmıştır. HEC-RAS taşkın analizi metoduyla literatürde birçok örneğe rastlanmaktadır. Örneğin, Batman Çayı’nın Yeni Malabadi Köprüsü ile Diyarbakır-Batman Karayolu arasındaki bölgenin taşkından etkilenme durumu HEC-RAS taşkın analizi metoduyla ile çalışılmış ve Batman Çayı kesiti

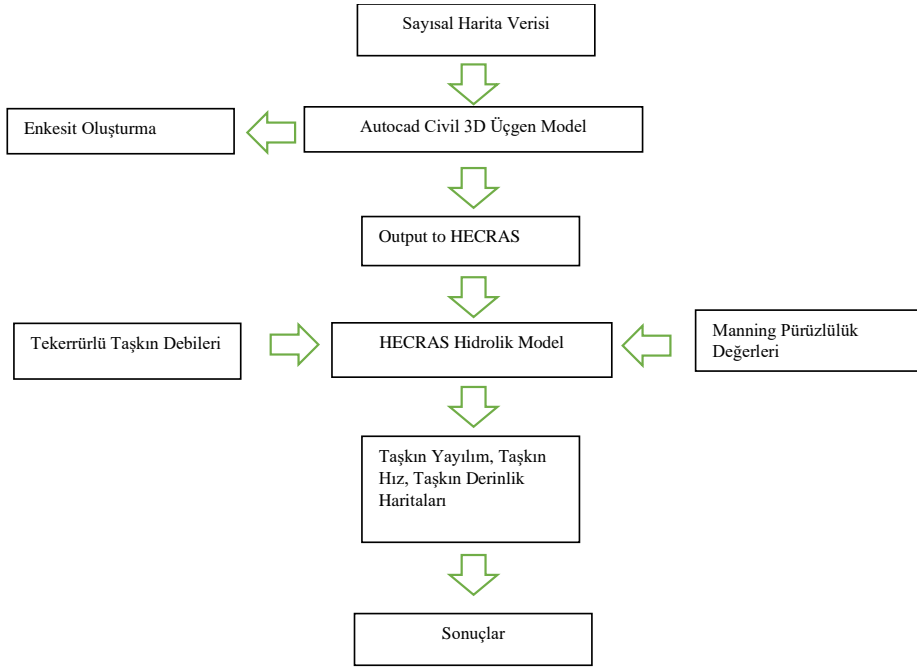
boyunca en kesitlerin birçoğunda maksimum kesit kapasitesinin Q_{50} tekerrür debisinin üstündeki değerleri geçirmede yetersiz kaldığı sonucuna ulaşılmıştır [18]. Bir diğer çalışmada, meskûn mahal ve meskun mahal dışı alanlarının Doğu Karadeniz Havzasının farklı dönüş aralıkları için hesaplanan taşkın tekerrür debilerine karşılık gelen su seviyeleri ve su altında kalması muhtemel alanlar HEC-RAS metoduyla analiz edilmiş ve söz konusu bölgede mevcut taşkın kontrol tesislerinin ıslah edilmesi ile taşkın erken koruyucu sistemlerinin kurulması gerektiği tespit edilmiştir [19]. Başka bir çalışmada, Sakarya İli, Akyazı İlçesi Küçücek Sanayi Bölgesinin taşkın yayılım haritasını çıkarmak maksadıyla HEC-RAS taşkın analizi metodundan yararlanılmıştır [20]. Farklı bir çalışmada, Coğrafi Bilgi Sistemleri ve HEC-RAS yardımıyla Bingöl şehir merkezinden geçen Gayt, Göynük ve Çapakçur çaylarının şehir sınırları dahilinde oluşturacağı taşkın su derinliklerinin ve yayılım alanları belirlenmeye çalışılmış olup HEC-RAS yardımıyla elde edilen hidrolik model neticelerine göre Coğrafi Bilgi Sistemleri ortamında hazırlanan taşkın yayılım haritalarında, çalışmaya esas olan taşkın tekerrür debilerinin neden olduğu maksimum su derinliğinin 8,12 ile 9,62 metre, taşkın neden olduğu su yayılım alanının ise 635.402,00 ile 1.561.982,00 metrekare arasında olduğu sonucuna ulaşılmıştır [21]. Tekirdağ İli, Kumbağ Sahil İlçesi sahil şeridi için yapılan ayrı bir çalışmada, denize mansaplanan Işıklar Deresi; denize dökülme etkisi ve batık çalışan hidrolik kesitin su yüzü profili HEC-RAS taşkın analizi metoduyla modellenmiş ve elde edilen sonuçlar batık olmayan hidrolik kesitin su yüzü profili ile mukayese edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; su yüzü profilinin denize yakın kısımlarda önemli miktarda azaldığı ve bu azalmanın iç kesimlere kadar etkin olduğu sonucuna ulaşılmıştır [22]. Bu nedenle; ülkemiz ve dünyada düzenli ve sıkça yaşanan taşkın sorunlarının ciddiyetinin anlaşılması ve çözüm önerilerinin ortaya koyulması büyük önem taşımaktadır. Bu çalışma, Tekirdağ İli, Marmara Ereğlisi İlçesi, Sultanköy Mevkiinde yer alan Kamara Deresi'nin olası bir taşkın anındaki durumunu ortaya koymak amacıyla planlanmıştır. Kamara Deresi'nin bulunduğu bölge civarında kamu kuruluşlarına ait işletmeler ile fabrikalar bulunmakta olup ayrıca bölge turizm açısından da oldukça önem arz etmektedir.

II. DENEYSEL METOT

Çalışma kapsamında yer alan Kamara Deresine ait debi değerleri, “Tekirdağ İli, Marmara Ereğlisi İlçesi, Kamaradere Mahallesi Tarım Arazilerinin ve Yerleşim Yerlerinin Kamara Deresi Taşkın Kontrol Tesisi 'ne Ait Ön İnceleme Raporu'ndan [23] alınmıştır. Alınan bu veriler HEC-RAS taşkın analizi programında girdi verisi olarak kullanılmış olup bir boyutlu çözüm yapılarak taşkın yayılım alanı tespit edilmiştir. Şekil 1'de çalışmanın akış diyagramı ile sistemin işleyişi görülmektedir.

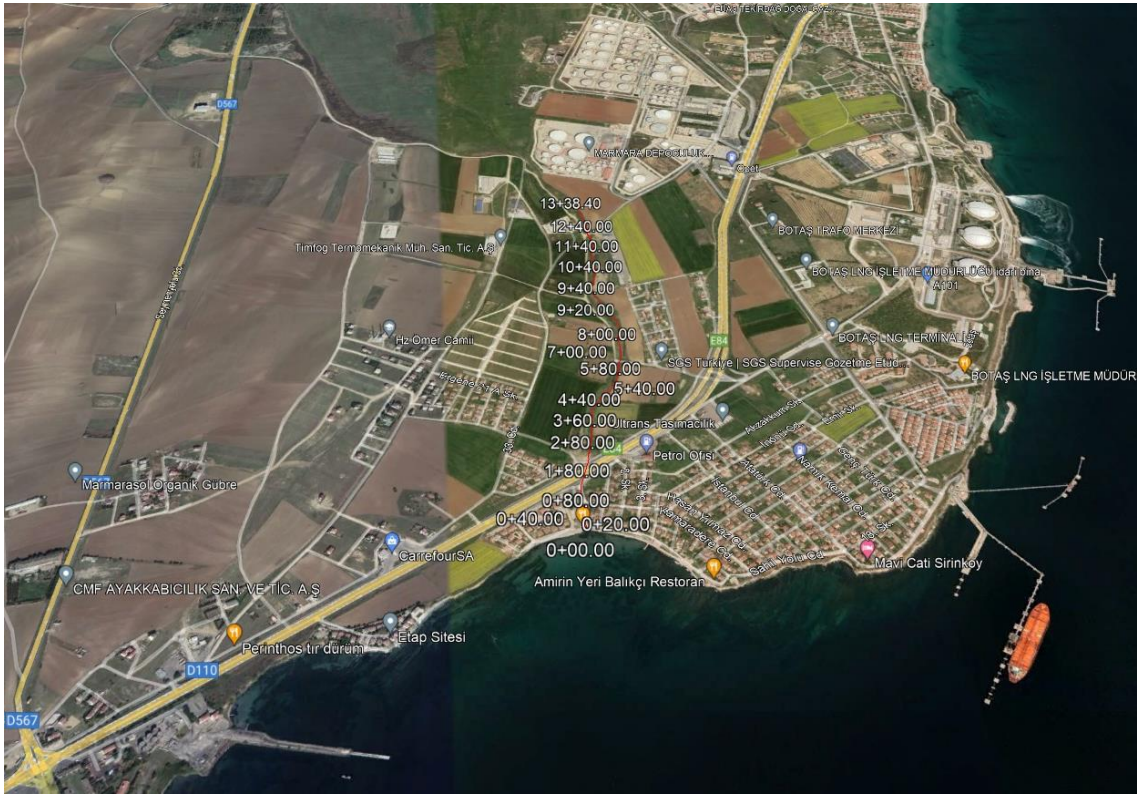
2.1 Çalışma Alanı

Tekirdağ İli, Marmara Ereğlisi ilçesi, Sultanköy mevki sınırlarında seçilen bölge, Marmara Ereğlisi ilçe merkezine karayolu ile 4 km, Tekirdağ İli, Merkez Süleymanpaşa ilçesine ise 43 km mesafe uzaklıkta yer almaktadır. Kamara Deresinin güzergahı boyunca kıymetli tarım arazileri bulunmakla beraber Kamara Deresinin denize mansaplandığı Sultanköy mevkiinde ise kamuya ait önemli yapılar bulunmakta olup ayrıca söz konusu mevkide birçok tatil sitesi bulunmaktadır. Bölge deniz turizmi açısından da oldukça önemlidir.



Şekil 1. Akış Diyagramı

Çalışılan bölge Tekirdağ ili, Marmara Ereğlisi ilçesi sınırlarında bulunmakta olup çalışılan toplam uzunluk 1330 metredir. Şekil 2’de belirtilen çalışma güzergahı üzerinde üç adet sanat yapısı bulunmaktadır.



Şekil 2. Kamara Deresi çalışma güzergahı

2.2 Manning pürüzlülük katsayısı

Su yüzü profillerinin doğru olarak tespit edilmesinde, Manning Pürüzlülük Katsayısı oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu katsayı; kanal şev durumu, kanal bitki örtüsü, kanal kıvrım katsayısı vb. değerlere göre hesaplanmaktadır. Çalışma alanındaki pürüzlülük katsayısı hesapları (Tablo 3), gözlemsel verilere dayalı olarak Modifiye Cowan Metoduna göre yapılmıştır [29].

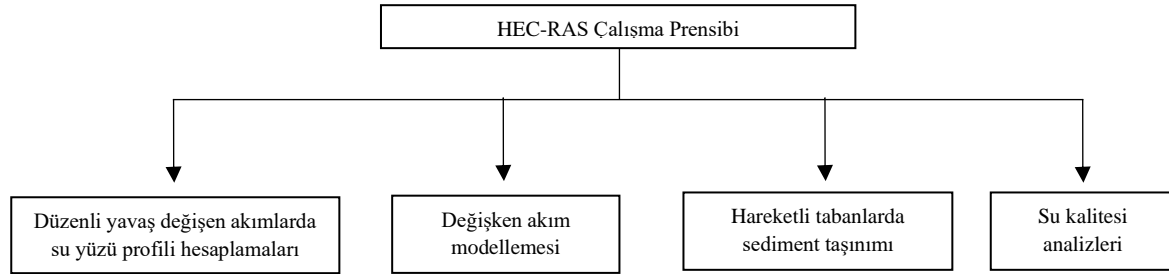
Tablo 3. Hesaplanan pürüzlülük değeri

Dere Adı	Yataktaki Malzeme Cinsi Katsayısı (n_b)	Kanal Şev Durumu Katsayısı (n_l)	Kanal Kesit Değişimi Katsayısı (n_2)	Kanal Engelleri Katsayısı (n_3)	Kanal Bitki Örtüsü Katsayısı (n_4)	Kanal Kıvrımı Katsayısı (m)	Hesaplanan Pürüzlülük Değeri (n)
Kamara Deresi	0.035	0.01	0	0	0.005	1	0.05

2.3 HEC-RAS (Hydrologic Engineering Centers-River Analysis System)

HEC-RAS taşkın analiz programı; ABD Kara Kuvvetleri Komutanlığı Mühendislik Grubunca geliştirilen ve nehir analizi yapabilen bir boyutlu kararlı hidrolik akım ile bir ve iki boyutlu kararsız nehir akış modelleri, yarı kararsız ve tam kararsız akışlarda hidrolik modelleri, yapmaya yarayan bir analiz programıdır. Analiz yapılabilmesi amacıyla, debiyle ilgili veriler ve nehir yatağındaki geometrik veriler programa tanımlanmalıdır.

Bu çalışma kapsamında programın en güncel sürümü olan HEC-RAS 6.3.1 kullanılmıştır [25]. Şekil 3'te bir boyutlu HEC-RAS çalışma prensibi gösterilmiştir [26].



Şekil 3. 1B HEC-RAS çalışma prensibi

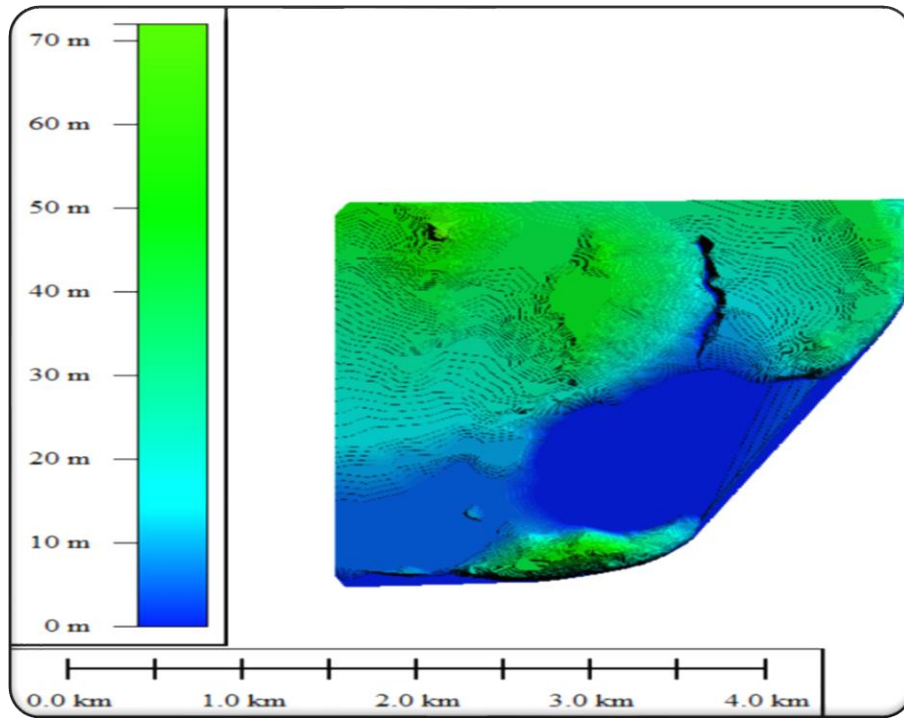
2.4 Yöntem

HEC-RAS yazılım programı ile taşkın riskini tespit etmek için bir boyutlu ve iki boyutlu analizler yapılabilmektedir [27]. Mezkûr program, kararlı akım koşulları çerçevesinde su yüzeyi profili tespitinde, kritik altı ve kritik üstü akım ve karışık çözüm alternatiflerini vermektedir [18]. Program, kararlı akım koşulları çerçevesinde yapılan çözümlerde, bir boyutlu enerji denkleminde faydalanmaktadır [28]. Enerji kaybı hesaplarında, Manning pürüzlülük katsayısı ile daralma-genişleme katsayılarından faydalanılmaktadır [29]. Ayrıca akımın ani değişikliğe uğradığı durumlarda ise momentum denkleminde faydalanmaktadır [18,28]. Bu çalışma kapsamında HEC-RAS programının bir boyutlu analizi kullanılmıştır.

Autocad Civil 3D programıyla üçgen model yapılabilmesi amacıyla çalışma bölgesine ait 1/1000 ölçekli halihazır harita üzerinden Kamara deresinin; şev altı noktaları, şev üstü noktaları, dere aksı çizilmiş sonrasında yol

geçişleri, eş yükselti eğrileri Autocad Civil 3D programında tanımlanmıştır. Akabinde enkesit aralıkları on metre aralıkla çizilerek yüzey modeli elde edilmiştir. Sonuç olarak elde edilen yüzey modeli HEC-RAS'a aktarılmıştır.

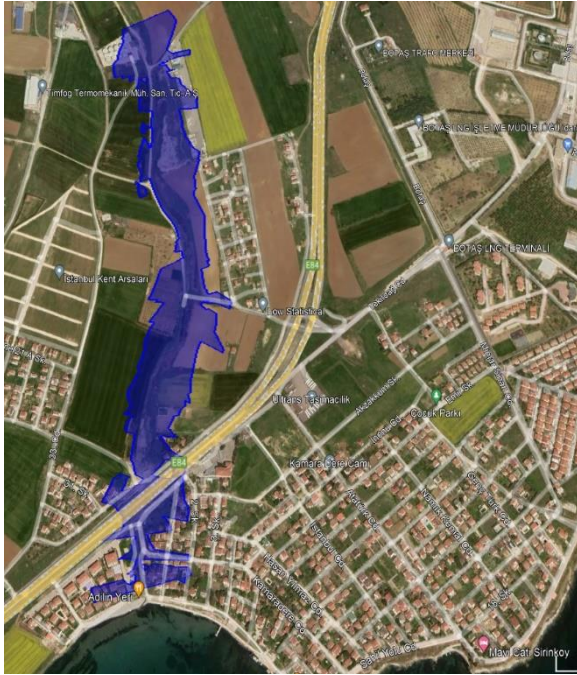
Analize başlamadan evvel Kamara Deresi güzergahında yer alan üç adet sanat yapısı HEC-RAS'a tanımlanmıştır. Akabinde; Manning pürüzlülük katsayısı, tekerrür debileri ve harmonik eğim girdi verisi olarak programa tanımlanmıştır. Kamara Deresi denize mansaplandığından programa mansap noktasında dalga yüksekliği tanımlanmıştır. Dalga yüksekliği için; pratik hesaplamalar amacıyla %10 risk düzeyi ile çalışılabileceği belirtilmektedir [30]. Bu çalışmada, zamanın %10'undaki Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı tarafından ölçülen dalga yüksekliği değeri (0,55 metre) baz alınmıştır [31]. Verilerin girilmesinden sonra analiz yapılmış olup analiz neticesinde Kamara Deresi güzergahı üzerinde yer alan üç adet sanat yapısından iki adedinin Q_{50} debisini geçiremediği, bir adedinin ise Q_{1000} debisini geçirebildiği sonucuna ulaşılmıştır.



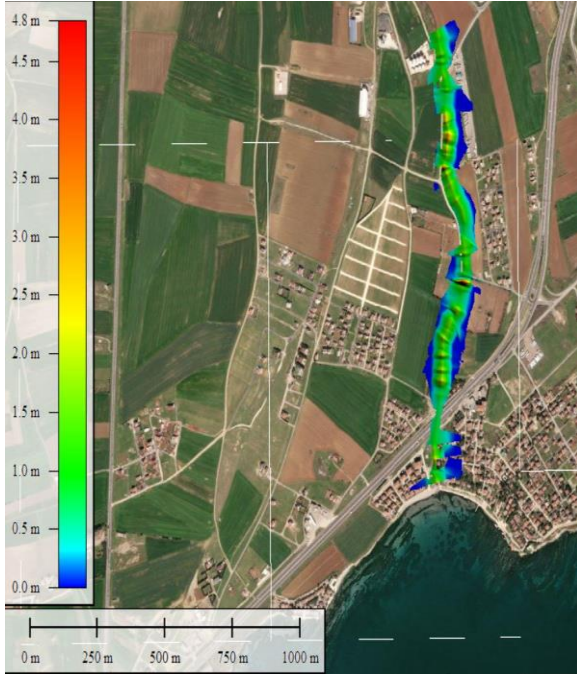
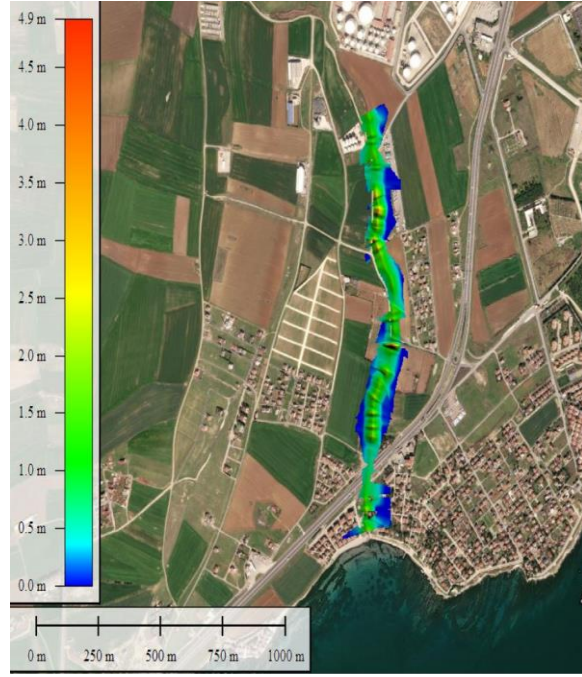
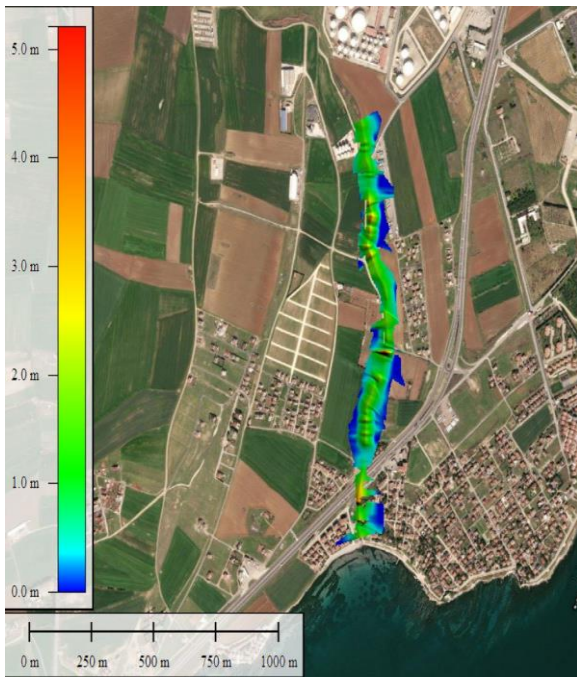
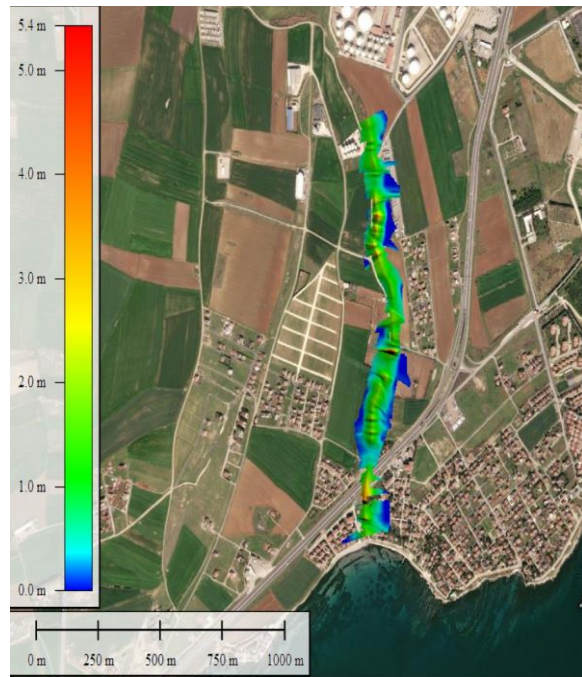
Şekil 4. Kamara deresi arazi modeli

Şekil 4'te, Global Mapper versiyon 18.0 programı ile üretilen Kamara Deresi'ne ait arazi modeli gösterilmektedir. Analiz sonuçlarının taşkın yayılımını belirlemek amacıyla, Global Mapper versiyon 18.0 programıyla arazi modeli elde edilmiştir. Elde edilen arazi modelinin uydu görüntüsü RAS Mapper programı vasıtasıyla oluşturulmuş akabinde taşkın yayılım alanı tespit edilmiştir.

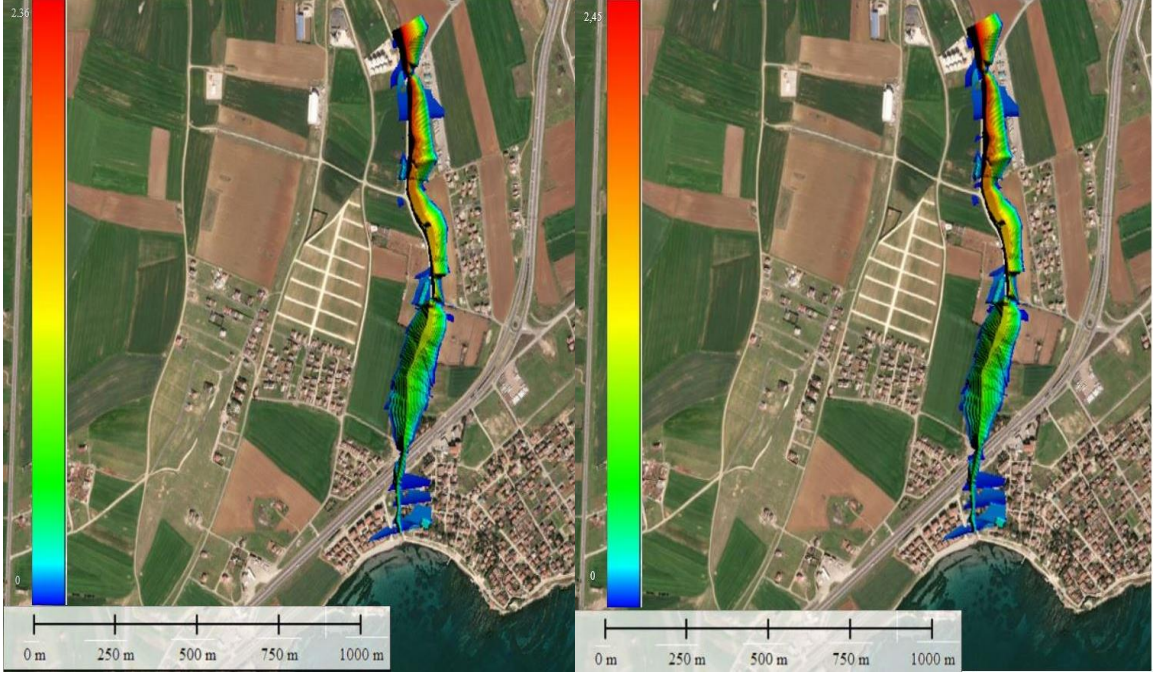
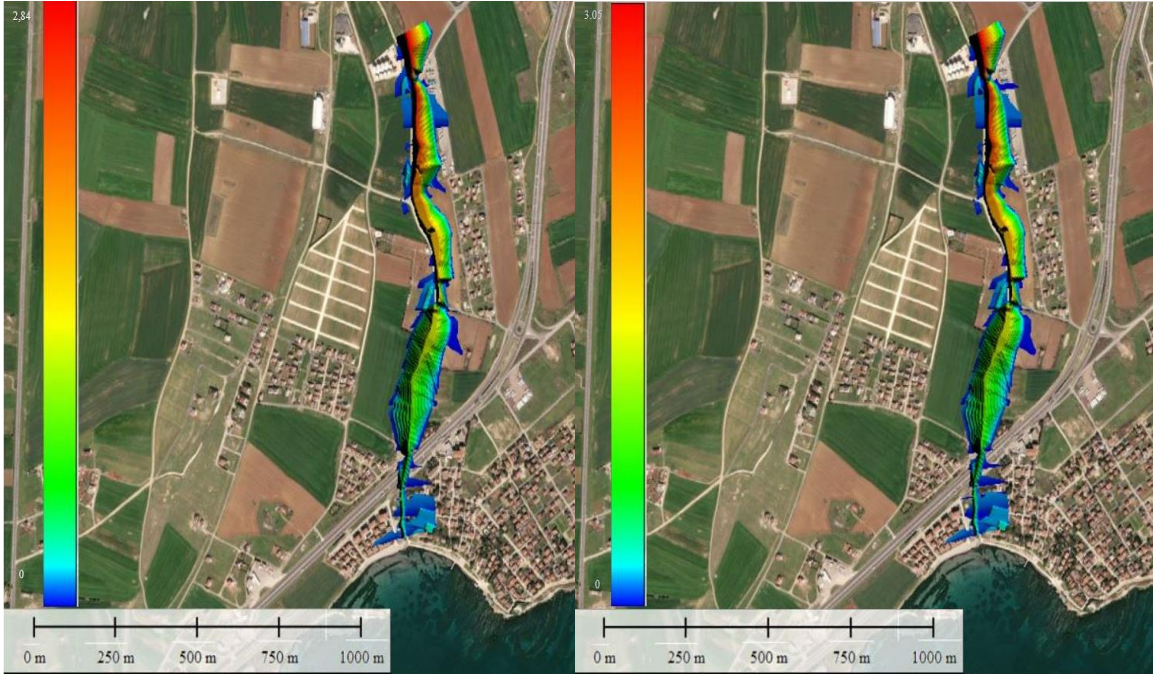
Taşkın yayılım haritaları incelendiğinde; Şekil 5'te elli yıllık debide toplam 12,6 hektar alanın olası bir taşkından etkileneceği, Şekil 6'da yüz yıllık debide toplam 13 hektar alanın olası bir taşkından etkileneceği, Şekil 7'de beş yüz yıllık debide toplam 13,9 hektar alanın olası bir taşkından etkileneceği ve Şekil 8'de bin yıllık debide toplam 14,3 hektar alanın olası bir taşkından etkileneceği sonucuna ulaşılmıştır.

Şekil 5. Q₅₀ taşkın yayılım alanıŞekil 6. Q₁₀₀ taşkın yayılım alanıŞekil 7. Q₅₀₀ taşkın yayılım alanıŞekil 8. Q₁₀₀₀ taşkın yayılım alanı

Hız haritaları incelendiğinde; Şekil 9'da hızın elli yıllık debide 4,8 m/sn ye kadar ulaştığı, Şekil 10'da hızın yüz yıllık debide 4,924 m/sn ye kadar ulaştığı, Şekil 11'de hızın beş yüz yıllık debide 5,2 m/sn ye kadar ulaştığı ve Şekil 12'de hızın bin yıllık debide 5,4 m/sn ye kadar ulaştığı tespit edilmiştir.

Şekil 9. Q_{50} debisine ait hız haritasıŞekil 10. Q_{100} debisine ait hız haritasıŞekil 11. Q_{500} debisine ait hız haritasıŞekil 12. Q_{1000} debisine ait hız haritası

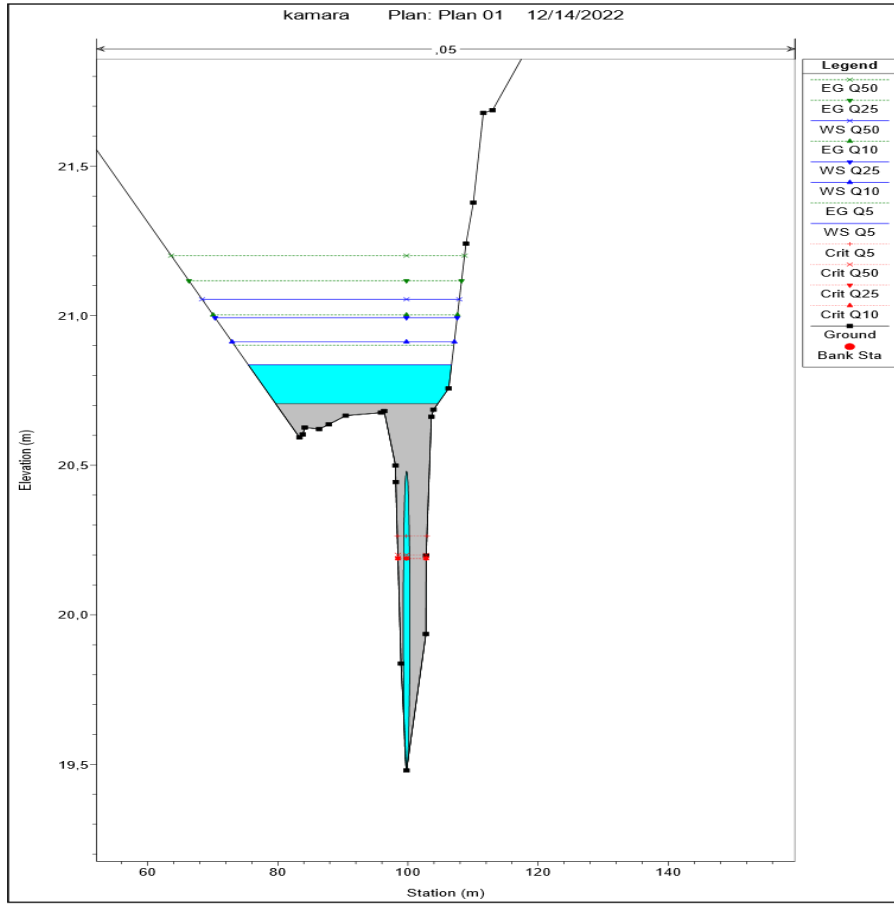
Derinlik haritaları incelendiğinde; Şekil 13'te derinliğin elli yıllık debide 2,36 m ye kadar çıktığı, Şekil 14'te derinliğin yüz yıllık debide 2,45 m ye kadar çıktığı, Şekil 15'te derinliğin beş yüz yıllık debide 2,84 m ye kadar çıktığı ve Şekil 16'da derinliğin bin yıllık debide 3,05 m ye kadar çıktığı tespit edilmiştir

Şekil 13. Q_{50} debisine ait derinlik haritasıŞekil 14. Q_{100} debisine ait derinlik haritasıŞekil 15. Q_{500} debisine ait derinlik haritasıŞekil 16. Q_{1000} debisine ait derinlik haritası

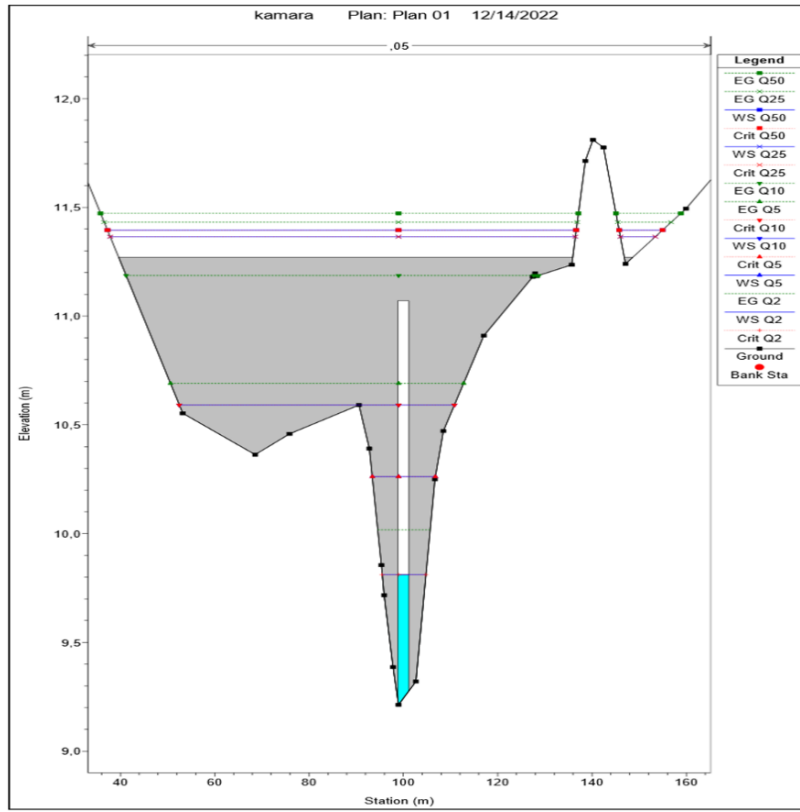
Şekil 17’de Kamara deresi üzerinde yer alan sanat yapıları, mansaptan membaya göre numaralandırılmış olup sanat yapılarına ait detaylı HEC-RAS analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.



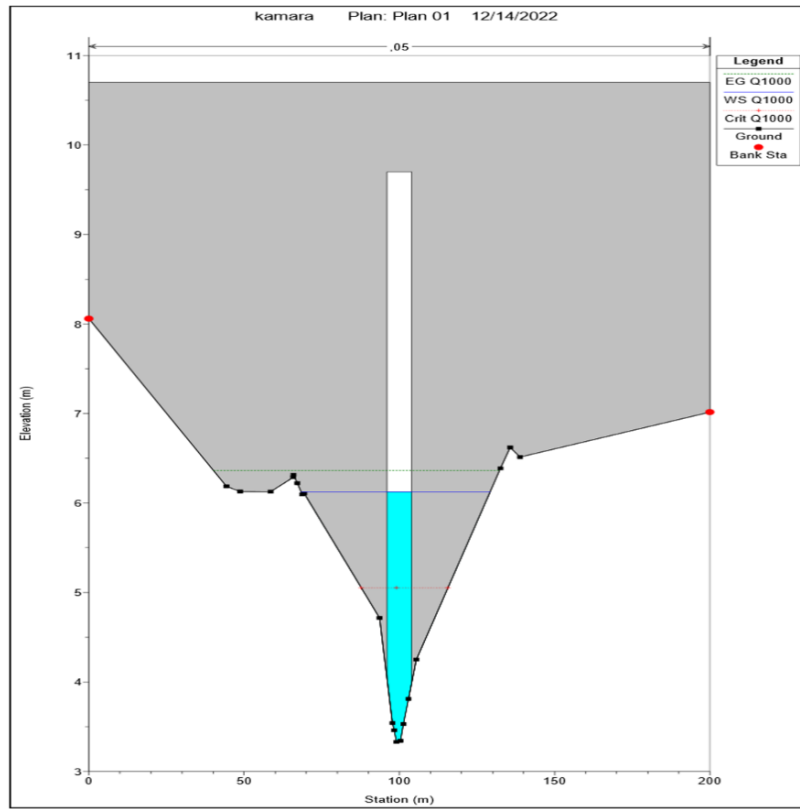
Şekil 17. Kamara deresi üzerinde yer alan sanat yapıları



Şekil 18. 3 no'lu sanat yapısı ve analiz sonucu



Şekil 19. 2 no'lu sanat yapısı ve analiz sonucu



Şekil 20. 1 no'lu sanat yapısı ve analiz sonucu

Analiz sonuçları tetkik edildiğinde; kilometre 1+206 de yer alan sanat yapısının (Şekil 18) Q_{50} debisini geçiremediği, kilometre 0+605 de yer alan sanat yapısının (Şekil 19) Q_{50} debisini geçiremediği ve kilometre 0+182 de yer alan sanat yapısının (Şekil 20) Q_{1000} debisini geçirebildiği tespit edilmiştir.

III. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

3.1 Sonuçlar

Taşkın olaylarının mütemadiyen yaşandığı Trakya Bölgesinde, taşkından kaynaklı meydana gelebilecek risklerin en minimize düzeye indirilmesi gayesiyle taşkın riski olan derelerde Devlet Su İşleri tarafından birçok Taşkın Kontrol Tesisi projelendirilmektedir. Tekirdağ İli, Marmara Ereğlisi İlçesi sınırlarında içerisinde kalan ve denize mansaplanan Kamara Deresi de taşkın riski olan dereler arasında yer almaktadır.

Taşkın yayılım haritaları incelendiğinde: Şekil 5'te belirtilen Q_{50} taşkın tekerrür debisine ait yayılım haritasına göre 50 yıllık debinin gelmesi halinde toplam 12,6 ha alanın olası bir taşkından etkilenebileceği, Şekil 6'da belirtilen Q_{100} taşkın tekerrür debisine ait yayılım haritasına göre 100 yıllık debinin gelmesi halinde toplam 13 ha alanın olası bir taşkından etkilenebileceği, Şekil 7'de belirtilen Q_{500} taşkın tekerrür debisine ait yayılım haritasına göre 500 yıllık debinin gelmesi halinde toplam 13,9 ha alanın olası bir taşkından etkilenebileceği ve Şekil 8'de belirtilen Q_{1000} taşkın tekerrür debisine ait yayılım haritasına göre 1000 yıllık debinin gelmesi halinde toplam 14,3 ha alanın olası bir taşkından etkilenebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Taşkın hız haritaları incelendiğinde: Şekil 9'da 50 yıllık debide hızın 4,8 m/sn ye ye kadar ulaştığı, Şekil 10'da 100 yıllık debide hızın 4,9 m/sn ye ye kadar ulaştığı, Şekil 11'de 500 yıllık debide hızın 5,2 m/sn ye ye kadar ulaştığı ve Şekil 12'de 1000 yıllık debide hızın 5,4 m/sn ye ye kadar ulaştığı sonucuna varılmıştır. Taşkın derinlik haritaları incelendiğinde: Şekil 13'te 50 yıllık debide derinliğin 2,36 m, Şekil 14'te 100 yıllık debide derinliğin 2,45 m, Şekil 15'te 500 yıllık debide derinliğin 2,84 m ve Şekil 16'da 1000 yıllık debide derinliğin 3,05 m olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca Kamara Deresi üzerinde yer alan 3 adet sanat yapısından 2 adedinin elli yıllık debiyi geçiremediği, bir adedinin ise bin yıllık debiyi geçirebildiği tespit edilmiştir. Çalışma neticesinde Kamara deresinin taşkın riski taşıdığı ortaya koyulmuştur.

3.2 Öneriler

Çalışmaya esas olan Kamara deresinde meydana gelebilecek olası bir taşkın hadisesinin etkilerini azaltmak amacıyla; hidrolik kapasitesi yetersiz olan iki adet sanat yapısının, hidrolik kapasitelerinin yeterli olacak şekilde projelendirilmesi, yapılacak ıslah çalışmalarında imkân dahilinde yatağın doğal akışının değiştirilmemesi, yatakta makineli temizlik çalışmalarının düzenli olarak yapılması gibi hususlar önem arz etmektedir. Ayrıca derenin denize mansaplandığı Marmara Ereğlisi Sultanköy Mevkiinin turistik bölge olması hasebiyle, bu bölgede yapılacak ıslah çalışmasının yöreye uygun bir estetikle yapılması da yerinde olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Oğuz K, Pekin M. A, Çamalan G (2021) Muğla ilinde 1960-2018 dönemi kuraklık analizi. Doğal Afetler ve Çevre Dergisi 7 (1):89-100. <https://doi.org/10.21324/dacd.774955>
- [2] Taşkın ve Rusubat Kontrolü Yönetmeliği, Resmî Gazete 30763 (03 Mayıs 2019).

- [3] Kaya Ç. M, Güngör O, Akçalı E, Atalay H, Yıldırım H (2016) Taşkın tehlike haritaları: Türkiye ve farklı Avrupa ülkelerinde yapılan çalışmaların karşılıklı olarak irdelenmesi. 4. Ulusal Taşkın Sempozyumu, Ankara, 187-202.
- [4] Sunkar M, Tonbul S (2010) Batman da 31 Ekim-1 Kasım 2006 tarihinde yaşanan taşkının nedenleri. 2. Ulusal Taşkın Sempozyumu, Afyonkarahisar, 349-361.
- [5] Gökçe O, Özden G, Demir A (2008) Türkiye de afetlerin mekânsal ve istatistiksel dağılımı afet bilgileri envanteri. T.C. Bayındırlık ve İskan Bakanlığı Afet İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara.
- [6] Konu: Afet, <https://tatd.org.tr/afet/afet-yazi-dizisi/2020de-turkiye-ve-dunyada-en-sik-gorulen-dogal-afetler/> Erişim Tarihi: 10.01.2023.
- [7] Özcan O (2017) Taşkın tespitinin farklı yöntemlerle değerlendirilmesi: Ayamama Deresi örneği. Doğal Afetler ve Çevre Dergisi 3 (1):9-27. <https://doi.org/10.21324/dacd.267200>
- [8] Özdemir H, Akbulak C, Özcan H (2011) Çokal barajı (Çanakkale) çökme modeli ve taşkın risk analizi. Uluslararası İnsan Bilimleri Dergisi 8 (2):660-698.
- [9] Saral A (2010) Çok kriterli karar verme ve bilgi difüzyonu yöntemleri yardımıyla, taşkın risk analizinin gerçekleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [10] Raja B. N (2016) Şehir taşkın modellenmesi: Bodrum örneği. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.
- [11] Tokgözlü A, Özkan E (2018) Taşkın risk haritalarında AHP yönteminin uygulanması: Aksu çayı havzası örneği. SDÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Sosyal Bilimler Dergisi 44:151-176.
- [12] Coşkun M, Ortaç G (2022) Filyos çayı havzasının (Karbük-Gökçebey) çok kriterli karar verme yöntemleriyle taşkın risklerinin belirlenmesi. Doğu Coğrafya Dergisi 27(47) 44:15-27.
- [13] Damla, Y., Temiz, T., Keskin, E. (2020) Estimation of Water Level by Using Artificial Neural Network: Example of Yalova Gökçe Dam. Kırklareli University Journal of Engineering and Science 6-1:32-49.
- [14] Temiz, T., Damla, Y., Keskin, E. (2021) Gökçe Dam Chamber Water Level Estimation with Gdm Algorithm. Yalova Research Congress Proceedings Book, October 22-23:136-141.
- [15] Sert, M., Opan, M., Temiz, T. (2007) Çoklu Rezervuar Sistemlerinde Çok Amaçlı Optimal Planlama. Uluslararası Nehir Havzası Yönetimi Kongresi, 554-567.
- [16] Temiz, T., Damla, Y., Keskin, E. (2022) Comparison of Different Artificial Neural Network Methods in Determining Reservoir Capacity . Erzincan University Journal of Science and Technology, 15 (1), 183-203. <https://doi.org/10.18185/erzifbed.987577>
- [17] Temiz, T., Sonmez, O., Dogan, E. et al. (2022) Evaluation of the effects of land-use change and increasing deforestation in the Sapanca Basin on total suspended solids (TSS) movement with predictive models. Acta Geophys. 70, 1331–1347. <https://doi.org/10.1007/s11600-022-00783-x>
- [18] Efe H, Önen F (2015) Batman Çayı'nın taşkın analizinin HEC-RAS programıyla yapılması. Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi 6 (2):83-92.
- [19] Ertürk E, Kaya N (2019) Taşkın tehlike alanlarının oluşturulması: Trabzon İli Vakfıkebir İlçesi Kirazı Deresi örneği. Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi 31 (2):337-344. <https://doi.org/10.35234/fumbd.613291>
- [20] Hırca T, Sönmez O (2019) Determination of flood inundation maps: a case study of Akyazi industrial zone. Sakarya University Journal of Science 23 (2):301-307. <https://doi.org/10.16984/saufenbilder.475974>

- [21] Çeliker M, Koçer N. N, Yıldız O (2020) Bingöl il merkezinde taşkın yayılım alanlarının coğrafi bilgi sistemleri ve hec-ras ile belirlenmesi. Doğal Afetler ve Çevre Dergisi 6 (2):354-365. <https://doi.org/10.21324/dacd.647877>
- [22] Ayna G, Yılmaz D (2021) Denize dökülen ve batık çalışan akarsu kesitlerinde hec-ras ile hesaplanan taşkın su yüzü profilinin Işıklar Deresi örneği ile incelenmesi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 23 (1):321-333. <https://doi.org/10.25092/baunfbed.852205>
- [23] Tekirdağ İli, Marmaraeğlisi İlçesi, Kamaradere Mahallesi Tarım Arazilerinin ve Yerleşim Yerlerinin Kamara Deresi Taşkın Kontrol Tesisi'ne Ait Ön İnceleme Raporu, 2019.
- [24] DSİ dere yatakları için pürüzlülük katsayısı belirleme kılavuzu. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara, 2016.
- [25] Konu: HEC-RAS, <https://www.hec.usace.army.mil/software/hec-ras/download.aspx> Erişim Tarihi: 10.10.2022.
- [26] Konu: Açık kanal akımları ve HEC-RAS uygulamaları, <https://www.mehmetardiclioglu.com/acik-kanal-akimlari-ve-hec-ras-uygu> Erişim Tarihi: 15.12.2022. Mehmet Ardıçlıoğlu, Kayseri, 2017.
- [27] Tektaş Y, Polat N (2021) HEC-RAS ile taşkın modelleme ve Sentinel 2 uzaktan algılama görüntüsünden taşkın hasar analizi: Diyarbakır ili Çakmak deresi Çınar bölgesi örneği. Türkiye Uzaktan Algılama Dergisi 3 (1):28-35. <https://doi.org/10.51489/tuzal.924926>
- [28] Tuncer İ (2011) Açık kanallarda su yüzü profilinin belirlenmesi, nakkaş dere örneğinde bir hec-ras uygulaması. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
- [29] Kaya M. Ç (2021) 1B ve 2B taşkın modellemesinin karşılaştırılması: Fol deresi örneği. Afet ve Risk Dergisi 5 (1):13-21.
- [30] Altunkaynak A, Erdik T, Dabanlı İ, Şen Z (2012) Theoretical derivation of wind power probability distribution function and applications. Applied Energy, 92:809-814.
- [31] Erdik T, Beji S (2018) Statistical analyses of wave height and wind velocity distributions for the Sea of Marmara. International Journal of Environment and Geoinformatics 5 (1):76-83. <https://doi.org/10.30897/ijegeo.358450>



Original Paper

**Journal of Innovative Engineering
and Natural Science**

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>

Effect of monomer partitioning on vinyl acetate-butyl acrylate emulsion copolymers

Özgür Ceylan^{a*}, Hüseyin Yıldırım^b^aCentral Research Laboratory Application and Research Center, Yalova University Main Campus Çınarcık yolu 2. Km, Yalova, 77200, Türkiye.^bEngineering Faculty, Polymer Materials Engineering, Yalova University Main Campus Çınarcık yolu 2. Km, Yalova, 77200, Türkiye.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 Nov 2022

Received in revised form 16 Jan 2023

Accepted 25 Jan 2023

Available online

Keywords:

Emulsion

Vinyl acetate

Butyl acrylate

Monomer partitioning

Viscosity

ABSTRACT

Semi-continuous free radical emulsion polymerizations of vinyl acetate and butyl acrylate initiated by a water-soluble (potassium peroxydisulfate, KPS) initiator in the presence of a N-methylol acrylamide (NMA) at 70°C were investigated. 12 different monomer compositions (BuA ratio, from 0/100 to 100/0) were prepared and the effect of Vinyl acetate /Butyl acrylate (Vac/BuA) monomer ratio on viscosity, molecular weights (Mn, Mw, Mv), conversion, and molecular weight distribution were also investigated. It was found that as a protective colloid, N-methylol acrylamide worked perfectly for maintaining emulsion stability. Viscosity and molecular weights were increased with BuA ratio in the synthesized copolymers. High conversion values (above 90%) were reached. It was seen that the molecular weight distributions (PDI) of the synthesized copolymers showed a narrow distribution between 3-5.

2023 JIENS All rights reserved.

I. INTRODUCTION

Emulsion polymerization is a significant and well-established process that is frequently used for the manufacture of polymers in industrial settings (e. g., for paints and coatings) due to several explicit advantages [1]. Among various stabilizers used in industry, amphiphilic block or graft copolymers are the most effective in stabilizing emulsion polymerization [2]. Conjugated dienes such as butadiene and isoprene, vinyl acetate, vinyl chloride, various acrylates, polymerization of methacrylate and different copolymers of these monomers can be produced by emulsion polymerization [3-6].

The first industrial-scale manufacturing of polymer emulsions used as binders took place between 1925 and 1930 thanks to the emulsion polymerization technique, the foundations of which were laid in 1910. Conventional emulsion polymerization comprises emulsification of a water-immiscible monomer in a continuous water medium using an oil-in water emulsifier and polymerization using a water-soluble or oil-soluble initiator to give a colloidal dispersion of polymer particles in water [7-9]. The finished product, known as "Latex," is a stable and colloidal dispersion of polymers in aqueous medium [10]. By applying shear to the mixture, the monomer is dispersed into droplets of typically about 10 µm diameter. The droplets are stabilized by adsorption of surfactant at the monomer-water interface. The most commonly used process in industry is the free-radical polymerization of a surfactant-stabilised oil-in-water emulsion [11]. As a method, emulsion polymerization has many advantages over other polymerization methods in addition to being affordable and reliable in the water environment, as it enables the production of excellent high molecular weight products that can be used directly in many applications with

*Corresponding author. Tel.: +90-226-815-5902; e-mail: ozgur.ceylan@yalova.edu.tr

quick and simple polymerization reactions. Even though the emulsion polymerization process has been used for many years to create synthetic polymers and copolymers, all the details of the reaction mechanism are still not completely understood [12]. The quantity of chemicals presents in the emulsion system and the numerous physical and chemical processes occurring therein are the cause of this. Latexes prepared by Semibatch emulsion polymerization are widely used in a variety of applications such as adhesives, paper coatings, paints, varnishes, and synthetic rubbers [13, 14].

Some water-soluble polymers such as polyvinyl alcohol (PVOH) and hydroxyethyl cellulose (HEC) are commonly used stabilizers. However, N-methylol acrylamide (NMA) is rarely used as the protective colloid in stabilizing the vinyl acetate-based emulsion polymerizations [2].

Different copolymers of vinyl monomers can be produced by emulsion polymerization. Example of such compounds with which vinyl acetate is commercially copolymerized are vinyl chloride, vinyl propionate, higher vinyl esters such as vinyl versatate, acrylates, methacrylates, maleates, fumarates, ethylene, and acrylonitrile. The selection of the comonomer to be used to produce latices for any given application depends principally upon the functional suitability of the comonomer and its cost [4]. Terpolymers of vinyl acetate are also widely used to further enhance the exceptional qualities of vinyl acetate polymers in a variety of applications, copolymers (particularly vinyl acetate-ethylene (EVA), vinyl acetate-butyl acrylate, vinyl acetate-methyl methacrylate, etc.) and even terpolymers have been made recently (paint, coating, bonding, etc.) [15-17].

In this study, emulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate was carried out with a semi-batch feed. Potassium persulfate was used as a thermal initiator, together with a non-ionic emulsifier and protective colloid, N-methylol acrylamide (NMA). NMA is a bifunctional monomer with reactive vinyl and hydroxymethyl groups. Thermoplastic polymers can be formed by copolymerization of NMA with a variety of vinyl monomers by emulsion, solution, and suspension techniques [18]. Emulsion co-polymerizations were carried out by changing the monomer ratios in the same copolymerization recipe, so that copolymer latexes with different monomer ratios and different physical properties were synthesized [19-22].

Characterizations of the obtained vinyl acetate-co-butyl acrylate latexes; The content of solids and conversion percentages were determined by gravimetric method, and molecular weights were determined by gel permeation chromatography and viscosity method.

II. EXPERIMENTAL METHOD / TEORETICAL METHOD

In case of research driven by experimental study, test procedure / method should be explained in a clear way. If a theoretical study has been carried out, the theoretical method should be given in detail. If the method has been previously mentioned in published studies, the difference of the current study should be stated by referring to the previous studies.

2.1 Materials and Preparation Techniques

Vinyl Acetate (VAc) and butyl acrylate monomers are product of Sigma Aldrich. The monomer was used directly without any purification. Potassium Peroxydisulfate (KPS) is purchased Merck product $K_2S_2O_8$ was used as initiator in the experiments without any purification process. NMA is a specially prepared protective colloid used to narrow the molecular weight distribution and ensure emulsion stability. The preparation of NMA is given below.

N-methylol acrylamide Preparation: Water, methyl ethyl hydroxy quinone is added and heated to 60 °C. Then acrylamide is added and dissolved. After the dissolution is completed, the solution is cooled down to 20-30 °C (Room temp.). After adding formaldehyde, the pH is checked. It is desirable that the pH be 2.5-3.5. At 20-30 °C 95% of the NaOH solution is added and the temperature rises to 35-40 °C spontaneously. The pH is checked again if pH < 10.5 the remaining NaOH solution is added. The resulting solution is mixed for 1 hour, adjusted to pH: 5,5-6 with H₂SO₄, mixed for 15 minutes and mixed for another 10 minutes by adding methyl ethyl hydroxyquinone (2), the pH is controlled.

Sodium Hydrogen carbonate (NaHCO₃) was purchased from Merck and was used without any purification to adjust the pH of the polymerization solution.

Nonyl phenol ethoxylate (NP 30), a non-ionic emulsifier, purchased from Türk Henkel Kimyevi Maddeler Sanayi ve Ticaret A.Ş. NP with an ethoxylation number of 30 was used without any purification. Deionized water was used in all polymerization reactions.

Water Bath with thermostat and circulator: Hot-cold water inlet-outlet and circulation was provided to the reactor jacket with the MLW U2 C brand thermostat with a sensitivity of 1 °C.

2.1.1. Brookfield viscosimeter

To determine the original viscosities of the obtained latex, measurements were made with a programmable DV-II model Brookfield viscometer using number 4 spindle.

2.1.2. Ubbelohde viscosimeter

Ubbelohde viscometer with a flow time of 18.19 s for pure acetone at 25±0.1 °C was used to calculate the average molecular weights and viscosities of the obtained latexes.

2.1.3. Gel permeation chromatography (GPC)

Agilent model 1100 type GPC consisting of 3 Waters silica gel columns (HR 4, HR 3, and HR 2) calibrated with 3 polystyrene standards with refractive index detectors was used to determine the number average (M_n) and weight average (M_w) of molecular weights, molecular weight distributions (PDI) of the copolymers respectively. THF was used as diluent at flow rate 0.3 ml/min at 30 °C.

The reactions were carried out at atmospheric pressure without the use of inert atmosphere (nitrogen gas, etc.), as in the industry since VAc was used commercially without distillation.

2.2 Synthesis of Latexes

In the study, it was aimed to examine the effects of different VAc/BuA ratios on the physicochemical properties of latexes. In the synthesis of latexes, VAc, BuA, NMA, NaHCO₃, deionized water, KPS as initiator and NP30 as emulsifier were used. The physicochemical properties of the synthesized VAc and BuA copolymers were investigated by measuring viscosities (Ubbelohde and Brookfield), molecular weights (M_v, M_n, M_w), and molecular weight distributions (HI). Emulsion copolymerization reactions were carried out under atmospheric conditions. An example of the emulsion recipe used in the copolymerization reactions is given in the Table1.

Table1. Sample Recipe for Emulsion Copolymerization of VAc and BuA

	Weight (%)
VAc	37.15
BuA	6.56
NMA	1.88
NP30	3.69
KPS	0.24
NaHCO ₃	0.12
Deionized Water	50.36
Total	100.0

The polymerization processes applied for the synthesis of latexes are given below. (In the experiments, 5 times the prescription amounts were used.) Before starting the reaction, VAc, BuA, NMA, emulsifier (2/3) and water (117 ml) were mixed in a beaker for 30-40 min at 800 rpm using a mechanical stirrer to form a pre-emulsion. This mixture was transferred to the dropping funnel and the dropping funnel was placed on top of the reactor. The polymerization setup was heated to 70-75 °C for at least 30 minutes and continuous circulation was provided. The remainder of the emulsifier (1/3), the remainder of the water (117 ml) and NaHCO₃ were added to the reactor and mixed. The solution in the reactor was kept at 70 °C for at least 10 minutes. 0.12 g of KPS was dissolved in small amount of water and then added. After the addition of the first initiator, 10% of the total monomer mass was introduced within 30 minutes at 70-72 °C and rest of the initiator and monomer were added at 30 min intervals throughout the reaction. The amounts of Initiator added are respectively 0.12g, 0.2g (4 times) and 0.28g. The resulting latex was stirred for another 10 minutes and allowed the latex to cool down slowly to 30 °C to prevent the formation of cream.

2.3 Determination of Viscosities of Latexes

The viscosities of the original latexes were measured at 19 °C with a programmable DV-II model Brookfield viscometer using number 4 spindle. During measurements, viscosity of each latex was read as cP from the instrument's digital display after at least 2 minutes of mixing.

2.3 Determination of Solid Percentages of Latexes

The viscosities of the original latexes were measured at 19 °C with a programmable DV-II model Brookfield viscometer using number 4 spindle. During measurements, viscosity of each latex was read as cP from the instrument's digital display after at least 2 minutes of mixing. For the determination of experimental (practical) solids of latexes obtained by emulsion polymerization; approximately 1.5 g of latex was weighed on a precision balance (m_1) in small containers made of aluminum foil, of which the tare was determined. The containers with latex were kept in an oven at (70 ± 2) °C for 1 day and all the water in the latex was evaporated. Completely dried latexes in aluminum containers were taken to a desiccator and cooled to room temperature, then reweighed (m_2). According to the weighing results, the % solids of each latex was calculated experimentally using equation 1.

$$\% \text{ Solid} = [(m_1) - (m_2) / (m_1)] 100 \quad (1)$$

For calculating the theoretical solid contents (TSC) of the obtained latexes; The % by weight in the emulsion polymerization recipe and Equation 2 was used.

$$TSC (\%) = (Vac+BuA) \% + 0.95 \times NMA \% + 0.76 \times Emulsifier \% + APS \% + NaHCO_3 \% \quad (2)$$

2.4 Determination of the Conversions

The % conversions of polymers were also found from experimental and practical solid percentages calculated for latexes. Equation 3 was used to calculate the % conversions.

$$\% \text{ conversion} = (\% \text{ Solids} / TSC) * 100 \quad (3)$$

2.5 Determination of Molecular Weights of Latexes

2.5.1. With Intrinsic Viscosity (M_v)

The polymer solutions at different concentrations were prepared by dissolving the polymer directly in acetone without separating the linear, graft and intertwined network fractions by extraction method.

$$[\eta] = KM_v^a \quad (4)$$

To calculate the average molecular weight of polymers; The Mark–Houwink–Sakurada Equation (Equation 4) and $K = 6.85 \times 10^{-5}$ (dl/g) and $a = 0.75$ values were used for copolymers in the acetone at 25 °C [19].

The flow times of the copolymer solutions diluted at different concentrations were found with the Ubbelohde viscometer in a constant temperature bath at 25 ± 0.1 °C. Flow times for each solution were repeated at least 5 times and repetitive results were obtained. Specific viscosity-concentration graphs were drawn by calculating the specific

viscosities of the solutions with the help of the flow times found, and the intrinsic viscosity of each latex was calculated from the graphs drawn.

2.5.2. With GPC (Gel permeation Chromatography)

1.0 % solutions of latex films, which were previously filmed on glass plates, in THF (ultra-pure) solution were prepared and the results were evaluated.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 Effect of Monomer Ratio on Viscosity

The effects of the thermal initiator on the copolymer viscosities were determined depending on the VAc/BuA monomer ratios used in the copolymerization. The results found are given in Table 2 and Figure 1.

Table 2. Brookfield Viscosity of Latexes

Monomer Ratio (% BuA)	Brookfield (cP)
0	1.20
10	5,70
15	8.40
25	12.00
30	9.36
40	15.00
50	20.43
60	17.60
70	20.52
85	28.98
90	24.80
100	32.14

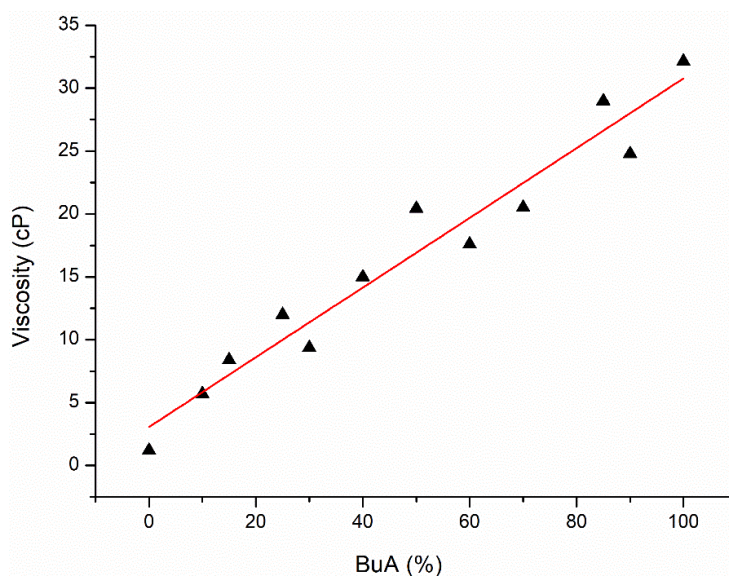


Figure 1. Viscosity against monomer ratio

According to the values found; Although the viscosity increased smoothly until the monomer ratio was 50:50, deviations were observed in both homopolymers (homo VAc and homo BuA), and the highest viscosity value was reached for 0:100 (homo (BuA)). However, in general, it was determined that the viscosity increased in parallel with the increasing BuA percentage. It is known that this increase is due to the core-shell structure of VAc-co-BuA latex [20]. The initial copolymer composition is much richer in BuA than the monomer composition in the particles because of the preference of BuA to react with its monomer (reactivity ratio for BuA $6.2 \cdot 10^{-1}$) and the preference of VAc to react with BuA (reactivity ratio for VAc $0.028 \cdot 10^{-3}$) [21].

3.2 Effect of Monomer Ratio on Solid Content

The experimental solid contents of latexes were calculated from Equation 1 are given in Table 3 depending on the monomer ratio. Since the conversions calculated according to the experimental and theoretical solid content found were over 90%, it was determined that the polymerizations were completed, and the conversions increased with increasing BuA percentage.

Table 3. Percent Conversions of Copolymers Initiated with KPS Initiator

Monomer Ratio (BuA %)	TSC (%)	Solid content (%)	Conversion (%)
0		44.17	90,77
10		46.39	95,34
15		-	-
25		46.40	95,36
30		45.82	94,16
40	48,66	46.41	95,37
50		45.93	94,39
60		46.28	95,11
70		44.80	92,08
85		46.22	94,98
90		44.84	92,16
100		47.85	98,33

3.3 Effect of Monomer Ratio on Viscosity Average Molecular Weight (M_v)

The intrinsic viscosities of the synthesized VAc-BuA copolymers were calculated using the a and K constants [13] with the help of the Mark–Houwink–Sakurada equation (Equation 4), and the results were plotted against the increasing BuA percentage (Figure 2). According to this, it was observed that M_v increased with increasing BuA percentage in the copolymer composition.

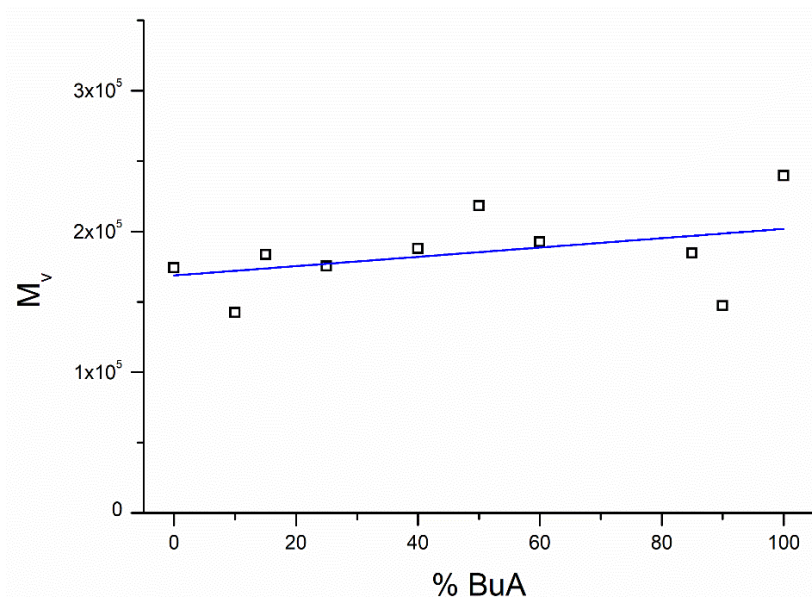


Figure 2. Variation of viscosity average molecular weight with percentage of BuA

3.4 Effect of Monomer Ratio on Molecular Weight Number and Weight Averages and PDI

Copolymer films were filmed on glass plates and dried, then 1% solutions were prepared with THF solvent, and number (M_n) and weight average (M_w) molecular weight measurements were made with GPC. The obtained values are given in Table 4 and Figure 3.

Table 4. Effects of monomer ratio on M_n , M_w , and polydispersity (PDI)

VAc/BuA (%)	M_n	M_w	PDI
100/0	86.595	344.592	3.979
90/10	107.488	531.187	4.942
85/15	116.998	508.359	4.350
75/25	118.522	580.739	4.900
60/40	124.379	601.217	4.834
50/50	146.979	670.796	4.564
40/60	147.579	644.190	4.365
15/85	202.644	765.155	3.786
10/90	118.446	-	3.085
0/100	142.578	790.164	3.627

The molecular weight number average and molecular weight average of the copolymer latexes increased smoothly with increasing BuA percentage. The increase of M_n with BuA gives information about the reaction kinetics and shows that the copolymerization proceeds at a controllable rate.

According to the obtained dispersity (PDI) values, the copolymer latexes showed relatively a narrow distribution and were found in the range of 3.09-4.90. This proves that the synthesized VAc-co-BuA latexes are monodisperse. In other words, NMA protective colloid gave a lower polydispersity value than those obtained with polyvinyl

alcohol, and it was concluded that NMA could be used for molecular weight control. Since there is limited document about NMA in the literature, the results obtained are interesting and important.

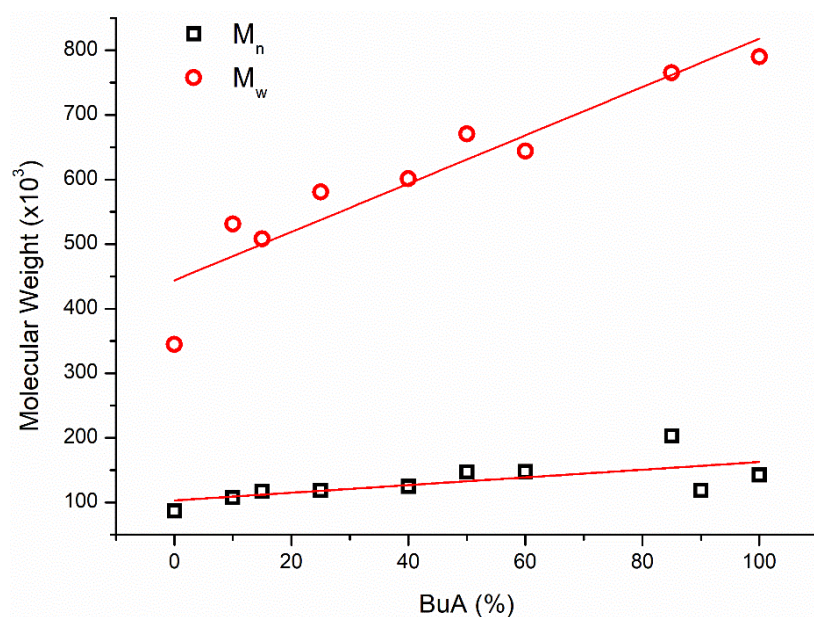


Figure 3. Variation of Mn and Mw with percentage of BuA

IV. CONCLUSIONS

The effects of varying monomer ratios (increasing BuA percentage) on the physicochemical properties of VAC-co-BuA copolymer latex obtained by semi-batch process were investigated. In addition, copolymers were synthesized with a protective colloid, NMA. The results found are summarized below.

As a protective colloid, NMA worked perfectly and maintained emulsion stability in all monomer ratios during co-polymerization reactions. As the percentage of BuA in the VAC/BuA monomer ratio increases, there is a smooth increase in the viscosity of the latex. However, no clear correlation was found between the percentage of BuA in the copolymers and % conversion, but overall, all copolymers achieved the expected conversion. Parallel to the increase in the percentage of BuA in the total monomer, molecular weight viscosity average, number average and weight average increased smoothly. It was also found that the molecular weight distributions (PDI) of the latexes showed a narrow distribution close to monodispersed. Although NMA provides enough emulsion stability, which amount (%) of NMA will be more effective in the emulsion formula may be a research subject in future studies.

ACKNOWLEDGMENT

I want to special thanks to Prof. Dr. Ayfer Saraç for her advisory during the experiments and characterization experiments.

REFERENCES

- [1] Muench S et al. (2021) Emulsion Polymerizations for a Sustainable Preparation of Efficient TEMPO-based Electrodes. *Chem Sus Chem*. 14(1):449-455. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002251>
- [2] Kahraman A, Sarac A (2007) A Study on the Vinyl Acetate-co-Butyl Acrylate Latexes in the Presence of N-Methylol Acrylamide and Mixed Type Emulsifiers. *Macromol Symp*. 254(1):136-140. <https://doi.org/10.1002/masy.200790051>
- [3] Eliseeva VI, Ivanchev SS, Kuchanov SI, Lebedev A (2012) Emulsion polymerization and its applications in industry. Springer, New York, NY.
- [4] Erbil YH (2000). Vinyl acetate emulsion polymerization and copolymerization with acrylic monomers. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- [5] Zheng J, Xie GH, Hu X, Peng HA (2014) Emulsion polymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate using non-ionic polyurethane as emulsifier. *Advanced Materials Research* 842:70-73 <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.842.70>
- [6] Sajjadi S, Yianneskis M (2003) Semibatch emulsion polymerization of methyl methacrylate with a neat monomer feed. *Polymer Reaction Engineering*. 11(4):715-736. <https://doi.org/10.1081/PRE-120026371>
- [7] Vanderhoff JW (1985) Mechanism of emulsion polymerization. *Journal of Polymer Science* 72(1):161-198. <https://doi.org/10.1002/polc.5070720121>
- [8] Chern CS (2006) Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Progress in Polymer Science*. 31(5):443-486. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.02.001>
- [9] Karagöz İ, Tuna Ö (2021) Effect of melt temperature on product properties of injection-molded high-density polyethylene. *Polymer Bulletin* 78:6073-6091. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03695-w>
- [10] Sjöblom J (2005) Emulsions and emulsion stability. Second edition. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- [11] Lovell PA, Schork FJ (2020) Fundamentals of Emulsion Polymerization. *Biomacromolecules*, 21(11):4396-4441. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00769>
- [12] El-Aasser MS (2012) Emulsion polymerization of vinyl acetate. Springer, New York, NY.
- [13] Plessis C, Arzamendi G, Leiza JR, Schoonbrood HAS, Charmot D, Asua JM (2000) Seeded semibatch emulsion polymerization of n-butyl acrylate: Kinetics and structural properties. *Macromolecules* 33(14):5041-5047. <https://doi.org/10.1021/ma992053a>
- [14] Mondal S, Gupta B, Singh H (2005) Acrylic monomers based emulsion copolymer for coating application. *Indian J Fibre Text Res*. 30:184-189.
- [15] Abad C, Jose C, Cal DL, Asua JM (1994) Emulsion copolymerization in continuous loop reactors. *Xchemical Engineering Science* 49(24):5025-5037. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)00306-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00306-8)
- [16] Seul SD, Lim JM (2004) Emulsion polymerization of vinyl acetate-butyl acrylate copolymer. *Polymer Korea* 28(2):135-142.
- [17] Karagöz İ (2021) An effect of mold surface temperature on final product properties in the injection molding of high-density polyethylene materials, *Polymer Bulletin* 78(5):2627-2644. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03231-2>
- [18] International Agency for Research on Cancer (1994) Some industrial chemicals. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK507457/> Erişim 01 Eylül 2022.

- [19] Erbil HY (1996) Surface energetics of films of poly (vinyl acetate—butyl acrylate) emulsion copolymers. *Polymer* 37(24):5483–5491. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00385-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00385-0)
- [20] Lovell PA, El-Aasser MS (1997) *Emulsion polymerization and emulsion polymers*. Wiley, Hoboken, New Jersey, USA.
- [21] Ovando-Medina VM, Martínez-Gutiérrez H, Mendizábal E, Corona MA, Peralta RD (2009) Reactivity ratios and monomer partitioning in the microemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate. *J Appl Polym Sci.* 111(1):329-337. <https://doi.org/10.1002/app.29041>
- [22] Karagöz İ, Yücel G (2020) Use of super absorbent polymers with euonymus plants (*Euonymus japonicus* ‘Aureomarginatus’) in ornamental plant cultivation. *Journal of Agricultural Sciences* 26(2):201-211. <https://doi.org/10.15832/ankutbd.471855>



Araştırma Makalesi

Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>

Dumanlı silika nanopartikülleri ile polieterimid esaslı nanokompozit membranların hazırlanması ve gaz geçirgenlik özellikleri

Dilek Dalgakıran^{a,*}, Sennur Deniz^b

^aYalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yalova,77200, Türkiye.

^bYıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34210 İstanbul, Türkiye.

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 2 Aralık 2022

Düzeltilme 21 Aralık 2022

Kabul 27 Ocak 2023

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

CO₂/CH₄ ayırma

Dumanlı silika nanopartikülleri

Polieterimid

Membran

ÖZET

Polieterimid (PEI) membranlar solüsyon döküm yöntemi ile üretilmektedir. Döküm çözücüsü olarak N-metil pirolidon (NMP) kullanıldı. Hazırlanan membranların gaz ayırma performansı üzerindeki etkilerini araştırmak için polimer çözeltisine dumanlı silika nanopartikülü ve polietilen glikol (PEG; Mw=6000 g/mol) ilave edildi. PEI membranları, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ile analiz edildi. Membran morfolojilerini incelemek amacıyla, membranların enine kesit alanlarının morfolojisi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile izlendi. PEI esaslı membranların gaz ayırma performansı, CO₂ ve CH₄'ün gaz geçirgenliği ölçülerek tahmin edildi. SEM analizine göre, saf PEI membran yoğun simetrik bir yapıya sahipti. PEI membran yapısına dumanlı silika nanopartiküllerin eklenmesi, yapıda parmak benzeri boşluklara neden oldu. Dumanlı silika nanopartikül miktarı ağırlıkça %1'den %15'e çıkarıldığında süngerimsi yoğun asimetric membran yapısının oluştuğu SEM ile izlendi. Sonuçlara göre PEI-0-15 en iyi CO₂/CH₄ seçiciliğini göstermiştir ($\alpha=36.483$ ve $P_{CO_2}=0.6967$ Barrer).

2023 JIENS Tüm hakları saklıdır.

Preparation and gas permeability properties of polyetherimide based nanocomposite membranes with fumed silica nanoparticles

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 Dec 2022

Received in revised form 21 Dec 2022

Accepted 27 Jan 2023

Available online

Keywords:

CO₂/CH₄ separation

Fumed silica nanoparticles

Polyether imide

Membrane

ABSTRACT

Polyetherimide membranes (PEIs) are made by solution-casting method. As a casting solvent, N-methyl pyrrolidone (NMP) was used for membrane solutions. For the purpose of investigating the effects of the membranes on gas separation efficiency, fumed silica nanoparticles and poly(ethylene glycol) (Mw=6000 g/mol) were added to the polymer solution. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) were used to analyze PEI membranes. To investigate the membrane morphologies, scanning electron microscopy (SEM) was used to monitor the morphology of the membrane cross-sections. CO₂ and CH₄ gas permeability were measured to evaluate the performance of PEI-based membranes for gas separation. In SEM analysis, pure PEI membrane had dense, symmetrical structures. As a result of adding fumed silica nanoparticles to PEI membrane structure, finger-like voids were formed. An increase in fumed silica from 1% to 15% by weight led to a sponge-like dense asymmetric membrane structure observed by SEM. In the experiments, PEI-0-15 demonstrated the highest CO₂/CH₄ selectivity ($\alpha=36.483$ and $P_{CO_2}=0.6967$ Barrer).

2023 JIENS All rights reserved.

I. GİRİŞ

Dünyanın en büyük sorunlarından ikisi artan sera gazı emisyonları ve gelecekteki fosil yakıt kıtlığıdır. Biyogazın yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılması, geleneksel fosil yakıtlara bir alternatif olarak tercih edilmektedir. Biyogaz bileşimi, biyokütle kaynağına bağlı olarak değişebilir fakat metan (CH₄) ve karbondioksit (CO₂), biyogazın ana bileşenleridir ve biyometana yükseltilebilirler. Karbondioksit emisyonunu ve kirliliği azaltılmasını desteklediğinden dolayı biyogaza artan bir ilgi vardır [1]. CO₂'nin CH₄'ten ayrılması endüstriyel olarak istenen bir süreçtir. Yakıtın ısı değeri, CO₂'nin uzaklaştırılmasıyla artırılır [2]. Ayrıca, boru hattı spesifikasyonlarını yerine getirebilmek için CO₂'nin biyogazdan ayrıştırılması gerekmektedir. Gazın sıvılaştırılması sırasında, CO₂ ve karbonmonoksit (CO), hidrojen (H₂) ve azot (N₂) gibi diğer gazlar gibi uzaklaştırılmalı veya CO₂'nin donmasını önlemek için mümkün olduğunca CH₄ saflaştırılmalıdır [3]. Bahsedilen nedenlerden dolayı, biyogaz ürünlerinin kalitesini artırmak için mevcut yöntemlere başvurulur. En çok kullanılan gaz ayırma teknolojileri, kimyasal/fiziksel absorpsiyon, suyla yıkama, adsorpsiyon ve kriyojenik ayırma ve membran esaslı ayırmadır [1]. Tüm bu mevcut teknolojiler arasında, membran esaslı ayırma, çevre dostu yapısı, yüksek yüzey alanı, kompakt tasarımı, bakım kolaylığı ve düşük sermaye ve işletme maliyeti gibi sayısız avantajı nedeniyle CO₂ ayırımı için umut verici bir alternatif sunmaktadır [4,5].

CO₂'nin doğal gazdan ayrılması ve yanma sonrası süreçler için CO₂'nin geçirgenliği ve seçiciliğine büyük önem veren farklı tipte membranlar üretilmektedir [6]. Membran teknolojilerinin başarılı bir şekilde uygulanması, öncelikle uygun membranların geliştirilmesi ve araştırılmasıyla mümkündür [2]. Gaz ayrıştırmada kullanılan membran safsızlıklara (örneğin amonyak veya hidrojen sülfür) ve biyogazdaki kirliliklere dayanıklı olmalıdır [1]. Gaz geçirgenlik membranlarının temel gereksinimleri yüksek seçicilik, üretilebilirlik, dayanıklılık, güvenilirlik ve düşük maliyettir [2]. Membranların gaz ayırma performansı, yapısı ve yönelimleri değiştirilerek artırılabilir, ancak bu, geçirgenlik ve seçicilik arasında bir denge sağlar.

Camsı polimerik membranların kullanıldığı biyogaz ayırma sistemlerinde, ticari membranlarda kullanılan selüloz[7–9] ve sülfon esaslı malzemeler öncüdür. Bu polimerler hala pazara hâkim olsa da polikarbonatlar (PC'ler) [10], poliimid (PI'ler) [11], sülfonatlı polisülfon (sPSF) [12,13], polieterimid (PEI) [14,15] ve poliamidler (PA) [16,17] gibi üstün performanslı polimerler ticari olarak piyasaya sürülmüştür [18]. 35 °C'de ve 2 atm besleme basıncında bildirilen CO₂ saf gaz geçirgenlikleri ve CO₂/CH₄ ideal ayırma faktörü Tablo 1'deki gibidir.

Tablo 1. Ticari polimerlerin CO₂ saf gaz geçirgenlikleri ve CO₂/CH₄ ayırma faktörü [19]

Polimer	PCO ₂ (Barrer)	α_{CO_2/CH_4}
Polisülfon (PSf)	22	5.6
Selüloz Asetat	33	6.6
Polieterimid (PEI)	58	7-20
Poliamid (PA)	32	4.2

Membranların gaz ayırma performansı, yapısı ve yönelimleri değiştirilerek artırılabilir. Gaz geçirgenlik ve seçicilik arasında bir denge ilişkisi mevcuttur. Modifiye edilmemiş polimerik membranların gaz ayırma performansı, polimerlerin içsel özelliklerinden dolayı Robeson üst sınırının üzerine çıkarılamaz [20]. Son zamanlarda çalışmalar, polimer matrise gaz geçirgenliğini ve gaz seçiciliğini iyileştirmek için zeolitler, silika ve karbon nanotüpler [21] gibi nanopartiküllerin ve polietilen glikol (PEG) ve polivinil pirolidon [22] gibi gözenek

oluşturucu polimerlerin eklenmesine odaklanmıştır. Poly(eter-b-amid) membranların gaz geçirgenlikleri ve mekanik dayanımının yüksek olması nedeniyle gaz geçirgenlik araştırmalarında membran malzemesi olarak tercih edilebilmektedir. Yapısında yüksek gözeneklilik hacmine sahip yeni bir dolgu malzemesi olan bir çeşit metal organik kafes sistemi (MOF) kullanılarak yapılan bir çalışmada, Fe-BTC ile CO₂ absorpsiyon kapasitesinin geliştirildiği ve CO₂/CH₄ seçiciliğinin arttığı gözlenmiştir [23]. Başka bir MOF çeşidi olan zeolitik imidazolat kafes sistemi (ZIF) ile hazırlanan PEI membranlarda CO₂/N₂ seçiciliğinin saf PEI membranlara göre arttırıldığı sonucuna varılmıştır [24]. PEI esaslı membranlarla yapılan bir çalışmada kalsiyum hidroksit, ticari aktif karbon ve amin yüklü ticari aktif karbon katkı maddesi olarak kullanılarak biogazdan CO₂ uzaklaştırılması araştırılmıştır. Üretim maliyetlerinin kullanılan katkılarla düşürüldüğü aynı zamanda biogaz kalitesinin de sağlanabildiği sonucuna varılmıştır [25].

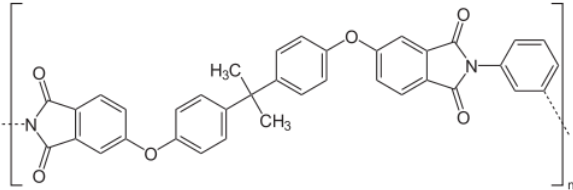
PEI, literatürde belirtildiği gibi, genel olarak üstün seçicilik özellikleri, yüksek ısı direnci, uygun maliyeti ve mükemmel membran oluşturma özellikleri sayesinde membran gaz ayırmada kullanılacak en umut verici malzemelerden biridir [26]. Fakat diğer polimerler gibi PEI da geçirgenlik ve seçicilik arasındaki ilişkinde iyileşme sağlanmalıdır [27]. Bu çalışmada, PEI membranlar çözelti-döküm yöntemiyle farklı bileşimlerde hazırlandı. Membran yapısına eklenen dumanlı silika nanopartikülleri ve PEG ile membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik ilişkisindeki dengede iyileşme olması hedeflendi. Bileşenlerin gaz geçirgenlik özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için 40 °C ve 150 °C'de 24 saat boyunca membranlara ısı işlem uygulandı. Farklı tavlama sıcaklıklarında hazırlanan PEI esaslı karışık matris gaz ayırma membranları ile CO₂ ve CH₄ gaz geçirgenlik deneyleri yapıldı ve CO₂/CH₄ ayırma özellikleri değerlendirildi.

II. DENEYSEL METOD

2.1. Malzemeler

Membran hazırlamada kullanılan PEI polimerinin yapısı ve özellikleri Tablo 2'de listelendi. PEI esaslı membranın hazırlanmasında GE Plastics'ten temin edilen Ultem® 1000 (Pittsfield, MA) ticari PEI kullanıldı. Nano boyutlu dolgu malzemesi gözeneksiz yapıda ticari hidrofobik dumanlı silika (Cabosil TS 530; SiO₂) Cabot Co. firmasından temin edildi. Silika nanopartiküllerinin ortalama çapı 12 nm'dir ve trimetilsilyil yüzey fonksiyonel grupları bulunmaktadır. PEG (M_w=6000 g/mol⁻¹) Merck'ten satın alındı. Çözücü olarak polimer ve katkı maddeleri için en uygun olan NMP kullanıldı. Membranların döküm çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan NMP saflaştırılmadan kullanıldılar. PEI, PEG ve silika etüvde kurutulduktan sonra kullanıldılar.

Tablo 2. Membran hazırlamada kullanılan PEI polimerinin yapısı ve özellikleri

Kimyasal	Kimyasal Formülü	Özellikler
Polieterimid (PEI, Ultem® 1000)		GE Plastics (Pittsfield, MA) M _w =30000 g/mol Yoğunluk (g/ml) : 1.27 T _g (°C): 217

2.2. Membran karakterizasyonu

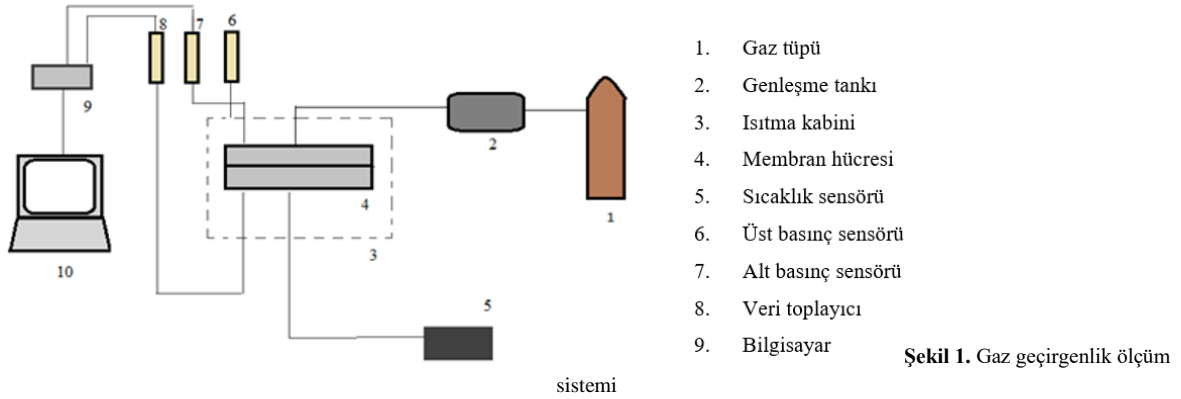
FTIR spektrumları “Perkin Elmer Spectrum One” marka FTIR cihazı ile alınmıştır. Elde edilen spektrumlar sayesinde membran yapımında kullanılan maddelerin ve fonksiyonel grupların membran molekül yapısında oluşturduğu değişim gözlenmiştir.

Nanokompozit membranların camsı geçiş sıcaklığı (T_g), N_2 atmosferi altında bir diferansiyel taramalı kalorimetrede (DSC) belirlendi. Bir alüminyum kaptaki numuneler, iki defa $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ tarama hızında $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtıldı. T_g , ikinci taramadaki geçişin başlangıcından itibaren hesaplandı.

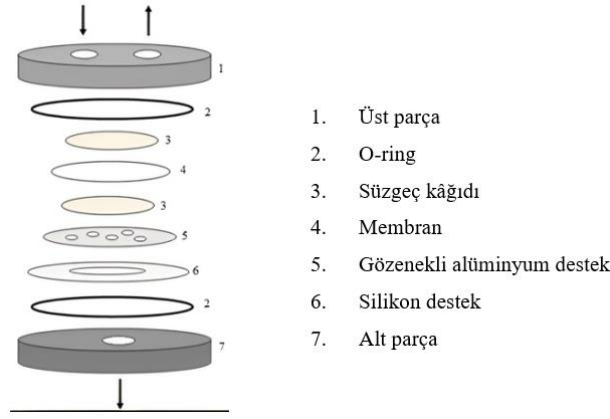
Saf ve katkılı membranların morfolojisini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Bu amaçla membran numuneleri çentik açıldıktan sonra sıvı azot kullanılarak kırılmıştır. Membran kırık kesit yüzeyleri altın kaplanarak Jeol JSM-6400 Model Taramalı Elektron Mikroskopi cihazı ile incelendi. Elde edilen fotoğrafların görüntülenmesinde 15 kV elektrik voltajı kullanıldı.

2.3. Gaz Geçirgenlik Ölçüm sistemi

Bu çalışmada kullanılan gaz geçirgenlik ölçüm sistemi Şekil 1’de gösterilmektedir. Gaz geçirgenlik ölçüm deneylerinde ortam ve sistem koşullarının önemi oldukça büyüktür. Öncelikle sıcaklığın sabit tutulması için sıcaklık kabini kullanıldı ve kabinin sıcaklık kontrolü sağlandı. Geçirgenlik sisteminde sabit hacim değişken basınç yöntemi kullanılarak ölçüm yapılmaktadır. Bu nedenle hataların en aza indirgenmesi amacıyla basınç değişimlerinin istenilen hassasiyette ölçülebilmesi için hassas basınç sensörleri kullanıldı.



Ölçüm sistemlerinde kullanılan membran hücresi membranlara zarar vermeyecek şekilde tasarlandı. Membran hücresi, arasına membranın sıkıştırılabileceği alt ve üst olmak üzere iki parçadan meydana gelmektedir. Meydana gelebilecek gaz kaçaklarının önlenmesi için alt ve üst parçalarda viton malzemeden yapılmış o-ringler, gözenekli alüminyum ve silikon destek bulunmaktadır. Bu parçaların arasında gaz kaçaklarını önlemek için vazelin kullanıldı.



Şekil 2. Membran hücresi

Gaz geçirgenlik ölçüm deneyi aşağıdaki belirtilen işlemler takip edilerek yapılır:

- Hazırlanan membran, Şekil 2’de gösterildiği gibi membran hücresine yerleştirilir ve gaz kaçağı olmaması için her bir cıvata eş zamanlı olarak sıkılır.
- Isıtma kabini $35 \pm 0.01^\circ\text{C}$ sabit ölçüm sıcaklığına ayarlanır.
- Membran hücresinin sabit hacimli alt bölümüne vakum uygulanır.
- Data kayıt programı ile membran hücresi sabit hacimli bölümünde basınç değişimi en az 12 saat kaydedilerek kaçak hızı hesaplanır ve geçirgenlik ölçümünde hesaba katılır.
- Sisteme beslenecek gaz basıncı 3 ± 0.1 bar olarak sabit tutulur ve membran hücresinin üst bölümündeki vana yardımıyla sisteme gaz beslenir ve data kayıt programı ile alt basınç değişimi kaydedilir.
- Kaydedilen veriler kullanılarak membranın geçirgenlik ve time-lag yöntemi ile difüzyon katsayıları hesaplanır.

2.4. Gaz geçirgenlik testi

Gaz geçirgenlik testlerinde en çok tercih edilen yöntem olan sabit hacim değişken basınç yöntemi (manometrik yöntem) kullanıldı. Bu yöntemde göre, sabit hacimdeki basınç artışı zamana karşı izlenerek akış miktarı belirlendi ve geçirgenlik katsayısı hesaplandı. Bu çalışmada yatışkın hal yöntemi ile saf gazlar için membranların geçirgenlik katsayıları (P) belirlendi. Yöntem, membran filmin üst yüzünde sabit bir gaz basıncının korunmasına ve alt yüzünde bilinen kalınlık ve alana sahip membran filmi boyunca gaz akışının ölçülmesine dayanır. Gaz nüfuz etme hızı, bilinen bir sabit akış basıncında üst yüzeyden alt yüzeye nüfuz eden gazdan kaynaklanan basınç artışından ölçülmüştür. Basınç artışı, bir bilgisayar programı tarafından zaman bağlı olarak kaydedildi ve katsayılar hesaplandı. Geçirgenlik testi aparatının bir şeması Şekil 2’de gösterilmektedir. Bu aparatın ayrıntılı açıklaması ve membran maskeleme prosedürü de Bölüm 2.4’te yapıldı. CO_2 ve CH_4 gazları için ayrı ayrı gaz geçirgenlik testleri yapıldı. Bu yöntemde, geçirgenlik katsayısı iki yolla hesaplanabilmektedir. Bunlardan birincisi difüzyon katsayısının da aynı çalışmada hesaplanabildiği yatışkın olmayan hal (time-lag) yöntemi, diğeri ise yalnızca geçirgenliğin hesaplandığı yatışkın hal yöntemidir.

Time-lag, bir gazın bir malzemedan geçişi sırasında yatışkın hal difüzyonuna ulaşması için geçmesi gereken zaman olarak ifade edilmektedir. Bir gazın membran malzemesi tarafından adsorplanması, difüzyon ile membran içerisinde taşınımı ve desorplanması malzeme cinsine bağlı olarak değişen sürelerde gerçekleşir. Yatışkın olmayan hal difüzyonunda, membran kalınlığı boyunca gaz konsantrasyonu zamanla artar ve bir süre sonra membran

içerisindeki konsantrasyon dağılımı zamana göre sabit hale gelir. Yatışkın hale ulaşıldığı zaman ürün tarafı basıncının zaman ile değişim grafiği çizildiğinde basıncın, zamanın doğrusal bir fonksiyonu olduğu görülür. Yatışkın hali gösteren bu doğrunun zaman eksenine ekstrapolasyonu ile eksen kestiği zaman değeri time-lag olarak adlandırılır [28]. Time-lag zamanı deneysel olarak belirlendiğinde difüzyon katsayısı Eş. 1'den hesaplanabilir. Eş. 1'de verilen “ θ ” yatışkın hale ulaşma zamanını (saniye), “ l ” membran kalınlığını (cm) ve “ D ” ise difüzyon katsayısını ifade etmektedir. Yatışkın halde elde edilen doğrunun eğiminden ise akı ve geçirgenlik hesaplanabilir.

$$\theta = \frac{l^2}{6D} \quad (1)$$

Geçirgenlik katsayısı (P) ve ideal seçicilik (α), gaz ayırma işleminde membran performansını değerlendirmek için kullanılan iki önemli parametredir [29]. Geçirgenlik katsayısının birimi Barrer'dir (1 Barrer = 10^{-10} cm³ (STP)cm/(cm² s)/(cm² s cm-Hg). Geçirgenlik katsayısı (P), Eş. 2 'e göre membran kalınlığı (l) ile normalize edilen geçirgenliktir (J):

$$J = P/l \quad (2)$$

İdeal seçicilik α_{12} , aşağıdaki şekilde gösterilen iki saf gazın geçirgenlik katsayısı veya geçirgenlik oranı olarak tanımlanır (Eş. 3):

$$\alpha_{12} = \frac{J_1}{J_2} = \frac{P_1}{P_2} \quad (3)$$

2.5 Membranların Hazırlanması

Polimer+katkı/çözücü oranı ön denemelerden sonra ağırlıkça 10/90 olarak belirlendikten sonra PEI kullanılarak saf ve nano boyutta silika içeren polimerik membran döküm çözeltileri çözücü olarak seçilen NMP ile hazırlandı. Elde edilen membran döküm çözeltileri homojen dağılımın sağlanması için manyetik karıştırıcı ile 30 dk. karıştırıldıktan sonra silika nanopartiküllerinin kümeleşmesini engelleyerek homojen dağılması ve hava kabarcıklarını uzaklaştırmak için 40 °C'de ultrasonik banyoda 30 dk. bekletildi ve petri kaplarına döküldü. Petri kaplarındaki membran çözeltilerine 70 °C'de 24 saat, 90 °C'de 1 saat, 120 °C'de 1 saat ve 150 °C'de 2 saat şeklinde bir ısı program uygulanarak vakumda çözücü uzaklaştırıldı. PEI/PEG ve PEI/PEG/Silika membranlar yukarıda belirtilen ısı program uygulandığında yüzeyde derin çatlaklar meydana geldiğinden 40 °C'de bir hafta vakum etüvünde NMP uzaklaştırıldı. Ağırlıkça %1-15 oranında PEG ve silika içeren PEI membranlar hazırlandı. Hazırlanan membranların kalınlıkları dijital mikrometre ile 5 farklı noktadan yapılan ölçümün ortalaması alınarak belirlendi (90-125 µm) ve membranlar gaz geçirgenlik ölçümünde kullanılıncaya kadar oda sıcaklığında

desikatörde muhafaza edildiler. Membranlar, CO₂ ve CH₄ gaz geçirgenliklerinin ölçülmesi amacıyla membran hücrelerine yerleştirildi. Membranlar aşağıdaki şekilde kodlanmıştır:

Membran kodu: *PEI-X-Y*

X: PEG ağırlık yüzdesi

Y: Silika ağırlık yüzdesi

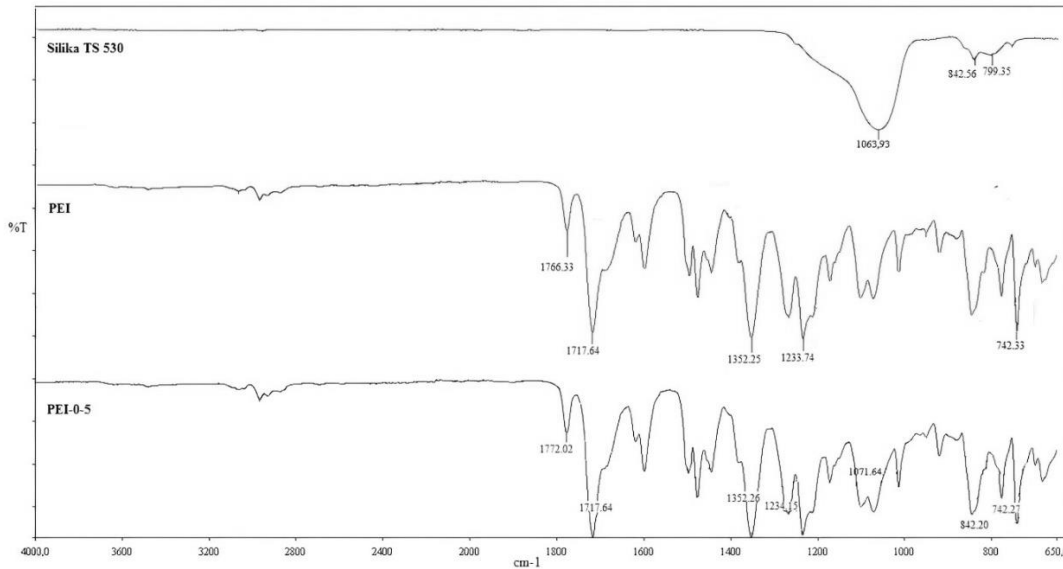
Örnek: *PEI-5-15* (ağırlıkça % 5 PEG ve % 15 silika)

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Membran Karakterizasyonu

5.1.1 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

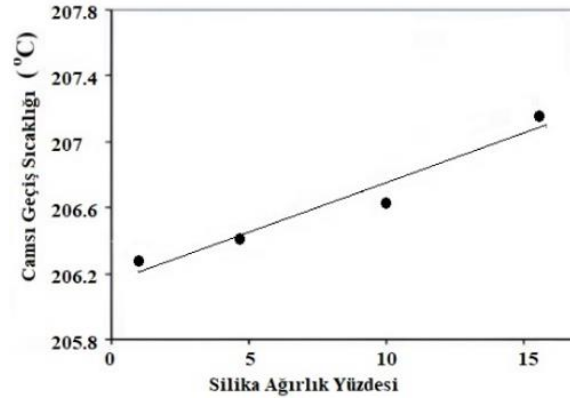
Şekil 3'te silika, saf PEI ve PEI-0-5 membranların spektrumları görülmektedir. Silika nanopartikülerinin spektrumunda, Si-O bağlarının simetrik ve asimetrik titreşimleriyle ilgili absorpsiyon bantları sırasıyla 799 ve 1063 cm⁻¹'de gözlemlendi [30]. Ayrıca, Si-OH bağlarının titreşim bandı 942 cm⁻¹'de görünmektedir. Saf PEI membranının FTIR spektrumunda, aromatik eter bantları C-O-C 1234 ve 1071 cm⁻¹'de, C-N gerilim bandı 1352 cm⁻¹'de ve C=O asimetrik ve simetrik gerilim bantları 1766 ve 1717 cm⁻¹'de karakterize edilmektedir [30]. PEI-0-5 kodlu membranının FTIR spektrumunda dumanlı silika ve PEI'ya ait karakteristik bantların bulunduğu ve organik/inorganik bileşenlerin birbirlerine fiziksel olarak karıştığı anlaşılmaktadır. Karışım membranların FTIR spektrumları, PEI membranınıninkine benzer olmasının nedeni bu membranlardaki düşük silika içeriğine ve PEI'nin 1071 cm⁻¹'deki güçlü C-O gerilme bandı ile saf dumanlı silikanın 1063 cm⁻¹'deki geniş Si-O-Si bandıyla örtüşmesine bağlanabilir [30].



Şekil 3. Silika, saf PEI ve PEI-0-5 membranların FTIR spektrumları

5.1.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

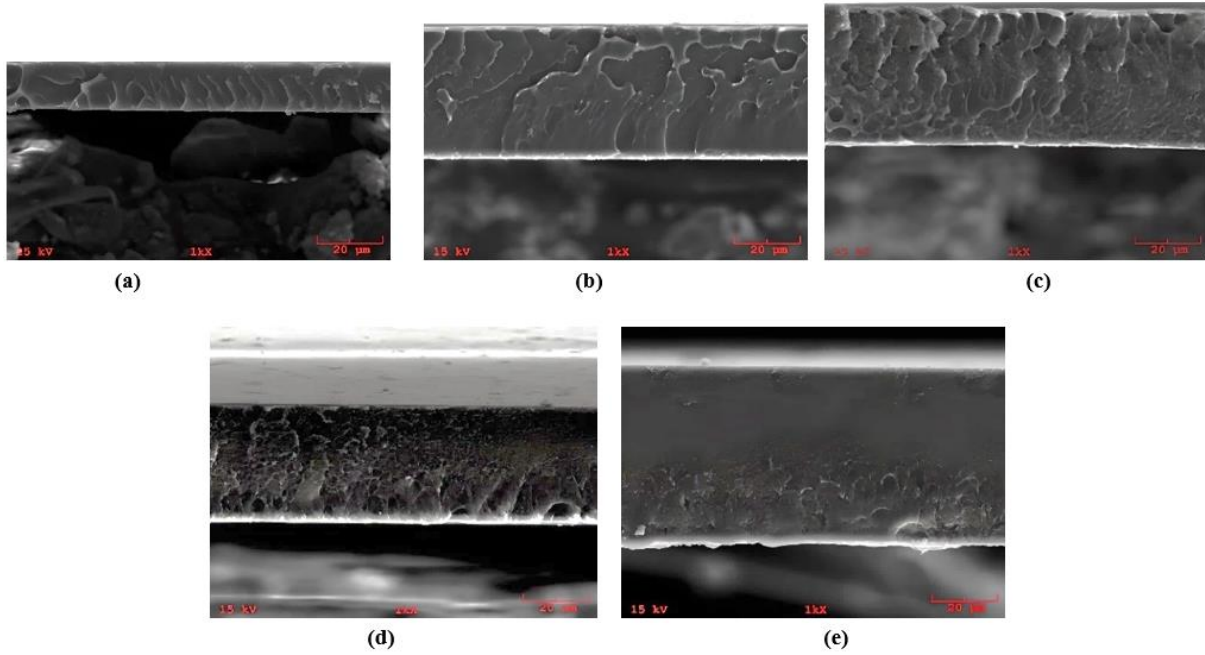
Dumanlı nano silika partiküllerinin PEI matrise dahil edilmesiyle hazırlanan membranların DSC ile T_g değerleri belirlendi ve birbirleriyle karşılaştırıldı (Şekil 4). PEI membranı, literatürde bildirilen PEI membranlarına ait T_g değerleri ile uyumlu ve 206,3 °C'lik bir cam geçiş sıcaklığı sergiledi [15,31,32]. PEI membran için T_g 'nin en düşük olduğu, membrandaki dumanlı silika içeriğinde artışla birlikte T_g 'nin orantısız yükseldiği görüldü. Silika ilavesiyle T_g 'de artış da geçmiş çalışmalarda rapor edilmiştir. Bu da dumanlı nano silika ve PEI matris arasında güçlü bir etkileşim olduğunu ve PEI-silika membranlarında silika arayüzeyinin oluştuğunu göstermektedir [12,15].



Şekil 4. PEI/Silika membranların camı geçiş sıcaklıkları (T_g)

5.1.2 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Şekil 5'te PEI/Silika membranlarının kesit alanlarına ait SEM görüntülerine yer verilmektedir. SEM görüntüsünde PEI membranının (Şekil 5a) yoğun yapıda bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. PEI membran çözeltisine dumanlı silika nanopartikülleri eklendiğinde homojen filmler elde edildi. Silika miktarı arttıkça gözenek çapı küçülmektedir ve asimetrik yapıda membranların oluştuğu görülmektedir (Şekil 5 b-e). Dumanlı silika nanopartikül miktarının ağırlıkça %1'den %15'e çıkarılmasıyla membran morfolojisi parmak benzeri boşluklardan süngerimsi boşluklara geçiş yapmıştır. PEI-0-15 kodlu membrana ait fotoğrafta, membranın süngerimsi yapıda morfolojiye sahip olduğu ve faz ayrımı olmadan dumanlı silika nanopartiküllerinin etrafının polimer ile sarıldığı anlaşılmaktadır. Benzer sonuçlar Ahn ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmalarda da elde edilmiştir; PSF, dumanlı silika ve çözücü olarak NMP ile hazırlanan membranlarda dumanlı silika miktarı arttıkça yapıdaki boşluklar küçülmüş ve yapı kompozit bir hal almıştır [33]. Romero ve ark. yaptıkları çalışmada saf PEI membran yapısının yoğun yapıya olduğu, TEOS eklenmesiyle parmak benzeri gözenekli yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. TEOS miktarı arttıkça ise gözeneklerin süngerimsi yapıya geçiş yaptığı belirtilmiştir [30] Membran morfolojisindeki değişiklik, silika nanopartiküllerin polimerlerin hizalanmasında bozulmasına neden olabilir [2].



Şekil 5. Saf ve silika nanopartikül katkılı PEI membranların kesit alanlarının SEM fotoğrafları: (a) PEI; (b) PEI-0-1; (c) PEI-0-5; (d) PEI-0-10; (e) PEI-0-15

5.2 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları

Membran matrisi olarak seçilen PEI'in CO₂ gaz geçirgenliğini ve CO₂/CH₄ seçiciliğini arttırmak amacıyla PEG ve hidrofobik yüzey fonksiyonel grupları bulunduran dumanlı silika nanopartikülleri polimer matrise eklenerek PEI/PEG/Silika, PEI/Silika ve PEI/PEG kompozit membranları hazırlandı. Membran hazırlama işlemlerinde çözücü uzaklaştırmak için iki farklı sıcaklıkta (40 °C ve 150 °C) tavlama işlemi yapıldı. PEI/PEG ve PEI/PEG/Silika membranları 40 °C ısıtma işlemi sıcaklığında hazırlanabildi fakat PEI matris ve PEG arasındaki uyumsuzluktan dolayı oluştuğu düşünülen gözle görülmeyen mikroçatlaklar nedeniyle bu membranların gaz geçirgenlik ölçümleri yapılamadı. 150 °C'de ısıtma işlemi sırasında ise PEI/PEG ve PEI/PEG/Silika membranlarda yüzeyde çatlaklar meydana geldiği için gaz geçirgenlik ölçümleri yapılamadı.

Tavlama işleminin ve membran matrisinde kullanılan dumanlı silika nanopartiküllerinin hazırlanan nanokompozit membranların gaz taşıma özellikleri üzerindeki etkilerini belirlemek için PEI/Silika membranlarının gaz geçirgenliği deneyleri yapıldı. 40 °C ve 150 °C'de tavlama işlemi yapılan membranlar için CO₂ ve CH₄ geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük değerleri Tablo 3'te rapor edildi. 150 °C'de hazırlanan membranların CH₄ geçirgenliği silika içeriğinin artmasıyla önemli ölçüde azalmaktadır. Bu azalış çoğunlukla difüzyon katsayısındaki önemli orandaki düşüşe bağlanmıştır. Nanokompozit membranların CO₂ geçirgenliklerinin, artan dumanlı silika içeriği ile artma eğiliminde olduğu bulundu, bu esas olarak difüzyondan ziyade çözünürlüklerdeki artışla ilişkilendirilmektedir. Gazların gözeneksiz polimerik membranlardan çözelti-difüzyon mekanizmasıyla nüfuz ettiği ve gaz halindeki bir bileşenin bir polimerdeki çözünürlüğünün, polimerin ve nüfuz eden gazın özelliklerine ve sıcaklık ve basınç gibi çevresel koşullara bağlı olduğu iyi bilinmektedir [34]. Artan çözünürlüklerin, gözenekli dumanlı silika yapısından ve/veya polimer-silika arayüzü çevresinde oluşturulan serbest hacim boşluklarından kaynaklandığı söylenebilir. Benzer gaz taşıma davranışları Park ve ark. tarafından gözlemlenmiştir [35]. Poli(imid-co-siloksan)-silika hibrit membranları için silika miktarının artmasıyla artan çözünürlüklerin gözenekli silika yapısından ve/veya polimer – silika arayüzü çevresinde oluşturulan serbest hacim boşluklarından kaynaklandığı öne sürülmüştür. Bu durumun

aksine, silika içeriği arttıkça nanokompozit membranların CH₄ geçirgenliği azaldı. Bu durum ise difüzyon ortamındaki azalmaya bağlı bir durum olabilir. CH₄'ün kinetik çapının (3,8 Å) CO₂'ninkinden (3,3 Å) olduğu göz önüne alındığında [34], PEI-silika arayüzünün çevresinde oluşan silika parçacıklarının gözenek boyutunun ve/veya serbest hacim boşluğunun çap olarak yaklaşık 3,7 Å olduğu düşünülmektedir. Suzuki ve Yamada'nın yaptığı çalışmada poliimid-silika hibrit membranlarında artan gaz geçirgenlikleri gaz çözünürlüklerindeki artışa bağlanmıştır. Buna karşılık, hibrit membranların CH₄ geçirgenliği, silika miktarının artmasıyla CH₄ difüzyon ortamındaki azalma nedeniyle azalmış ve hibrit membranların CO₂/CH₄ seçiciliği önemli ölçüde artmıştır [13]. Bu sonuçlara benzer şekilde, Ahn ve ark. PSF matrisine nano boyutlu hidrofobik silika ekleyerek hazırladıkları PSF/Silika nanokompozit membranlarında eklenen nano boyutlu silikanın CO₂ gaz geçirgenliğini arttırdığı bulunmuştur [33].

Tablo 3'te görüldüğü gibi, 40 °C'de hazırlanan PEI/Silika membranların seçicilik değerleri 150 °C'de hazırlanan membranlara göre daha düşüktür. 150 °C'de hazırlanan membranlarda dumanlı silika miktarı arttıkça seçicilik değerinin saf PEI membrana göre yaklaşık 35 kat arttığı (PEI-0-15) gözlemlendi. Bunun nedeni Demirciyeve ve Öztürk tarafından yapılan çalışmada da belirtildiği gibi, düşük sıcaklıkta hazırlanan membran yapısında kalabilecek NMP çözücüsünün gaz taşınımını olumsuz etkileyebileceği şeklinde açıklanabilir [36]. Polimer zincirleri arasındaki ara yüzey boşluklarında kalan çözücünün çoğu, yüksek tavlama sıcaklıklarında salınır ve gaz taşınması için kısmi serbest hacimde bir artışa neden olur. Bu sonuç, membran yapısında kalan çözücünün membranın gaz geçirgenlik performansını etkilediğini ve membranların çözücünün polimerin Tg değerinin altında bir sıcaklıkta tavlama gerektirdiğini göstermektedir [36].

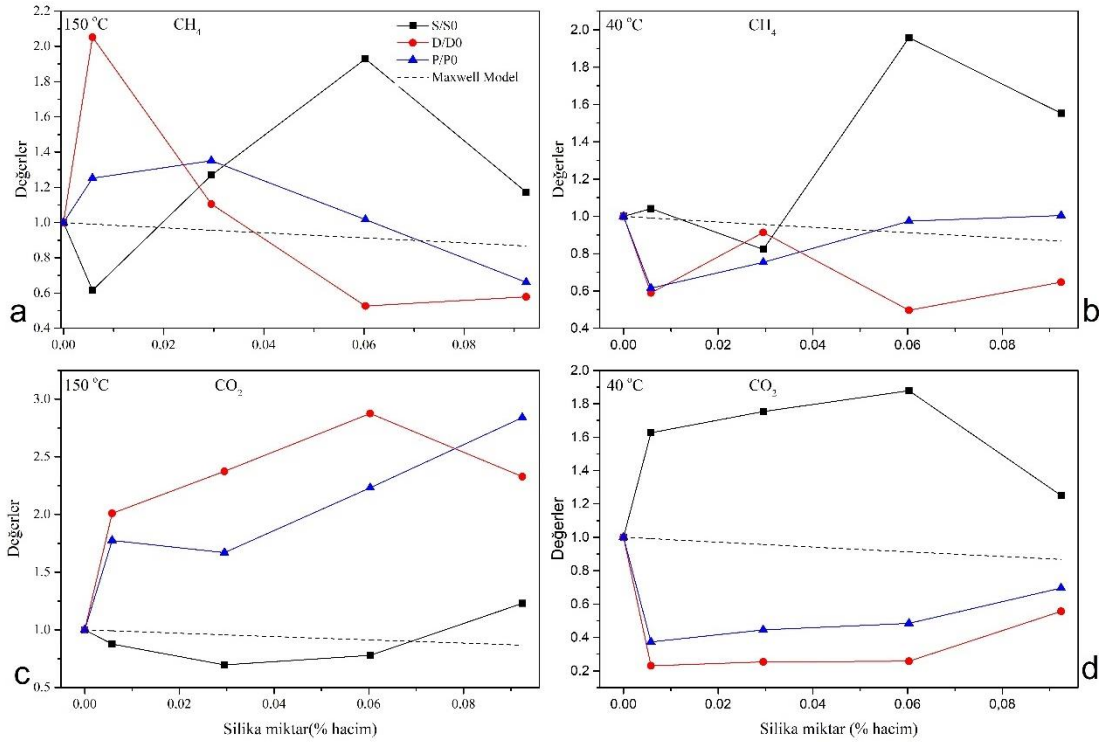
Tablo 3. PEI/silika membranların CO₂ ve CH₄ gazları için geçirgenlik, CO₂/CH₄ seçicilik değerleri, çözünürlük ve difüzyon katsayıları

T (°C)	Membran kodu	Geçirgenlik Katsayısı, P (Barrer*)			(α_{CO_2/CH_4})	Difüzyon Katsayısı, D (10 ⁻⁸ cm ² /s)		Çözünürlük Katsayısı, S (m ³ (STP)/cm ³ atm)	
		CH ₄	CO ₂	CH ₄		CO ₂	CH ₄	CO ₂	
40	PEI 0-0	0.166	1.189	7.16	1.73	2.48	0.096	0.479	
	PEI 0-1	0.102	0.444	4.35	1.02	0.57	0.100	0.779	
	PEI 0-5	0.125	0.529	4.23	1.58	0.63	0.079	0.840	
	PEI 0-10	0.162	0.576	3.56	0.86	0.64	0.188	0.900	
	PEI 0-15	0.167	0.827	4.96	1.12	1.38	0.149	0.599	
150	PEI 0-0	0.040	0.340	8.487	0.19	0.219	0.156	1.183	
	PEI 0-1	0.050	0.604	12.036	0.39	0.44	0.096	1.037	
	PEI 0-5	0.054	0.568	10.480	0.21	0.52	0.198	0.824	
	PEI 0-10	0.041	0.759	18.615	0.10	0.63	0.301	0.921	
	PEI 0-15	0.026	0.967	36.483	0.11	0.51	0.183	1.455	

* 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP)cm/(cm² s)/(cm² s cm-Hg)

PEI/Silika nanokompozit membranları için elde edilen sonuçlar Şekil 6'da rölatif gaz geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük katsayıları ile silika hacim yüzdelerinin değişimi olarak gösterildi. Dumanlı silikanın PEI matrisine katılmasıyla hem 40 °C hem de 150 °C'de hazırlanan PEI/Silika karışım membranların, rölatif difüzyon ve rölatif geçirgenlik katsayılarının birbirleriyle orantılı olarak değiştiği fark edilmektedir. 150 °C'de hazırlanan membranların CO₂ için rölatif geçirgenlik değerleri doğrusal olarak ve Maxwell eğrisinin aksine artmaktadır. Nanokompozit membranlarda, saf PEI membranın difüzyon katsayıları dumanlı silika ile hazırlanan membranlarınkine benzer olduğundan, dumanlı silika nanopartikülleri geçirgen yapıdadır, bu da silikanın ve

PEI'in benzer gaz taşıma özelliklerine sahip olduğunu düşündürmektedir. PI ve organo-silikatlarla yapılan başka bir gaz geçirgenlik çalışmasında da elde edilen veriler değerlendirildiğinde benzer sonuçlar elde edilmiştir [37].



Şekil 6. PEI/Silika membranlarının CO₂ ve CH₄ gazları için gaz geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük değerlerinin silika hacim yüzdesi ile değişimi

IV. SONUÇLAR

Yapılan bu çalışmada, PEI polimerinin ve bu polimerlere organik ve inorganik katkıların katılmasıyla elde edilen membranların CH₄ ve CO₂ gaz geçirgenlikleri incelendi. Çalışmalarımızda matris olarak PEI' in seçilmesinin nedeni CO₂ geçirgenliğinin yüksek olduğunun bilinmesidir. Yapılan gaz geçirgenlik ölçümlerinde, yüksek tavlama sıcaklığında hazırlanan membranlar tümü düşük tavlama sıcaklığında hazırlanan membranlara göre daha düşük CH₄ geçirgenliğine ve yüksek CO₂/CH₄ seçicilik değerlerine sahipti. Gaz geçirgenliği sonuçları, polimer çözeltisine uygun miktarda dumanlı silika nanopartiküllerin eklenmesinin hazırlanan membranların gaz ayırma performansını etkileyebileceğini gösterdi. Ağırlıkça %15 dumanlı silika nanopartikülü içeren PEI polimer çözeltisinden hazırlanan membran, 0.6967 Barrer değerinde CO₂ geçirgenliği ve 36.483 değerinde en iyi CO₂/CH₄ seçiciliği sergiledi.

KAYNAKLAR

- [1] Baena-Moreno FM, le Saché E, Pastor-Pérez L, Reina TR (2020) Membrane-based technologies for biogas upgrading: a review. Environ Chem Lett. 18:1649–1658. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01036-3>
- [2] Kujawski W, Li G, Van der Bruggen B, Pedišius N, Tonkonogij J, Tonkonogovas A, Stankevičius A, Šereika J, Jullok N, Kujawa J (2020) Preparation and characterization of polyphenylsulfone (Ppsu) membranes for biogas upgrading. Materials 13:1–22. <https://doi.org/10.3390/ma13122847>

- [3] Lin W, Xu J, Zhang L, Gu A (2017) Synthetic natural gas (SNG) liquefaction processes with hydrogen separation. *Int J Hydrogen Energy* <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.141>
- [4] Chawla M, Saulat H, Masood Khan M, Mahmood Khan M, Rafiq S, Cheng L, Iqbal T, Rasheed MI, Farooq MZ, Saeed M, Ahmad NM, Khan Niazi MB, Saqib S, Jamil F, Mukhtar A, Muhammad N (2020) Membranes for CO₂ /CH₄ and CO₂/N₂ Gas Separation. *Chem Eng Technol.* 43:184–199. <https://doi.org/10.1002/CEAT.201900375>
- [5] Norahim N, Yaisanga P, Faungnawakij K, Charinpanitkul T, Klaysom C (2018) Recent Membrane Developments for CO₂ Separation and Capture. *Chem Eng Technol.* 41:211–223. <https://doi.org/10.1002/CEAT.201700406>
- [6] Scholes C, Kentish S, Stevens G, Scholes CA, Kentish SE, Stevens GW (2008) Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications Hydrocarbon removal from Soil and Groundwater in Cold Regions. View project GOS production View project Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications, Recent Patents on Chemical Engineering. 1:52–66. <https://doi.org/10.2174/1874478810801010052>
- [7] Mubashir M, Yeong YF, Lau KK, Chew TL (2019) Effect of spinning conditions on the fabrication of cellulose acetate hollow fiber membrane for CO₂ separation from N₂ and CH₄. *Polym Test.* 73:1–11. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.2018.10.036>
- [8] Sundell BJ, Harrigan DJ, Hayden SC, Vaughn JT, Guzan KA, Lawrence JA, Ostraat ML (2019) Improved gas transport properties of cellulose acetate via sub-T_g acid-catalyzed silanation. *J Memb Sci.* 573:448–454. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2018.11.077>
- [9] Tanvidkar P, Jonnalagedda A, Kuncharam BVR (2023) Fabrication and testing of mixed matrix membranes of UiO-66-NH₂ in cellulose acetate for CO₂ separation from model biogas. *J Appl Polym Sci.* 140, e53264. <https://doi.org/10.1002/APP.53264>
- [10] Moghadassi AR, Rajabi Z, Hosseini SM, Mohammadi M (2013) Preparation and Characterization of Polycarbonate-Blend-Raw/Functionalized Multi-Walled Carbon Nano Tubes Mixed Matrix Membrane for CO₂ Separation. *Sep. Sci. Techno.* 48:1261–1271. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.730597>
- [11] Karimi S, Firouzfard E, Khoshchereh MR (2019) Assessment of gas separation properties and CO₂ plasticization of polysulfone/polyethylene glycol membranes, *J Pet. Sci. Eng.* 173:13–19. <https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2018.10.012>
- [12] Suzuki T, Yamada Y (2005) Physical and gas transport properties of novel hyperbranched polyimide - Silica hybrid membranes, *Polymer Bulletin.* 53:139–146. <https://doi.org/10.1007/s00289-004-0322-9>
- [13] Suzuki T, Yamada Y (2007) Effect of end group modification on gas transport properties of 6FDA-TAPOB hyperbranched polyimide-silica hybrid membranes, *High Perform Polym.* 19:553–564. <https://doi.org/10.1177/0954008307081197>
- [14] Alqaheem Y, Alomair A (2019) Recent developments in polyetherimide membrane for gas separation, *Journal of the Chinese Chemical Society.* 66:1738–1744. <https://doi.org/10.1002/jccs.201900060>
- [15] Zid S, Alcouffe P, Zinet M, Espuche E (2022) Mixed-Matrix Membranes Based on Polyetherimide, Metal–Organic Framework and Ionic Liquid: Influence of the Composition and Morphology on Gas Transport Properties. *Polymers* . <https://doi.org/10.3390/polym14173489>
- [16] Awad A, Aljundi IH, Layer-by-layer assembly of carbide derived carbon-polyamide membrane for CO₂ separation from natural gas. *Energy.* 157:188–199. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2018.05.136>
- [17] González-Díaz MO, Sulub-Sulub R, Herrera-Kao W, Vázquez-Torres H, Zolotukhin MG, Aguilar-Vega A (2018) Enhanced Gas Transport Performance of Polyamide Membranes by Postpolymerization Modification. *Ind Eng Chem Res.* 57:8989–8996. https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.8B01772.SUPPL_FILE/IE8B01772_SI_001.PDF
- [18] Kadir Khan F, Goh PS, Ismail AF, Wan Mustapa WNF, Halim MHM, Soh WK, Yeo SY (2022) Recent Advances of Polymeric Membranes in Tackling Plasticization and Aging for Practical Industrial CO₂/CH₄ Applications—A Review. *Membranes.* <https://doi.org/10.3390/membranes12010071>
- [19] Alaslai N, Ghanem B, Alghunaimi F, Litwiller E, Pinnau I (2016) Pure- and mixed-gas permeation properties of highly selective and plasticization resistant hydroxyl-diamine-based 6FDA polyimides for CO₂/CH₄ separation. *J Memb Sci.* 505:100–107. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2015.12.053>
- [20] Sethunga GSMDP, Rongwong W, Wang R, Bae TH, (2018) Optimization of hydrophobic modification parameters of microporous polyvinylidene fluoride hollow-fiber membrane for biogas recovery from

- anaerobic membrane bioreactor effluent. *J Memb Sci.* 548:510–518. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2017.11.059>
- [21] Ghandashtani MB, Ashtiani FZ, Karimi M, Fouladitajar A (2015), A novel approach to fabricate high performance nano-SiO₂ embedded PES membranes for microfiltration of oil-in-water emulsion. *Appl Surf Sci.* 349:393–402. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.05.037>
- [22] Amirilargani M, Saljoughi E, Mohammadi T, Moghbeli MR (2010) Effects of coagulation bath temperature and polyvinylpyrrolidone content on flat sheet asymmetric polyethersulfone membranes, *Polym Eng Sci.* 50:885–893. <https://doi.org/10.1002/PEN.21603>
- [23] Dorosti F, Alizadehdakhel A (2018) Fabrication and investigation of PEBAX/Fe-BTC, a high permeable and CO₂ selective mixed matrix membrane. *Chemical Engineering Research and Design.* 136:119–128. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2018.01.029>
- [24] Vega J, Andrio A, Lemus AA, Díaz JAI, del Castillo LF, Gavara R, Compañ V (2019) Modification of polyetherimide membranes with ZIFs fillers for CO₂ separation. *Sep Purif Technol.* 212:474–482. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.11.033>
- [25] China L, Slopiecka K, Bartocci P, Alissa Park AH, Wang S, Jiang D, Fantozzi F (2023) Methane enrichment of biogas using carbon capture materials. *Fuel.* <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.126428>
- [26] Alqaheem Y, Alomair A (2019) Recent developments in polyetherimide membrane for gas separation. *Journal of the Chinese Chemical Society.* 66:1738–1744. <https://doi.org/10.1002/jccs.201900060>
- [27] Freeman BD (1999) Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes. *Macromolecules.* 32:375–380. <https://doi.org/10.1021/MA9814548>
- [28] Lin CW, Mak WH, McVerry BT, Kaner RB (2019) Separation Techniques Using Conjugated Polymers. *Conjugated Polymers: Properties, Processing, and Applications.* <https://doi.org/10.1201/9780429190520-21/SEPARATION-TECHNIQUES-USING-CONJUGATED-POLYMERS-CHENG-WEI-LIN-WAI-MAK-BRIAN-MCVERRY-RICHARD-KANER>
- [29] Li P, Wang Z, Qiao Z, Liu Y, Cao X, Li W, Wang J, Wang S (2015) Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification. *J Memb Sci.* 495:130–168. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2015.08.010>
- [30] Romero AI, Parentis ML, Habert AC, Gonzo EE (2011) Synthesis of polyetherimide/silica hybrid membranes by the sol-gel process: Influence of the reaction conditions on the membrane properties. *J Mater Sci.* 46:4701–4709. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5380-4>
- [31] Ma J, Ying Y, Guo X, Huang H, Liu D, Zhong C (2016) Fabrication of mixed-matrix membrane containing metal–organic framework composite with task-specific ionic liquid for efficient CO₂ separation. *J Mater Chem A Mater.* 4:7281–7288. <https://doi.org/10.1039/C6TA02611G>
- [32] Eirasa D, Labreche Y, Pessan LA (2016) Ultem®/ZIF-8 mixed matrix membranes for gas separation: Transport and physical properties. *Materials Research.* 19:220–228. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0621>
- [33] Ahn J, Chung WJ, Pinnau I, Guiver MD (2008) Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation. *J Memb Sci.* 314:123–133. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.01.03>
- [34] Li W, Li Y, Caro J, Huang A (2022) Fabrication of a flexible hydrogen-bonded organic framework based mixed matrix membrane for hydrogen separation. *J Memb Sci.* 643, 120021. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2021.120021>
- [35] Park HB, Kim JK, Nam SY, Lee YM (2003) Imide-siloxane block copolymer/silica hybrid membranes: preparation, characterization and gas separation properties. *J Memb Sci.* 220:59–73. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00215-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00215-1)
- [36] Ozturk B, Demirciyeva F (2013) Comparison of biogas upgrading performances of different mixed matrix membranes. *Article in The Chemical Engineering Journal.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.062>
- [37] Hibshman C, Cornelius CJ, Marand E (2003) The gas separation effects of annealing polyimide-organosilicate hybrid membranes. *J Memb Sci.* 211:25–40. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00306-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00306-X)



R515A soğutucu akışkanlı tek kompresör ve iki buharlaştırıcılı deneysel soğutma sisteminde ejektör sürüklenme oranının ve yoğuşma sıcaklığının performans parametrelerine etkisinin incelenmesi

Ümit Işkan^a, Gizem Çetin^a, Mahmut Cüneyt Kahraman^a ve Mehmet Direk^{a*}

^aEnerji Sistemleri Mühendisliği, Yalova Üniversitesi, Yalova, 77200, Türkiye.

MAKELE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 10 Kasım 2022

Düzeltilme 12 Kasım 2022

Kabul 28 Ocak 2023

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

R515A

COP

Ejektör

Evaporatör

Kondenser

ÖZET

Bu çalışmada, R515A soğutucu akışkanlı, tek kompresör ve farklı sıcaklıklarda çalışabilen iki buharlaştırıcı kullanılan deneysel soğutma sisteminde ejektör sürüklenme oranının (ER) ve kondenser sıcaklığının performans parametrelerine etkisi araştırılmıştır. İki evaporatörlü çalışan sistemlerde, basınç dengesini sağlamak için sisteme bir genişleme cihazı ve bir karışım odasının eklenmesi gerekmektedir. Ejektör bu iki ekipman yerine tercih edilebilir ve ihtiyaç duyulan soğutma kapasitesini sağlayabilir. Laboratuvar ölçeğinde kurulan deneysel soğutma sistemi ejektörlü ve iki evaporatörlü olarak tasarlanmıştır. Ayrıca her evaporatör öncesinde, gerektiğinde by-pass olabilecek şekilde termostatik genişleme vanaları (TXV) konulmuştur. Sürüklenme oranına göre yapılan deneylerde; sürüklenme oranının 0,2'de 0,8'e artmasıyla toplam soğutma kapasitesinin ve COP değerinin sırasıyla %18 ve %15 azaldığı görülmüştür. Evaporatör#1 ve evaporatör#2'nin soğutma kapasitesinin birbirine en yakın olduğu sürüklenme oranı, 0,5-0,6 aralığı olduğu tespit edilmiştir. Bu aralığın sabit olarak alındığı ve kondenser sıcaklığının değişimiyle yapılan deneylerde; kondenser sıcaklığı 28 °C' den 43 °C' ye yükseldiğinde toplam soğutma kapasitesinin %11 arttığı, COP değerinin ise %23 azaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak ejektörün iki evaporatörlü sistemlerde kullanılmasıyla klasik iki evaporatörlü sistemlere göre performansının iyileştiği görülmüştür.

2023 JIENS Tüm hakları saklıdır.

Investigation of ejector entrainment ratio and condenser temperature effect on performance parameters of the experimental refrigeration system using dual evaporators and a single compressor with R515A refrigerant

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 Nov 2022

Received in revised form 12 Dec 2022

Accepted 28 Jan 2023

Available online

Keywords:

R515A

COP

Ejector

Evaporator

Condenser

ABSTRACT

In this paper, the effects of ejector entrainment ratio (ER) and condenser temperature on performance parameters such as COP, cooling capacity, etc. were investigated in an experimental refrigeration system using a single compressor with R515A refrigerant and two evaporators that can operate at different temperatures. An extra expansion valve and mixing chamber are necessary to ensure pressure balance in the two evaporator refrigeration systems. Alternatively, the ejector can be utilized instead of these two pieces of equipment and can provide the required cooling capacity. The experimental test system has two evaporators at two different evaporation temperatures and an expansion valve before each evaporator. First tests were carried out by altering the ER and it was observed that when ER increased from 0.2 to 0.8, the total cooling capacity and COP values dropped by 18% and 15%, respectively. When ER value was adjusted to range of 0.5-0.6, the cooling capacities of the two evaporators were closest to each other. Second tests were carried out by changing the condenser temperature but with a constant ER value (between 0.5-0.6); the results showed that as the condenser temperature increased from 28 °C to 43 °C, the total cooling capacity increased by 11% and the COP value dropped by 23%.

2023 JIENS All rights reserved.

I. GİRİŞ

Günümüzde, binalarda, hastanelerde ve endüstride soğutma sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yaygın kullanımından dolayı enerji tüketiminde büyük bir payı vardır [1, 2]. Enerji sarfiyatını azaltmak ve sistemin verimliliğini ve COP değerini arttırmaya yönelik farklı çalışmalar yapılmaktadır [3-5]. Bu çalışmalardan bir tanesi de buhar sıkıştırılmalı soğutma sistemine (BSSS) ejektör eklenmesidir. Soğutma sistemlerinde ejektör kullanılarak kısılma cihazlarından kaynaklanan tersinmezlikleri azaltılması hedeflenmektedir [6, 7]. Yapılan teorik ve deneysel çalışmalar sonucunda ejektörlü soğutma sistemlerinin BSSS'ye göre daha yüksek COP değerlerine ulaştığı görülmüştür [7, 13].

Sumeru ve ark. 2014'te yaptıkları çalışmada ejektör bulunan bir iç mekân klimasını deney sistemi olarak kullanmışlar ve yaptıkları çalışma sonucunda ejektörlü sistemin COP değerinin BSSS'ye göre %4-14 aralığında arttığını tespit etmişlerdir [14]. Ejektörlü soğutma sistemlerinde, soğutucu akışkan, ejektörden sıvı-buhar fazında çıkarak separatöre girer. Separatör sıvıyı ve buharı ayıran sistem elemanıdır ve separatörün düşük verimle çalışması ejektörlü sistemlerin COP değerini etkilemektedir [15, 16]. Bu nedenle, ejektörlü soğutma sistemlerinde separatör yerine ikinci bir evaporatör kullanılabilir. Yapılan birçok teorik ve deneysel çalışmada, ejektör sonrasında kullanılan ikinci evaporatörün soğutma kapasitesini ve COP değerini artırdığı gözlemlenmiştir [16-19].

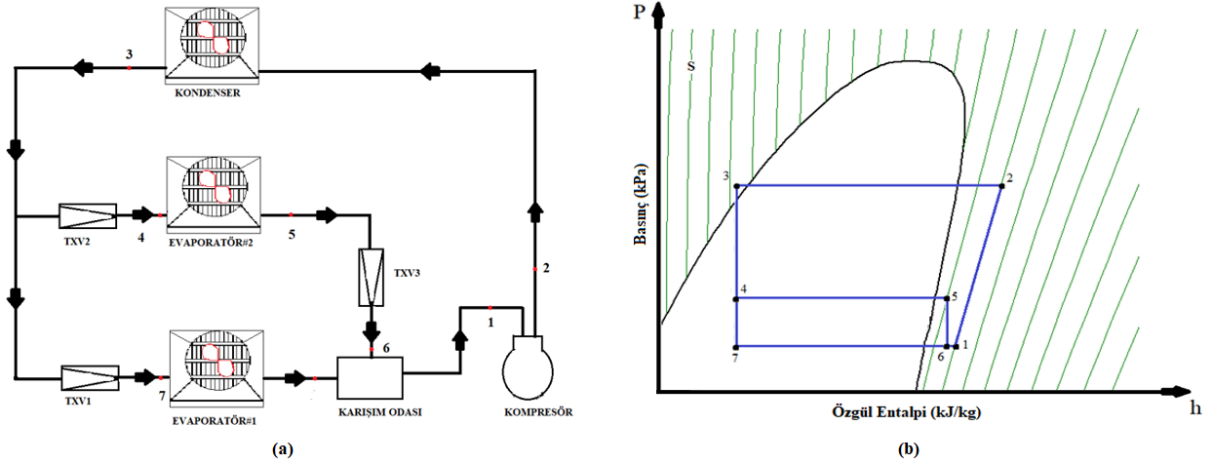
Direk ve ark. 2022'de yaptıkları deneysel bir çalışmada R134a soğutucu akışkanını kullanarak iki evaporatörlü ve ejektörlü soğutma sisteminde, ER değişimi ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Sabit kondenser sıcaklığında yaptıkları deneylerde, ER azaldıkça evaporatörlerdeki toplam soğutma kapasitesinin %11 oranında arttığını belirlemişlerdir [20]. Başka bir çalışmada, İşkan ve Direk (2022) R134a'ya alternatif, düşük küresel ısınma faktörüne (GWP) sahip beş farklı soğutucu akışkanı kullanarak iki evaporatörlü ejektörlü bir soğutma sisteminde ER ve kondenser sıcaklığına bağlı deneyler yapmışlardır. ER oranı 0,1'den 0,9'a artırıldığında, R516A soğutucu akışkanının R134a'ya göre %2 daha düşük soğutma kapasitesi sunduğunu, diğer taraftan COP değerinde %7 artış tespit etmişlerdir [21]. Ejektör kullanılan soğutma sistemlerinde R134a'ya alternatif soğutucu akışkanların araştırıldığı başka bir çalışmada, kompresör devri 1750 rpm olduğunda, COP değerinin R134a'ya en yakın soğutucu akışkanın R516A olduğu belirlenmiştir [21, 23].

İki evaporatörlü soğutma sistemlerinde, soğutucu akışkan kondenser çıkışında ayrılır ve farklı basınçlarda çalışan evaporatörlerde buharlaşır. Basınç farklılıklarından dolayı, yüksek basınç evaporatöründen sonra genişleme vanasının ve karışım odasının kullanılması gerekmektedir. İki evaporatörlü sistemlerde, genişleme vanası ve karışım odası yerine ejektör kullanılabilir. Ejektör kullanıldığında evaporatörlerin buharlaşma sıcaklıkları birbirlerine yaklaşmaktadır [19, 24]. Ancak ejektör çıkışında kullanılan ikinci bir genişleme vanası, ejektör çıkışında kullanılan evaporatörden daha düşük buharlaşma sıcaklığında çalışabilir [19]. İşkan ve Direk 2022'de yaptıkları çalışmada, R134a ve R456A kullanarak iki evaporatörlü ejektörlü soğutma sistemini test etmişlerdir. Yaptıkları çalışma ile ER oranının 0,4 ve 0,8 olduğu aralıkta, soğutma sisteminin daha etkin çalışabileceğini kanıtlamışlardır [25].

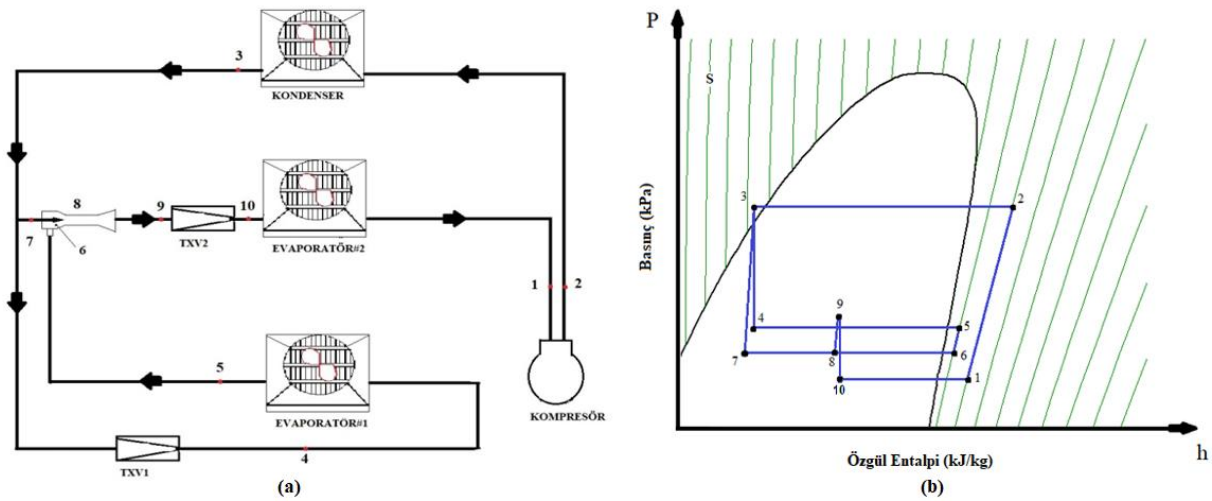
Bu çalışmada, ejektör destekli iki evaporatörlü bir soğutma sisteminde R134a (GWP=1300) yerine düşük GWP'li R515A (GWP= 387) soğutucu akışkan test edilmiş ve bulunan sonuçlar analiz edilmiştir. Ayrıca sistem R515A ile çalıştırıldığında, ER oranının ve kondenser sıcaklığının değişiminin performans parametrelerine olan etkisi irdelenmiştir.

II. DENEYSEL METOT

Şekil 1a ve Şekil 1b’de iki evaporatörlü bir soğutma sisteminin elemanları ve sisteme ait basınç-entalpi diyagramı sırasıyla verilmiştir. Şekil 2a ve Şekil 2b’de ise ejektör kullanılan iki evaporatörlü soğutma sisteminin elemanları ve basınç-entalpi diyagramı verilmiştir. Deneylerde, Tablo 1’de özellikleri belirtilen R515A soğutucu akışkanı kullanılmıştır.



Şekil 1. İki evaporatörlü soğutma sistemi (a) Sistem elemanları (b) Sistemin basınç-entalpi diyagramı

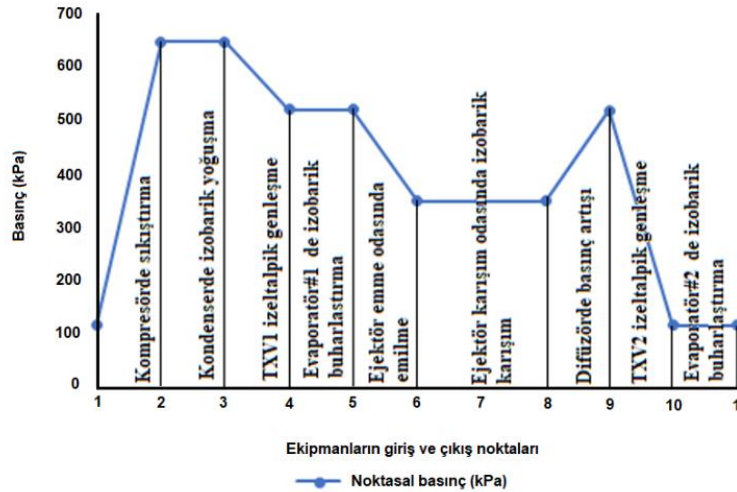


Şekil 2. Ejektörlü İki evaporatörlü soğutma sistemi (a) Sistem elemanları (b) Sistemin basınç-entalpi diyagramı

Tablo 1. R515A soğutucu akışkanının termo-fiziksel özellikleri

Soğutucu akışkanın özellikleri	R515A
Kütleli karışım oranları	% 88 R1234ze(E) / % 12 R227ea
Buharlaşma gizli-ısı (kJ/kg)	159,76
Buhar yoğunluğu (25°C) (kg/m ³)	13,93
Kritik sıcaklık (°C)	108,65
ASHRAE güvenlik sınıfı	A1
ODP	0
GWP	387

Şekil 2a'da gösterilen deneysel düzende, kondenserde yoğuşan sıvı fazdaki soğutucu akışkan iki yola ayrılmıştır. Birinci akış, kütleli debimetreden geçerek ejektörün birinci girişinden girer, ejektörün birinci girişinin sonunda bir nozul bulunmaktadır. Bu nozuldaki daralmaya bağlı olarak akışkanın hızı artar, basıncı azalır ve akışkan ejektörün emme odasına girer. Bu akış izantropik olarak varsayılmaktadır. İkinci akış ise, TXV#1'den geçerek izentalpik olarak kısılır, evaporatör#1 girişinden önce basıncı düşürülür ve evaporatör#1'de ilk buharlaşma gerçekleşir. Buradan daha düşük basınca sahip olan emme odasına, ejektörün ikinci girişinden vakum etkisi ile çekilir ve ejektörün birinci girişinden gelen soğutucu ile karışır. Evaporatör#1, yüksek buharlaşma sıcaklığında çalışan evaporatördür. Emme odasında karışan akışlar, sabit basınç altında karışım odasına itilirler. Yüksek hıza sahip sıvı-buhar fazındaki soğutucu akışkan, genişleyen bir yapıya sahip olan difüzörde yavaşladığı için basıncı artar. Bunun sonucunda yoğuşma basıncından daha düşük, evaporatör#1'deki buharlaşma basıncından daha yüksek basınca sahip sıvı-buhar karışımı soğutucu akışkan oluşur. Difüzörü terk eden sıvı-buhar karışımındaki soğutucu akışkan, TXV#2'de tekrardan izentalpik olarak kısılır ve basıncı düşer. Evaporatör#2, düşük buharlaşma sıcaklığında çalışan evaporatördür. Evaporatör#2'den çıkan buhar fazındaki soğutucu akışkan, kompresöre girer ve burada basınçlandırılarak kondensere gönderilir ve çevrim tamamlanmış olur. İki farklı buharlaşma sıcaklığına sahip evaporatörlü ejektör destekli soğutma çevriminin basınç-entalpi grafiği Şekil 2b'de verilmiştir. Şekil 3'te ise deney ekipmanlarının numaralarına göre basınç değişimlerinin grafiği verilmiştir.

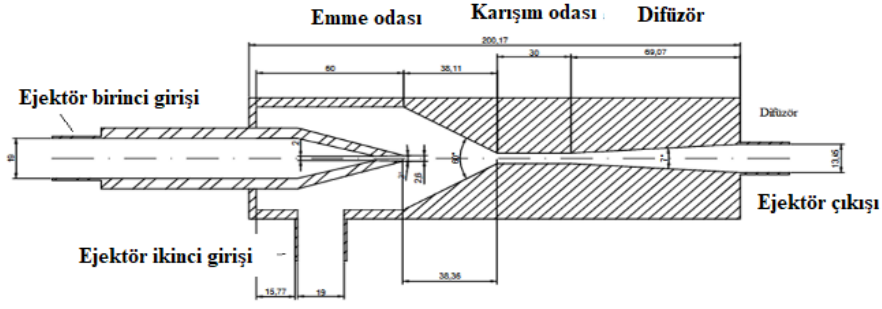


Şekil 3. Deney ekipmanlarındaki basınç değişimi

Deney sisteminde kullanılan sistem ekipmanlarının özellikleri Tablo 2'de verilmiştir. Kullanılan sabit basınçlı ejektörün 2D çizimi ve farklı kısımları Şekil 4'te gösterilmiş ve geometrik özellikleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 2. Deneysel sistemde kullanılan ekipmanların özellikleri

Ekipman	Tipi	Özellikler
Kondenser	Hava soğutmalı	9,9 m ² , Genel Isı transferi oranı:52 W m ⁻² K ⁻¹
Kompresör	Hermetik, değişken frekanslı	Danfoss MTZ 022-4 380-400 V , 50 Hz, 2900 rpm
TXV	Değişken orifisli dıştan dengelemeli	Danfoss 068Z3386 TEN 2
Evaporatör#1	Hava soğutmalı	6,6 m ² , Genel Isı transferi oranı: 48 W m ⁻² K ⁻¹
Evaporatör#2	Plakalı ısı değiştiricisi	Plaka sayısı:24, ısı transfer alanı:0,5 m ²



Şekil 4. Deneysel sistemde kullanılan sabit basınçlı ejektörün 2D çizimi

Tablo 3. Ejektörün özellikleri

Ejektörün bölümü	Ölçüsü
Nozul boğaz çapı (mm)	2
Nozul çıkış çapı (mm)	2,6
Nozul yakınsama bölümü açısı (°)	30
Nozul iraksama bölümü açısı (°)	3
Difüzör açısı (°)	7
Karışım odası uzunluğu (mm)	30
Karışım odası çapı (mm)	6

III. TERMODİNAMİK ANALİZ

Sistem performans parametrelerinin elde edilebilmesi amacıyla, deneylerden elde edilen verilere termodinamiğin birinci kanunu uygulanmış ve kompresör gücünü hesaplamak için Eş.1 ve Eş.2, kondenser kapasitesini hesaplamak için Eş.3 ve Eş.4, Evaporatör#1 soğutma kapasitesini hesaplamak için Eş.5, Evaporatör#1'den geçen soğutucu akışkanın kütleli debisini hesaplamak için Eş.6, Evaporatör#2 soğutma kapasitesini hesaplamak için Eş.7, toplam soğutma kapasitesini hesaplamak için Eş.8, COP'un hesaplanması için Eş.9 ve ER değerinin hesaplanması için Eş.10 denklemleri elde edilmiştir.

Kompresör gücü;

$$\dot{W}_{komp} = (h_2 - h_1)\dot{m}_{10} \quad (1)$$

$$x = \left(\frac{h_{2s} - h_1}{\eta_{is}} \right) + h_1 \quad (2)$$

Kondenser kapasitesi;

$$\dot{Q}_{kond} = (h_2 - h_3)\dot{m}_{10} \quad (3)$$

$$h_4 = h_3, h_9 = h_{10} \quad (4)$$

Evaporatör#1 soğutma kapasitesi;

$$\dot{Q}_{evap\#1} = (h_5 - h_4)\dot{m}_4 \quad (5)$$

Evaporatör#1'den geçen soğutucu akışkanın kütleli debisi;

$$\dot{m}_4 = \dot{m}_{10} - \dot{m}_7 \quad (6)$$

Evaporatör#2 soğutma kapasitesi;

$$\dot{Q}_{evap\#2} = (h_1 - h_{10})\dot{m}_{10} \quad (7)$$

Toplam soğutma kapasitesi;

$$\dot{Q}_{evap,toplam} = \dot{Q}_{evap\#1} + \dot{Q}_{evap\#2} \quad (8)$$

COP'nin hesaplanması;

$$COP = \frac{\dot{Q}_{evap,toplam}}{W_{komp}} \quad (9)$$

ER değerinin hesaplanması;

$$ER = \frac{\dot{m}_4}{\dot{m}_{10}} \quad (10)$$

Testlerde kullanılan ölçüm cihazlarının ölçüm aralıkları ve hassasiyet değerleri Tablo 4'te verilmiştir. Ölçüm cihazlarının doğruluk oranlarından yola çıkarak hesaplanan belirsizlik değerleri evaporatör#1, evaporatör#2, W_{komp} ve COP için sırasıyla %0,7, %0,5, %0,2 ve %4,7 olarak bulunmuştur.

Tablo 4. Sistemde kullanılan ölçüm cihazlarının özellikleri

Ölçülen değer	Ölçüm cihazı	Ölçüm aralığı	Hassasiyet
Sıcaklık	K-tip termokupl	-100 – 1370 °C	± %0,8
Basınç	Elektronik Manifold	-1 – 60 bar	± %0,5
Hava akış hızı	Anemometre	0 – 30 m s ⁻¹	±%2
Soğutucu akışkan debisi	Coriolis kütleli debi ölçer	0 – 5 kg s ⁻¹	±%0,1
Su debisi	Elektromanyetik debimetre	0 – 1 m ³ s ⁻¹	±%0,3

IV. BULGULAR VE TARTIŞMA

Deney sisteminde testler iki farklı parametrenin değiştirilmesi ile yapılmıştır. Bunlar ER değeri (I. Deneyler) ve kondenser sıcaklığıdır (II. Deneyler). Testler sırasında sistem sürekli rejime gelince, ölçüm cihazlarından sıcaklık, basınç ve kütleli debi değerleri okunmuştur. Testler üç kez tekrarlanmış ve okunan verilerin ortalama değerleri

alınarak, termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda ER değeri ve kondenser sıcaklığına bağlı performans parametreleri belirlenmiştir. Deneylede sabit tutulan değerler Tablo 5’te verilmiştir.

Tablo 5. Testlerde sabit tutulan değerler

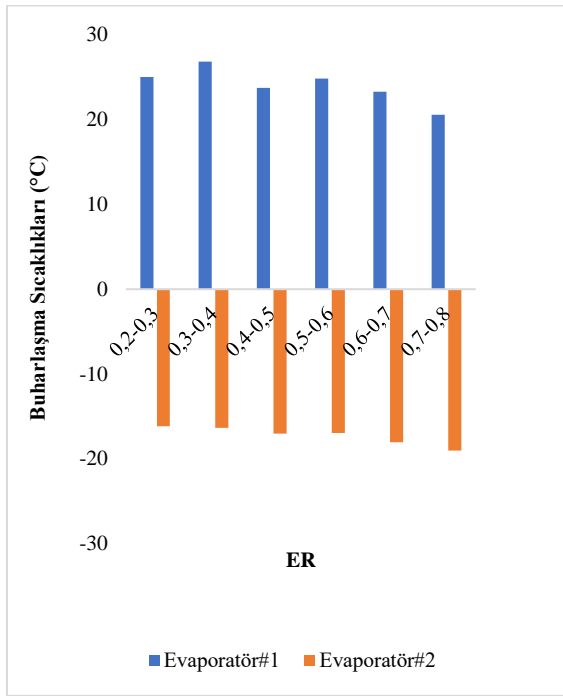
Deneylede sabit tutulan değerler	I. Deneyleler	II. Deneyleler
ER	Değişken	0,5-0,6
Kondenser sıcaklığı	32 °C	Değişken
Evaporatör#1 hava hızı	1,1 m s ⁻¹	1,1 m s ⁻¹
Evaporatör#2 su deposu	25 °C	25 °C
Evaporatör#2 su debisi	0,256 kg s ⁻¹	0,256 kg s ⁻¹
Ortam sıcaklığı	25 °C	25 °C
Kompresör izentropik verimi	%70	%70
Kompresör Frekansı	50 Hz	50 Hz

4.1 ER değerinin değişimine bağlı performans göstergeleri

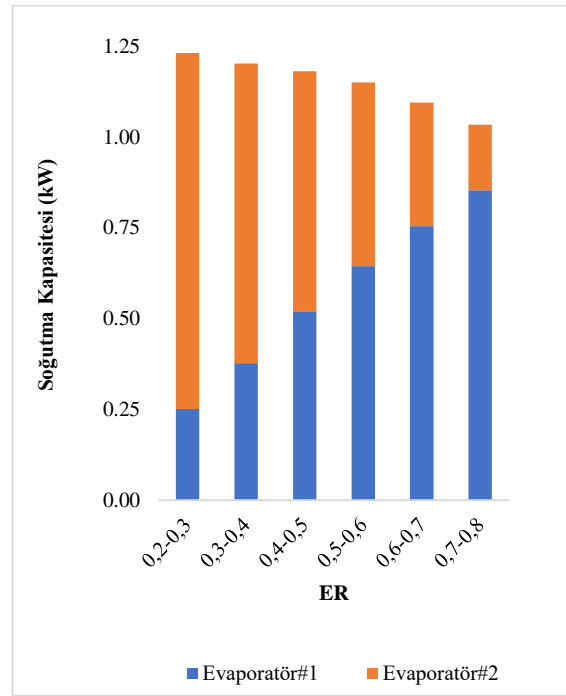
İlk olarak, ER oranının değişiminin performans göstergelerine etkisini incelemek için testler gerçekleştirilmiştir. Testler sırasında ER oranları 0,2-0,8 aralığında değiştirilirken, kondenser sıcaklığı 32 °C’de sabit tutulmuştur. Deneyleler sonucunda ER değerine bağlı performans parametresi grafikleri, Şekil 5a ve Şekil 5f’de gösterilmiştir.

Şekil 5a’da ER değerlerine bağlı olarak evaporatör#1 ve evaporatör#2’nin buharlaşma sıcaklıkları değişimleri verilmiştir. Düşük basınçta çalışma şartlarına sahip evaporatör#2’nin buharlaşma sıcaklıkları -10 °C - -20 °C aralığında değişmektedir. ER değerlerine bağlı maksimum ve minimum buharlaşma sıcaklıkları arasındaki fark evaporatör#1 için 7 °C, evaporatör#2 için 3 °C olmuştur. Şekil 5b’de ER değerlerine bağlı evaporatör#1 ve evaporatör#2’nin soğutma kapasiteleri ayrıca toplam soğutma kapasitelerinin değişimleri verilmiştir. Şekil incelendiğinde ER değeri arttıkça, toplam soğutma kapasitesinin ve evaporatör#2 soğutma kapasitesinin azaldığı, evaporatör#1’in soğutma kapasitesinin ise arttığı görülmektedir. Bunun temel sebebi ER değeri arttıkça evaporatör#2’in kütleli debi değerinin azalmasıdır. Şekil 5c’de ER değerlerine bağlı kompresör giriş basınçları verilmiştir. Şekil 5c incelendiğinde ejektörün sistem üzerindeki etkisiyle kompresör giriş basınçlarında artış gözlemlenmiştir. ER’nin azalmasıyla kompresör giriş basıncın arttığı görülmüştür. Örneğin ER oranı 0,7-0,8 aralığından 0,2-0,3 aralığına düştüğünde, kompresör giriş basıncı yaklaşık olarak %13 artmıştır. Şekil 5d’de ER değerlerine bağlı kompresör gücü verilmiştir. ER değeri arttıkça, kompresörde soğutucu akışkana verilen güç değeri azalmıştır. Bunun temel sebebi, ER oranı arttıkça evaporatör#1’den geçen soğutucu akışkanın kütleli debisinin artmasıdır. Kütleli debi arttıkça, karışım odasında gaz fazındaki düşük yoğunluklu soğutucu akışkanın miktarı artmış olacaktır. Bu da iki fazlı soğutucu akışkanın yoğunluğunun azalmasına ve buna bağlı olarak kütleli debi değerinin azalmasına sebep olmaktadır. Eş.1’de gösterildiği gibi kütleli debi azaldığında kompresör gücü de azalacaktır. Şekil 5e’de ER değerlerine bağlı olarak COP değeri verilmiştir. ER oranı arttıkça, COP değerinin azaldığı görülmüştür. Örneğin ER oranı 0,2-0,3 aralığından 0,7-0,8 aralığına yükseldiğinde, COP değeri %12 oranında azalmıştır. Şekil 1b ve Şekil 1c beraber incelendiğinde, kompresör gücü azaldıkça COP değerinin artması beklense de toplam soğutma miktarının azalması COP’de azalmaya neden olmuştur. Şekil 5f’de ER değerlerine bağlı soğutucu akışkanın TXV#2 çıkışındaki kuruluk derecesi verilmiştir. Grafik incelendiğinde ER değerleri arttıkça, kuruluk derecesinin arttığı görülmektedir. Bu beklenen bir durumdur, çünkü ER oranı arttıkça evaporatör#1’den ejektöre çekilen gaz fazındaki soğutucu akışkanın miktarı artmaktadır. Gaz fazındaki soğutucu

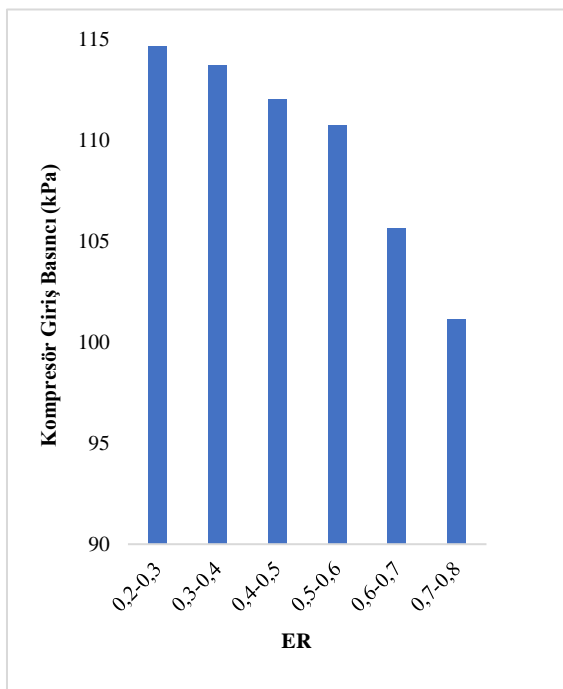
akışkan miktarının artmasının sonucunda, difüzör çıkışındaki kuruluk derecesi değeri de artmaktadır. TXV#2 izentalpik olarak çalıştığına, düşük basınç evaporatörünün girişindeki soğutucu akışkan kuruluk derecesi ER oranı ile artmaktadır. 0,7 ER değerinden daha yüksek ER değerlerinde ise evaporatör#2'nin girişindeki soğutucu akışkanın tamamen gaz fazında olduğu görülmüştür. Bu durum ER oranının 0,7 üzerinde olması durumunda, sistemin verimli çalışmayacağını göstermektedir.



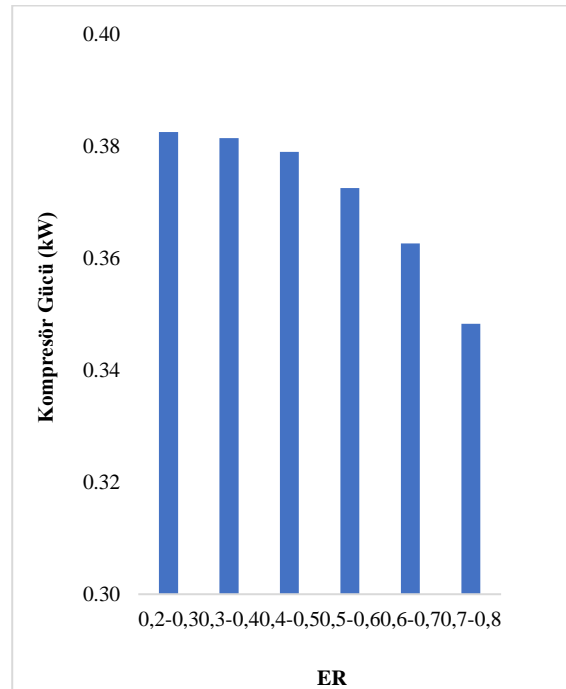
(a)



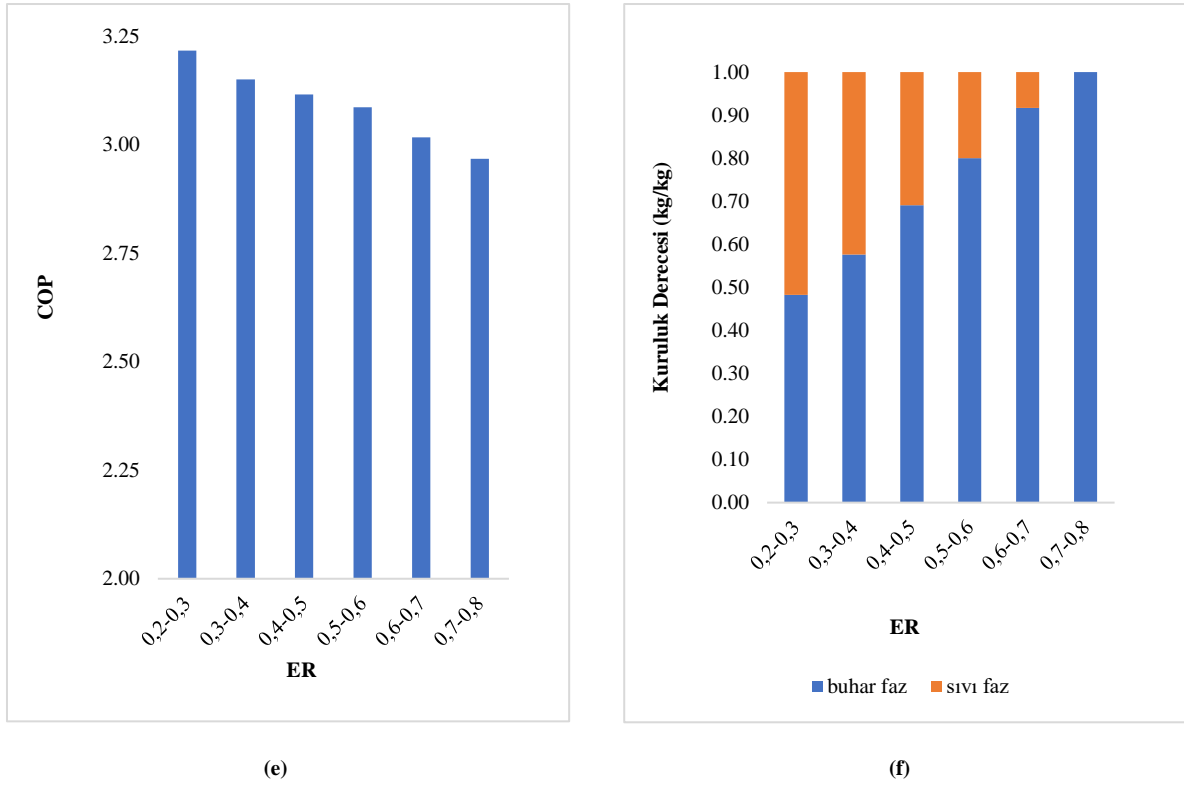
(b)



(c)



(d)



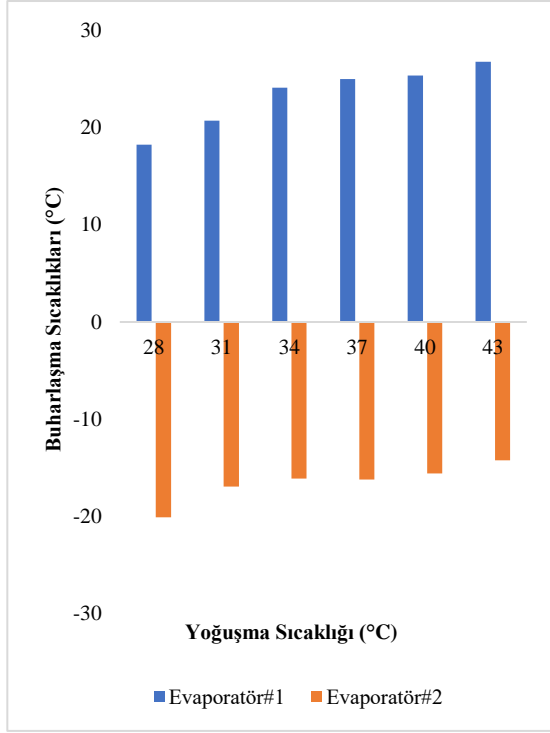
Şekil 5. ER değerine bağlı sonuçlar (a) Buharlaşma sıcaklıkları (b) Soğutma kapasitesi (c) Kompresör giriş basıncı (d) Kompresör gücü (e) COP (f) Kuruluk derecesi

4.2 Kondenser sıcaklığına bağlı sonuçlar

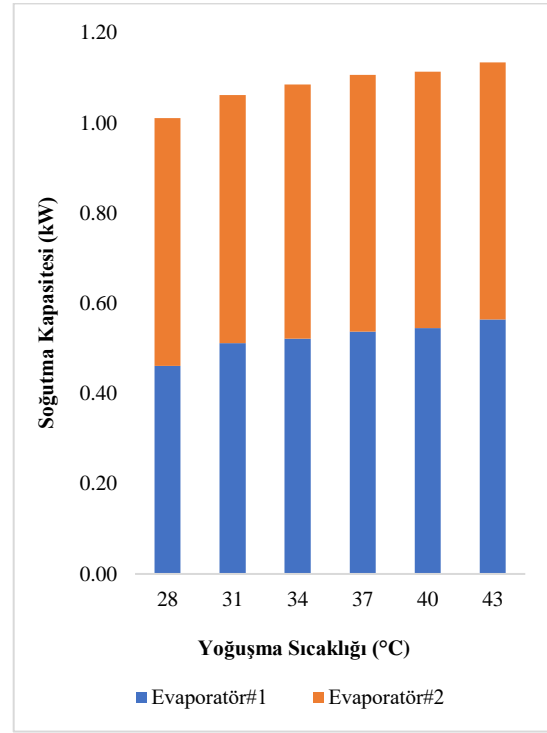
İki evaporatörün soğutma kapasitelerinin birbirine en yakın olduğu ER aralığı 0,5-0,6 olduğundan, ER değeri bu aralıkta sabit tutularak, kondenser sıcaklığı deneyleri yapılmıştır. Deneylerde kondenser sıcaklığı 28 °C'den 43 °C'ye 3 °C aralıklarla yükseltilmiş ve Şekil 6a ve Şekil 6f aralığındaki sonuçlar elde edilmiştir.

Şekil 6a'da kondenser sıcaklığına bağlı evaporatörlerin buharlaşma sıcaklıkları verilmiştir. Buharlaşma sıcaklıklarının her iki evaporatör içinde kondenser sıcaklığı ile arttığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi, kondenser sıcaklığı ile artan yoğunlaşma sıcaklığı ve kompresör çıkış basıncı değerleridir. Şekil 6b, kondenser sıcaklığına bağlı evaporatör#1, evaporatör#2 soğutma kapasiteleri ile toplam soğutma kapasitesinin değişimini göstermektedir. Kondenser sıcaklığı arttıkça, toplam soğutma kapasitesi artmaktadır. Örneğin, kondenser sıcaklığı 28 °C'den 43 °C'ye yükseldiğinde toplam soğutma kapasitesi %16 artmıştır. Bunun temel sebebi, artan buharlaşma sıcaklıkları ile artan gizli ısı değerleridir. Şekil 6c'de kondenser sıcaklığına bağlı kompresör giriş basınçlarının değişimleri gösterilmektedir. Kondenser sıcaklıkları arttıkça, kompresör giriş basınçları artmaktadır. Bunun nedeni, kompresör çıkış basınçları artarken, sıkıştırma oranının sabit kalmış olmasıdır. Şekil 6d'de kondenser sıcaklıklarına bağlı kompresör gücünün değişimi verilmiştir. Kondenser sıcaklıkları arttıkça kompresör gücü artmaktadır. Örneğin, kondenser sıcaklığı 28 °C'den 43 °C'ye yükseldiğinde, kompresör gücü yaklaşık olarak 0,14 kW artmıştır. Bunun temel sebebi, kondenser sıcaklıkları ile kütleli debi değerinin artmasıdır. Kondenser sıcaklıklarına bağlı COP değişimini gösteren Şekil 6e, Şekil 6b ve Şekil 6d'deki veriler kullanılarak oluşturulmuştur. Kondenser sıcaklıkları arttıkça, COP değeri azalmaktadır. Bunun temel sebebi ise artan soğutma

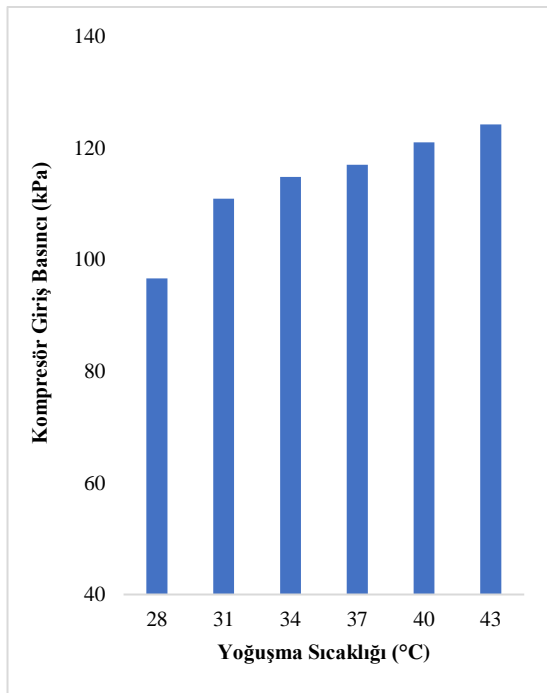
kapasitelerine rağmen daha yüksek oranda artan kompresör güçleridir. Şekil 6f'de kondenser sıcaklığına bağlı evaporatör#2 girişindeki kuruluk derecesi değerinin değişimi verilmiştir. Şekil incelendiğinde, kondenser sıcaklığına bağlı değişim olmadığı görülmüştür. Buradan TXV#2 çıkışındaki kuruluk derecesinin kondenser sıcaklığına bağlı olmadığı sonucu çıkarılabilir.



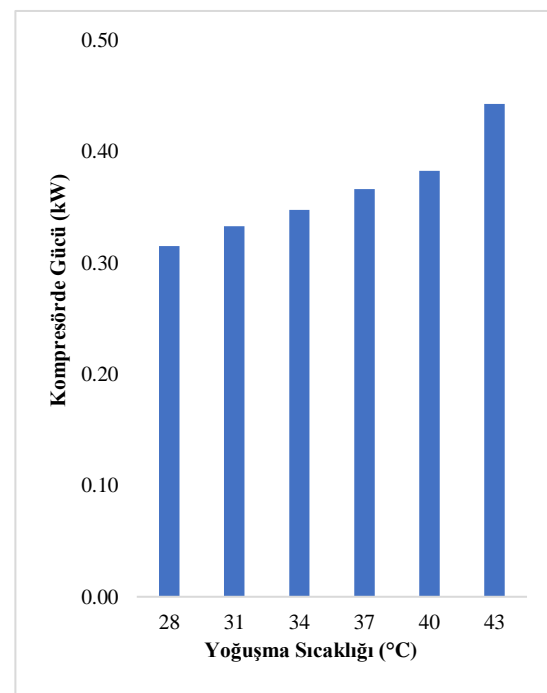
(a)



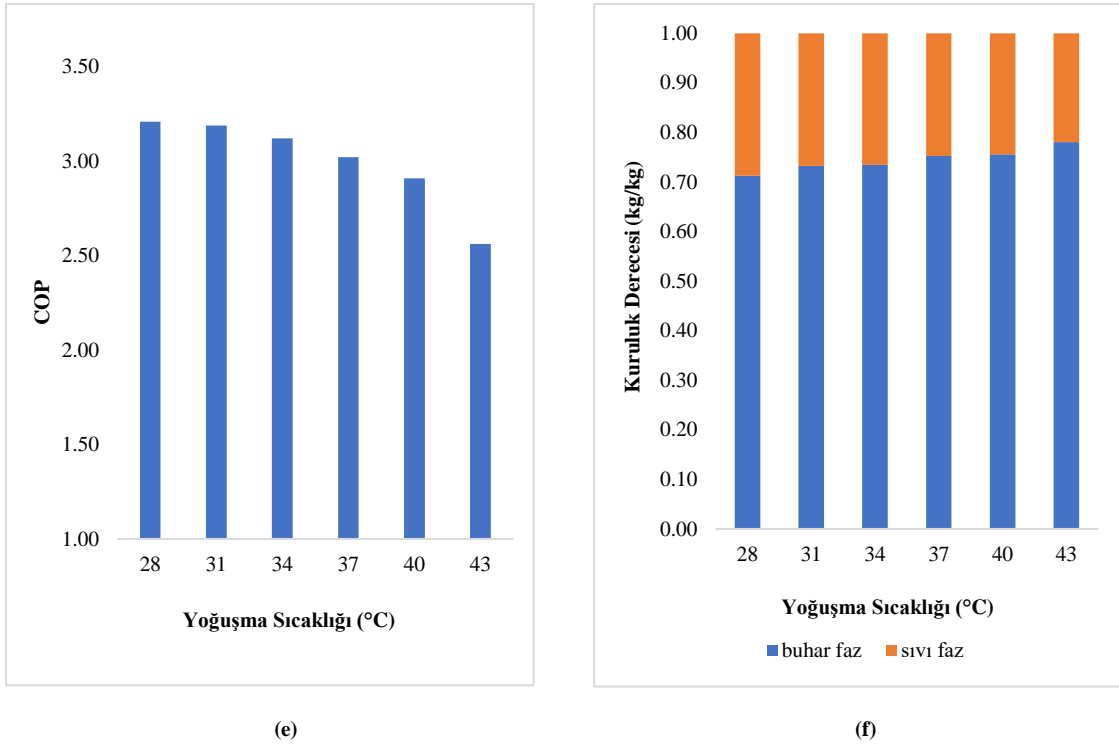
(b)



(c)



(d)



Şekil 6. Yoğuşma sıcaklığına bağlı (a) Buharlaştırma sıcaklığı (b) Soğutma kapasitesi (c) Kompresör giriş basıncı (d) Kompresörde gücü (e) COP (f) Kuruluk derecesi

IV. SONUÇLAR

İki farklı buharlaşma sıcaklığına sahip iki farklı evaporatör kullanılan sistemlerde, evaporatörlerin birim kütle başına düşen soğutma kapasitelerinin, genel olarak aynı ya da yakın olması istenir. Bu çalışmada, soğutucu akışkan olarak R515A kullanılan deneysel iki evaporatörlü soğutma sisteminde ejektörün etkisi araştırılmıştır. Yapılan analizler sonucunda, ejektörün ER oranının, evaporatörlerin soğutma kapasitelerini doğrudan etkileyen bir faktör olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, yoğuşma sıcaklığının değiştirilmesi ile evaporatör#1 ve evaporatör#2'den istenilen farklı buharlaşma sıcaklıkları elde edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- ER oranının değişimi, evaporatörlerin soğutma kapasitelerini önemli ölçüde etkilemektedir.
- ER oranı 0,7'nin üstünde olduğu durumlarda, evaporatör#2 girişinde sadece buhar fazında soğutucu akışkan bulunduğu için, 0,7 üzerindeki ER değerleri kullanılmamalıdır.
- ER oranları azaldıkça, COP değeri artmaktadır.
- ER oranının 0,5-0,6 aralığında olması durumunda, evaporatör birbirine yakın soğutma kapasitesi değerleri sağlamaktadır.
- Kondenser sıcaklığı arttıkça, soğutma kapasiteleri artmaktadır.
- 40 °C'nin üzerindeki yoğuşma sıcaklıklarında, kompresör güçleri daha fazla arttığı için COP değerindeki azalma oranı artmıştır.

Bu çalışma ile ejektörün, farklı buharlaşma sıcaklıklarında çalışan iki evaporatörlü tek kompresörlü sistemlerde kullanılabildiği ve düşük buharlaşma sıcaklıkları sağlayabildiği kanıtlanmıştır. Gelecek çalışmalarda, düşük GWP

değerine sahip farklı soğutucu akışkanlar kullanılarak aynı testler gerçekleştirilmeli ve soğutucu akışkanların performans parametreleri kıyaslanmalıdır.

TEŞEKKÜR

Yazarlar desteklerinden dolayı Yalova Üniversitesine Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon birimine teşekkürlerini sunar. Proje No. 2020/YL/0006 ve 2019/AP/0013.

KAYNAKLAR

- [1] Dupont JL, Domanski P, Lebrun P, and Ziegler F (2009) 38th Note on Refrigeration Technologies: The Role of Refrigeration in the Global Economy, 38th IIR Informatory note.
- [2] Park KJ, Seo T, Jung D (2007) Performance of alternative refrigerants for residential air-conditioning applications. *Appl Energy* 84:10, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2007.05.002>
- [3] Direk M, Kelesoglu A, Akin A (2017) Drop-in performance analysis and effect of ihx for an automotive air conditioning system with R1234yf as a replacement of R134a. *Strojnicki Vestnik/Journal of Mechanical Engineering* 63:5. <https://doi.org/10.5545/sv-jme.2016.4247>
- [4] Direk M, Soylu E (2018) The effect of internal heat exchanger using R1234ze(E) as an alternative refrigerant in a mobile air-conditioning system. *Journal of Mechanical Engineering* 64:2. <https://doi.org/10.5545/sv-jme.2017.5093>
- [5] Disawas S, Wongwises S (2004) Experimental investigation on the performance of the refrigeration cycle using a two-phase ejector as an expansion device. *International Journal of Refrigeration*, 27:6. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2004.04.002>
- [6] Jeon Y, Kim D, Jung J, Jang DS, and Y. Kim Y (2018) Comparative performance evaluation of conventional and condenser outlet split ejector-based domestic refrigerator-freezers using R600a. *Energy* <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.08.007>
- [7] Lawrence N, Elbel S (2014) Experimental investigation of a two-phase ejector cycle suitable for use with low-pressure refrigerants R134a and R1234yf. *International Journal of Refrigeration* 38:1. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.08.009>
- [8] Yu J, Zhao H, Li Y (2008) Application of an ejector in aut cascade refrigeration cycle for the performance improvement. *International Journal of Refrigeration* 31:2. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2007.05.008>
- [9] Elbel S, Hrnjak P (2008) Experimental validation of a prototype ejector designed to reduce throttling losses encountered in transcritical R744 system operation. *International Journal of Refrigeration* 31:3. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2007.07.013>
- [10] Zhou M, Wang X, Yu J, (2013) Theoretical study on a novel dual-nozzle ejector enhanced refrigeration cycle for household refrigerator-freezers. *Energy Convers Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.04.028>
- [11] Boumaraf L, Haberschill P, Lallemand A (2014) Investigation of a novel ejector expansion refrigeration system using the working fluid R134a and its potential substitute R1234yf. *Energy Econ.* <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2014.05.021>
- [12] Li H, Cao F, Bu X, Wang L, Wang X (2014) Performance characteristics of R1234yf ejector-expansion refrigeration cycle. *Appl Energy* <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.01.079>
- [13] Molés, F, Navarro-Esbrí J, Peris B, Mota-Babiloni A, Barragán-Cervera Á (2014) Theoretical energy performance evaluation of different single stage vapour compression refrigeration configurations using R1234yf and R1234ze(E) as working fluids. *International Journal of Refrigeration* <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2014.04.025>
- [14] Sumeru K, Sulaimon S, Nasution H, Ani FN (2014) Numerical and experimental study of an ejector as an expansion device in split-type air conditioner for energy savings. *Energy Build.* <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.04.043>
- [15] Lawrence N, Elbel S (2013) Experimental and analytical investigation of two-phase ejector air-conditioning cycles using low-pressure refrigerants R134a and R1234yf. *SAE Technical Papers* <https://doi.org/10.4271/2013-01-1495>
- [16] Lawrence N, Elbel S (2016) Experimental investigation on the effect of evaporator design and application of work recovery on the performance of two-phase ejector liquid recirculation cycles with R410A. *Appl Therm Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.01.079>

- [17] Boccardi G, Botticella F, Lillo G, Mastrullo R, Mauro AW, Trinchieri R (2017) Étude expérimentale sur la performance d'une pompe à chaleur au CO₂ transcritique équipée d'un système d'expansion multi-éjecteur. *International Journal of Refrigeration* <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2017.06.013>
- [18] Kim S, Jeon Y, Chung HJ, Kim Y (2018) Performance optimization of an R410A air-conditioner with a dual evaporator ejector cycle based on cooling seasonal performance factor. *Appl Therm Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.12.012>
- [19] Liu J, Liu Y, Yu J,(2021) Performance analysis of a modified dual-ejector and dual-evaporator transcritical CO₂ refrigeration cycle for supermarket application. *International Journal of Refrigeration* 131:109-118. <https://doi.org/10.1016/J.IJREFRIG.2021.06.010>
- [20] Direk M, İşkan Ü, Tunçal C, Mert MS, Yüksel F (2022) An experimental investigation of ejector employed a dual-evaporator vapor compression refrigeration system under various entrainment ratios using R134a as the refrigerant. *Sustainable Energy Technologies and Assessment* 52, 102293. <https://doi.org/10.1016/J.SETA.2022.102293>
- [21] İşkan Ü, Direk M (2022) Experimental performance evaluation of the dual-evaporator ejector refrigeration system using environmentally friendly refrigerants of R1234ze(E), ND, R515a, R456a, and R516a as a replacement for R134a. *J Clean Prod* 352, 131612. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.131612>
- [22] İşkan Ü, Üğüdü B, Kahraman MC, Direk M, Tunçal C (2022) Evaluation of the impact of the temperature and mass flow rate of the water, utilized in the R516A refrigeration system with dual evaporator and ejector, on the performance parameters. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 44(3):7316–7329. <https://doi.org/10.1080/15567036.2022.2108526>
- [23] İşkan Ü, Direk M, Koyunoğlu C, Yüksel F (2021) Volumetric Efficiency Evaluation of the Use of Refrigerants R445a, R515a, R456a, ND, and R516a with Low GWP Instead of R134a. *Journal of the Institute of Science and Technology* 11(1):500–511. <https://doi.org/10.21597/JIST.734720>
- [24] Ünal Ş, Erdiñ T, Kutlu Ç (2016) Çift buharlaştırıcılı ve ejektörlü bir soğutma sisteminin termodinamik analizi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 31(4):1039–1047. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.278459>
- [25] İşkan Ü, Direk M. (2022) Evaluation of the effects of entrainment ratios on the performance parameters of a refrigeration machine having dual evaporator ejector system with R134a and R456A. *Thermal Science and Engineering Progress* 33, 101345. <https://doi.org/10.1016/J.TSEP.2022.101345>

