

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü



KMÜ405
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ LABORATUVARI II EL KİTABI
2026 – 2027

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	i
BÖLÜM 1. LABORATUVAR KURALLARI	1
BÖLÜM 2. RAPOR YAZIM KILAVUZU	2
2.1. Rapor Formatı	2
2.2. Rapor Bölümleri	3
2.3. Deney Sonuçlarının İstatistiki Olarak verilmesi	5
BÖLÜM 3. LABORATUVAR GÜVENLİĞİ	12
3.1. Emniyetli Çalışma Kuralları.....	12
3.2. Genel Laboratuvar Kuralları	13
BÖLÜM 4. DENEYLER.....	18
4.1 Gazlarda Kütle Transferi ve Difüzyon Katsayısı Hesaplanması.....	19
4.2 Sıvılarda Kütle Transferi ve Difüzyon Katsayısı Hesaplanması.....	28
4.3 Isı Değişimi Deneyi.....	32
4.4 İyon Değiştirici Yöntemi ile Su Sertliği Tayini	40
4.5 Cevher Hazırlama, Boyut Analizi ve Kömürde Kısa Analizler	45
4.6 Termogravimetrik Analizler (TGA, DSC)	59
4.7 Kesikli ve Sürekli Karıştırmalı Reaktörlerde Bir Reaksiyonun İncelenmesi.....	65
4.8 Tepsili Kurutucu Deney Sistemi	73
4.9 Zeta Potansiyel ve Partikül Boyut Dağılımı Ölçüm Deneyi	80
4.10 Alev Fotometresi ile Element Tayini	95

BÖLÜM 1. LABORATUVAR KURALLARI

1. Laboratuvarlara katılabilmek ve deney yapabilmek için bu kitapçığın *Laboratuvar Güvenliği* bölümü dikkatlice okunmuş ve laboratuvarlarda çalışma kuralları öğrenilmiş olmalıdır.
2. Laboratuvarlara zamanında gelinmeli ve ilgili deney sisteminin başında hazır bulunulmalıdır. Geç gelen öğrencinin deneye katılımı ilgili öğretim üyesinin iznine bağlıdır.
3. Beyaz önlük giyilmesi ve gözlük takılması zorunludur. Önlüksüz ve gözlüksüz olarak kesinlikle deney yapılamaz.
4. İlgili araştırma görevlisinin veya öğretim üyesinin izni olmaksızın laboratuvar dışına çıkılamaz.
5. Laboratuvarlarda cep telefonu ile konuşulmaz.
6. Laboratuvarlarda yemek-içmek ve sakız çiğnemek hoş görülmeven ciddiyetsiz ve yakışıksız davranışlardır.
7. Deney sonrasında, masa, cihaz ve malzemeler temiz bırakılmalıdır.
8. Deneyden bir hafta önce, ilgili öğretim üyesi deney föyünde yer alan *Deney Hazırlık / Tasarım Sorularına* hazırlanarak laboratuvara gelinmelidir.
9. *Deney verileri*, deney esnasında cihaz ve sistemlerden alınmış olan her türlü, okuma, ölçüm ve tartımlardır. Deney verileri deneyi yapan her öğrenci tarafından kaydedilmek zorundadır.
10. *Deney raporu*, istenen formata uygun olarak her öğrenci tarafından Laboratuvar defterine yazılır.
11. Grup, ilgili öğretim üyesi tarafından deney öncesinde giriş sınavına alınır. Bu sınavdan 50 ve üzeri not alan öğrenciler deneye girebilir.
12. Hazırlanan raporlar *özgün* olmak zorundadır. Raporun (küçük bir parçası dahi olsa) başka bir yerden kopyalandığı tespit edildiği takdirde notu sıfır olarak değerlendirilir ve telafisi yoktur. Başkasına ait bir materyalin kopyalanması büyük bir suçtur. Herhangi bir kopyalama olayının, raporu değerlendiren öğretim üyesinin gözünden kaçma olasılığına karşı, dönem sonunda Bölüm Etik Kurulu tarafından rastgele seçilecek raporlar üzerinde ayrıntılı inceleme yapılacaktır. Bu inceleme sonunda kopyalama yapıldığı tespit edilirse grup önceki notlarına bakılmaksızın deneyden başarısız sayılacaktır. Bu durumda ilgili deneyin/raporun telafisi mümkün değildir.
13. Deney raporunda web sayfaları kaynak olarak gösterilemez ve bu sayfalara atıf yapılamaz.
14. Deney raporu yetersiz görülürse tekrar edilmesi ve/veya deneyin tekrarı istenebilir.
15. *Yarıyıl sonu notu*, 1. Arasınava notunun %40'si, 2. Arasınava notunun %30'si ve final notunun %30'si alınarak belirlenir. 1. Arasınava notunu giriş sınavı, rapor notu ve varsa çıkış sınavı notlarının ortalaması belirler.
16. Laboratuvara devam zorunludur. Habersiz ve onaysız olarak deneye gelmeyen öğrenciler deneyden başarısız sayılırlar. Bu durumda deneyin telafisi söz konusu değildir. Başka bir nedenle deneyden başarısız olan öğrenciler ilgili öğretim üyesi onay verdiği takdirde deneyi telafi edebilirler.
17. Telafi haftasında veya öğretim üyesinin uygun gördüğü başka bir zamanda en fazla iki deneyin telafisi yapılabilir.
18. Dönem sonunda, deneyleri tamamlayamayan, deney raporunu bir hafta içerisinde teslim etmeyen öğrenciler 2. Arasınava ve dönem sonu sınavına giremezler.

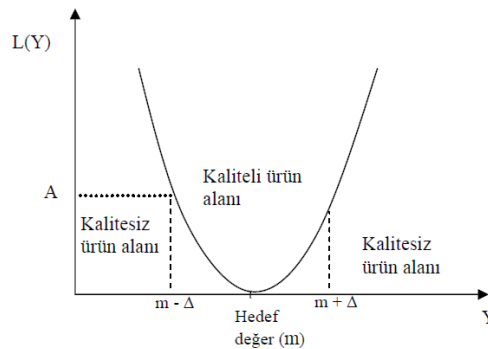
BÖLÜM 2. RAPOR YAZIM KILAVUZU

2.1. Rapor Formatı

- Deney raporları bireysel olarak Laboratuvar defterine elle ve kurşun kalemle yazılarak hazırlanır.
- Laboratuvar defteri spiralli ve kareli olmalıdır.
- Rapor, sayfanın tüm kenarlarından 2,5 cm boşluk bırakılarak yazılır.
- Rapor metni bir satır aralık bırakılarak yazılır.
- Şekil ve çizelgelerin başlıkları ile kaynak listesi 1 satır aralığında olmalıdır.
- Şekil ve çizelgeler yataya göre sayfa ortasına yerleştirilir veya çizilir. Bir sayfadan daha küçük boyuttaki şekil ve çizelgeler dikeye göre sayfanın ya en üstüne ya da en altına gelecek şekilde ve rapor metni ile 2 satır ara verilerek yerleştirilir.
- Alt ve üst indislerin yazımında düz yazı büyüklüğünden daha küçük bir karakter kullanılır.
- Noktalama işaretlerinden sonra bir boşluk verilir.
- Bölümlerin yazımına yeni bir sayfadan başlanır. Alt bölümler ise, alt bölüm başlığı dışında en az 2 satır aynı sayfada yer almak şartıyla aynı sayfadan devam edilir.
- Ana başlıklar büyük harflerle ve sola dayalı olarak yazılır ve metne başlamadan önce “iki boşluk” verilir.
- Alt başlıklar önceki metinden “bir ara” ile ayrılır ve her kelimenin ilk harfi büyük diğerleri küçük olacak şekilde sola dayalı olarak yazılır.
- Paragraf başları yazım alanından 1 cm içerden başlamalıdır.
- Şekil ve çizelge laboratuvar defterinde ilgili deney için tüm rapor boyunca tek sıra takip edecek şekilde numaralandırılır.
- Aşağıda şekil ve çizelgeler için birer örnek gösterilmiştir.

Çizelge 1. Portland çimentosu ana bileşenleri (Duda 1985)

Mineral faz	Kimyasal formül	Sembol
Trikalsiyum silikat (alit)	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C3S
Dikalsiyum silikat (belit)	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C2S
Trikalsiyum alüminat (celit)	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C3A
Tetra kalsiyum alüminoferrit (felit)	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C4AF



Şekil 1. Taguchi'nin kayıp fonksiyonu (Ross 1989)

2.2. Rapor Bölümleri

Deney raporları aşağıdaki bölümlerden oluşur.

Adı

Yapılacak deneyin adı ve tarihi sayfanın ortasına büyük harfler ile yazılır.

Genel Bilgiler

Bu bölümde yapılan deneyin amacı ve bu doğrultuda ne tür bir sistemin kullanıldığı, uygulanan yöntemin dayandığı temel prensipler ve deneyin dayandığı kuramlar kısaca anlatılır.

Deneyisel Yöntem

Kullanılan deney sistemi tanıtılır, sistemin gerekiyorsa şematik çizimi ve başka çizimler de bu bölüme eklenerek deney sistemi hakkında bilgi sağlanır. Laboratuvar defterinde; herhangi bir şekil veya çizelge verilmişse metin içinde bunlara mutlaka atıf yapılmalı ve atıflar şekil veya çizelgeden önceki metin kısmında olmalıdır.

Hesaplama ve Sonuçlar

Yapılan deney tüm koşullarıyla tanımlanır. Deney verileri çizelge ve/veya şekiller halinde sunulur. Deney verilerinin kullanılmasıyla varılacak olan sonuçların nasıl hesaplandığı genel bilgiler bölümündeki eşitlik ve bağıntılara atıf yapılarak birer örnekle gösterilir. Her deney verisi için yapılan benzer hesaplamalar tekrar tekrar yazılarak rapor doldurulmasına çalışılmaz. Öğrenciler; yaratıcılık, özen, zerafet ve becerilerini ortaya koyarak hesaplama sonuçlarını kolay anlaşılabilir çizelgeler ve grafikler halinde sunmalıdırlar.

Yukarıda da söz edildiği gibi çizelge ve grafikler sırasıyla numaralandırılmalı ve metin içinde atıf yapılmayan, metnin hiç bir yerinde söz edilmeyen çizelge veya grafik raporda bulunmamalıdır.

Tartışma ve Yorum

Deney koşulları ve verilerine dayanarak bulgular ve sonuçlar detaylı olarak ve gerektiğinde kaynaklara atıf yapılarak tartışılır. Sonuçların anlamı ve hassasiyet, doğruluk ve tekrarlanabilirlik ölçüleri verilir. Deneyin gerçekleştirilmesi esnasında ortaya çıkan aksaklıklar ve zorluklar, bunların sonuçlara ne ölçüde, nasıl yansıdığı ve deneyin amaçlarına ne ölçüde ulaşıldığı tartışılarak gerekiyorsa iyileştirme önerileri yapılır.

Kaynaklar

Rapor yazımında yararlanılan tüm kaynaklar ilgili numaraları ile aşağıda örneklerle gösterilen kurallara uygun olarak yazılır. Bu kaynaklara rapor içinde ilgili yerde cümle sonundaki noktadan önce *köşeli parantez içinde kaynak numarası* ile mutlaka atıf yapılmalı, raporun herhangi bir bölümünde atıf yapılmamış kaynaklar bu listede bulunmamalıdır.

Makale

[1] G. S. Beavers, D. D. Joseph, H. H. Al-Ali, *Flow of homogeneous fluids through porous media*, **J. Fluid Mechanics**, 18:537-553 (2000).

Kitap

[2] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, **Molecular Theory of Gases and Liquids**, Wiley, New York (1964), p.534.

Not: Çeviri kitaplarda orijinal kitabın değil çeviri kitabın yayın tarihi esas alınır.

Basılmış Tez

[3] A. Bayramoğlu, “**Konveksiyonla ısı aktarımındaki kısıtlayıcı basamaklar**”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, (2001).

Kongre Bildirisi

[4] Durcan B., Ersen Ç.S., Karacan M. ve Tahsin A., *Variation of Chemical Species Profile in a Plug Flow Reactor*, **1st International Reaction Congress**, Mersin, 12-22 May (2011).

Rapor

[5] Osman, A. ve Tertemiz, A., “Barajlarımızdaki taşma tehlikeleri”, **DSİ Yıllık Dönem Raporu, Ankara**, 23-32, (2011).

Ekler

Raporun birinci Ek'i (Ek A) deney verileridir. Varsa rapor ana metni içine girmeyen ancak onu destekleyici özellikte olan diğer ek bilgiler, hesaplamalar, denklem çıkarımları vb., Ek-B, Ek-C şeklinde isimlendirilerek verilebilir. Tüm eklere rapor metni içinde MUTLAKA atıf yapılmış olmalıdır.

Kaynaklar:

1. Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvar El Kitabı, 255 s., 2013.

2.3.Deney Sonuçlarının İstatistiki Olarak verilmesi

Ölçme:

Bir fiziksel niceliğin önceden saptanmış bir standarda göre sayısal değerinin verilmesi işlemine **ölçüm** denir. Önceden saptanmış bu standarda da birim adı verilir.

Bir ölçümün duyarlılığı, ölçümü ifade eden rakam sayısı ile belirlenir. Yapılan bir ölçümü belirlemede kullanılan rakamlara **anlamli rakamlar** denir.

Ölçme yaparken üzerinde önemle durulması gereken iki kavram vardır; **doğruluk** ve **duyarlılık**.

Doğruluk: fiziksel bir niceliğin bir ölçümünün gerçek değere ne kadar yakın olduğunu gösterir.

Duyarlılık: aynı büyüklüğün ölçülmesinden elde edilen iki değer birbirine ne kadar yakın olduğunu gösterir.

Anlamli sayılar:

Ondalıklı sayılarda virgölün yerini belirtmek için kullanılan sıfırlar anlamli değildir. Örneğin, 0,042 m olarak verilen bir ölçüm sonucunda anlamli rakam sayısı 2' dir.

Ölçüm sonucunun bir parçası olan sıfırlar anlamlidir. Örneğin, 0,0050306 sayısının anlamli rakam sayısı 5' tir. 4000 sayısı gibi sıfırlar içeren bir sayının anlamli rakam sayısını bulmak için bilimsel gösterim kullanmak daha uygundur.

$$4000 = 4 \times 10^3 \text{ (anlamli rakam sayısı = 1)}$$

$$4100 = 4,1 \times 10^3 \text{ (anlamli rakam sayısı = 2)}$$

$$4340 = 4,34 \times 10^3 \text{ (anlamli rakam sayısı = 3)}$$

Bir ölçümün sonucu, istenilen anlamli rakam sayısından daha fazla sayıda rakam içeriyorsa,

Kural 1: Terk edilen ilk anlamsız rakam 5' ten küçük ise korunan son rakam olduğu gibi kalır, değilse 1 artırılır:

$$1,2446 \rightarrow 1,24$$

Kural 2: Terk edilen ilk anlamsız rakam 5 ve korunan son anlamli rakam tek ise son anlamli rakam 1 artırılır:

$$87,35 \rightarrow 87,4$$

Kural 3: Terk edilen ilk anlamsız rakam 5 ve korunan son anlamli rakam çift ise, değiştirilmez:

$$76,254 \rightarrow 76,2$$

Anlamli sayılarda Çarpma ve Bölme İşlemi

Sonucun anlamli rakam sayısı, en az anlamli rakama sahip olan sayının anlamli rakam sayısı ile belirlenir.

$$\frac{0,745 \times 2,2}{3,885} = 0,42187021... \rightarrow \text{iki anlamli rakamla verilmelidir } 0,42$$

Anlamlı sayılarda Toplama ve Çıkarma İşlemi

Sonuç en az ondalık basamağa sahip sayıya göre belirlenir.

$$27,153 + 138,2 - 11,74 = 153,613 \rightarrow \text{sonuç tek ondalık basamak içermeli} \rightarrow 153,6$$

Ölçüm Sonuçlarının Verilmesi:

Ölçümler sonucunda elde edilen sayısal değerler, ancak ölçüm hataları ile birlikte verildiğinde anlamlı olur. Herhangi bir fiziksel x niceliğinin (uzunluk, zaman, gerilim, elektrik akımı, vb) değeri için x_1 ölçümü yapılsın. x_1 ölçümünün sonucu, x niceliğinin değerini belli bir yaklaşıklıkla verecektir. İkinci bir x_2 ölçümü yaparsak, bunun sonucunun x_1 ölçümünün sonucundan biraz farklılaştığını görürüz. Diğer bir deyişle, x niceliği için çok sayıda ölçüm alırsak her bir ölçüm için farklı değer elde ederiz. Buna göre x niceliğinin değeri için, ölçüm sonuçlarının nasıl bir dağılım gösterdiğine ve en çok hangi değer etrafında toplandığına bakmak gerekecektir.

Ölçüm sonuçlarının şu şekil verilmesi uygundur:

$$\text{Ölçülen Değer} = \text{En iyi tahmin (Ortalama değer)} \pm \text{Hata}$$

Ölçümdeki Hatalar:

Hiçbir fiziksel ölçüm hatasız değildir. Hatadan kasıt “yanlış” ya da “kusur” değil, “belirsizliktir”.

Ölçümlerimiz, kullandığımız ölçü aletinin duyarlılığı, izlenilen deneysel yöntem ve deneyi yapan kişinin dikkat ve becerisine bağlı olarak belli bir hata sınırı içerisindedir.

Ölçüm hataları: sistematik hatalar ve istatistiksel hatalar (Rastgele) olmak üzere iki kısma ayrılır.

Sistematik hatalar: Bu tip hatalar, kullanılan ölçü aletlerinden, kişisel yetersizliklerden, deneyde izlenilen metottan ve dış etkilerden kaynaklanır. Bu tip hatalar, sonucu hep tek yönde etkiler. Sistematik hataları, deney yöntemini değiştirerek, daha hassas ölçü aletleri kullanarak ya da deney sonunda gerekli düzeltmeleri yaparak ortadan kaldırabiliriz.

İstatistiksel hatalar (Rastgele): Ölçme duyarlılığının doğal olarak sınırlı oluşundan kaynaklanan hatalardır. Bu hatalar sonucu çift yönlü etkiler. Daha fazla sayıda ölçüm alarak istatistiksel hataları azaltabiliriz.

Hata Hesabı:

Fiziksel bir büyüklük için bir x ölçümünü yapalım (uzunluk, kütle, zaman ölçümü vb.). Ölçümümüzü n kez tekrar edelim. Ölçümümüz bir değer çevresinde Gauss dağılımı (normal dağılım) gösterecektir. x ortalama değerli ve σ standart sapmalı Gauss dağılımı

$f(x, \bar{x}, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}}$, ile verilir. Çok sayıda ölçümün alındığı bir durumda fiziksel olarak ölçümü tarif etmek için kullanılır.

Ortalama Değer:

Bir x niceliğinin ayrıık n tane ölçümü için ortalama değer aritmetik ortalama alınarak bulunur.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$\bar{x}$ Değeri, bir fiziksel ölçüm için en olası değer ya da en iyi ölçüm değeridir.

Standard Sapma:

Ayrıık x_i ($i = 1, \dots, n$) ölçümlerinin her birinin ortalama değerden ($\bar{x}$) ne kadar farklılaştığını gösteren ifadeye sapma denir. i. ölçüm için sapma;

$a_i = x_i - \bar{x}$, ile verilir. a_i Değerleri pozitif, negatif veya sıfır olabilir. a_i ' lerin hepsi çok küçükse, ölçümler birbirine o kadar yakın demektir. Sapma değerlerinin aritmetik ortalaması sıfır verebilir. Dolayısı ile sapmanın ortalaması ölçümün güvenilirliği ile ilgili bilgi vermeyebilir.

$\sum_{i=1}^n a_i = 0 \rightarrow$ Sapma değerlerinin karelerini toplayıp karekökünü alınmalı.

Mutlak Hata: Sapma değerlerinin mutlak değerlerinin ortalamasını alınırsa, pozitif bir sayı elde edilir ve ölçüm güvenilirliği ile ilgili bir bilgi edinilebilir.

$\bar{a} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i|$, şeklinde tanımlanır. Mutlak hatayı kullanarak ölçüm sonuçları şu şekilde tanımlanır.

$$x = \bar{x} \pm \bar{a}$$

Standart Sapma: Ölçüm sonuçlarının daha hassas bir şekilde değerlendirilmesi için mutlak hatadan farklı bir tanımlamaya ihtiyaç vardır.

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(x_i - \bar{x} \right)^2$$

$\bar{x}$: Örneklem ortalaması

n: Örneklem sayısı

s: Örneklem standart sapması

x_i : i. gözlem

Standart sapma, ayrıık $x_1, \dots, x_n$ ölçümlerindeki ortalama belirsizliğı ifade eder. Standart sapmayı kullanarak ölçüm sonuçlarını şu şekilde verebiliriz:

$$x = \bar{x} \pm \sigma$$

Bağıl Hata:

Daha çok kesirsel ifade edilir ve yüzde olarak verilir. Örneğin, bir deney sonucu bağıl hata 0,0023 olarak veriliyorsa, ölçüm sonucu % 0,23 hata yapılmış demektir.

$$|x_g - x_d| / x_g : \text{Bağıl hata}$$

Bir Örnek:

Bir üretim tesisinden alınan kompozit malzemenin termal iletkenlik değeri 15 defa ölçülmüş ve aşağıdaki tabloya aktarılmıştır. Ortalama termal iletkenlik değerini, standart sapmayı ve 1,9 gözlem değeri için bağıl hatayı hesaplayınız.

Deney	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Termal iletkenlik (W/m*K)	1,1	1,5	1,6	1,5	1,8	1,9	1,5	1,7	1,9	1,6	1,3	1,4	1,6	1,8	1,7

$\bar{x}$: Ortalama termal iletkenlik

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{[1,1 + 1,5 + 1,6 + 1,5 + 1,8 + \dots + 1,7]}{15} = 1,5933 \approx 1,6 \text{ W / m * K}$$

s : Standart sapma

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{14} [(1,1 - 1,5933)^2 + (1,5 - 1,5933)^2 + \dots + (1,7 - 1,5933)^2]$$

$$s=0,2219 \rightarrow s=0,22$$

Ortalama termal iletkenlik değeri ölçüm belirsizliğini ifade eden standart sapma ile beraber verilmelidir.

$$x = \bar{x} \pm \sigma = 1,6 \pm 0,22; \text{ W/m*K}$$

$$x_g = 1,9 \text{ için;}$$

$$|x_g - \bar{x}| / x_g = |1,9 - 1,6| / 1,9 = 0,16 \text{ olarak bağıl hata elde edilir.}$$

Doğrusal Regresyon:

Deney sonuçlarının $y=a*x+b$ şeklindeki bir doğruya kuramsal olarak uyduğunu varsayalım. Veri seti için aşağıdaki eşitlikten yararlanarak birinci dereceden doğrusal meta-model elde edilebilir (tek etkenli, x ve tek yanıtı, y bir deney tasarımı için).

$$S_{XX} = \sum x^2 - N\left(\bar{x}\right)^2$$

$$S_{YY} = \sum y^2 - N\left(\bar{y}\right)^2$$

$$S_{XY} = \sum xy - N \bar{x} \bar{y}$$

$$b = \frac{S_{XY}}{S_{XX}}$$

$\bar{x}$ ve $\bar{y}$: Örneklem ortalaması

N: İlgili veri seti örneklem sayısı

$\sum x^2$ ve $\sum y^2$: İlgili veri seti gözlemlerin karelerinin toplamı

Bir Örnek:

Bir üretim tesisinde reaktant dönüşüm yüzdesinin ortam sıcaklığından etkilendiği belirlenmiş ve ortam sıcaklığı için reaktant dönüşüm yüzdesine ilişkin veriler aşağıdaki Tabloda verilmiştir.

Tablo: Ortam sıcaklığı etkileri için reaktant dönüşüm yüzdesine ilişkin veriler

ORTAM SICAKLIĞI ($^{\circ}\text{C}$), X	Reaktant dönüşüm yüzdesi (%), Y
77	82
50	66
71	78
72	34
81	47
94	85
96	99
99	99
67	68

Reaktant dönüşüm yüzdesini ortam sıcaklığı ile ilişkilendiren bir doğrusal regresyon modeli oluşturunuz.

Tek yanıt ve tek etkenli deneyler için doğrusal regresyon modeli oluşturulabilir.

$$S_{XX} = \sum x^2 - N\left(\bar{x}\right)^2 = 57557 - \left[(9)*(78,56)^2\right] = 2012$$

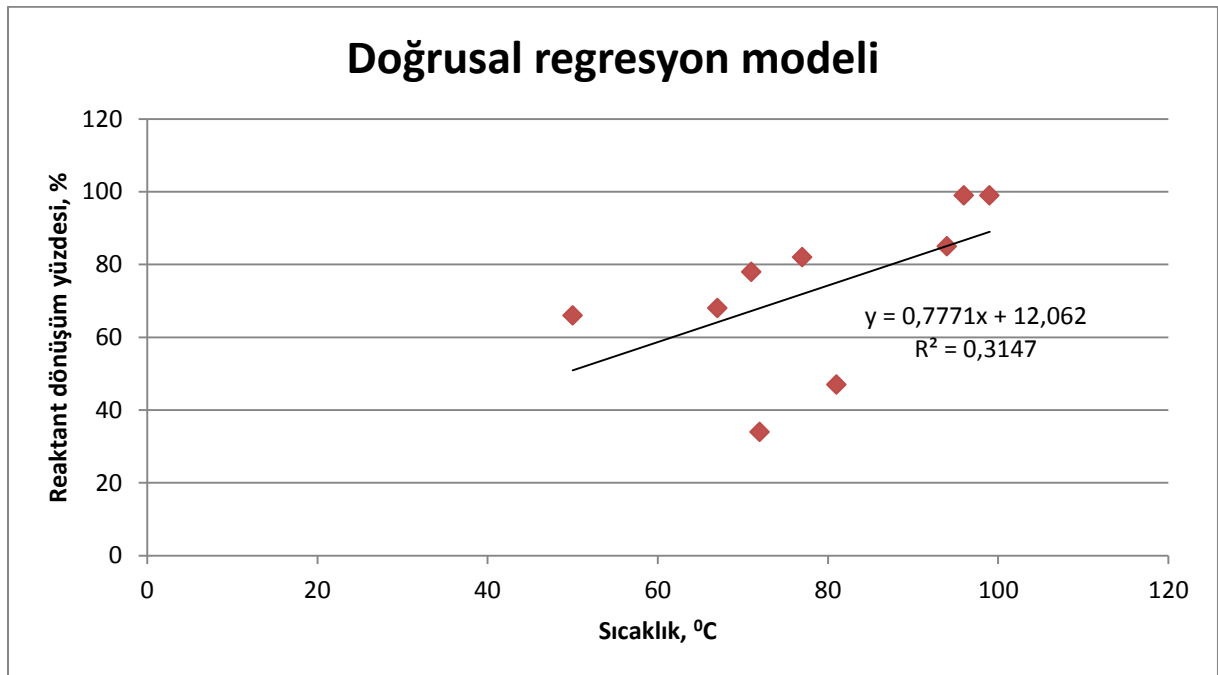
$$S_{YY} = \sum y^2 - N \left(\bar{y} \right)^2 = 51,980 - \left[(9) * (73,11)^2 \right] = 3874$$

$$S_{XY} = \sum xy - N \bar{x} \bar{y} = 53258 - \left[(9) * 78,56 * 73,11 \right] = 1566$$

$$b = \frac{S_{XY}}{S_{XX}} = \frac{1566}{2012} = 0,77$$

$$a = \bar{y} - b \bar{x} = 73,11 - \left[(0,77) * (78,56) \right] = 12,61$$

$\hat{Y} = 12,06 + 0,77 X$, şeklinde bir doğrusal model elde edilir.



Hataların Yayılması:

Ölçülen nicelikler başka bir fiziksel niceliğin hesaplanmasında kullanılıyorsa, ölçümdeki belirsizlikler hesaplanan nicelikte de bir belirsizlik oluşturur. Buna “hatanın yayılması” diyoruz.

A+ΔA ve B+ΔB ölçülen nicelikler olsun, hesaplanacak nicelik C = A+B veya C = A- B ise, hesaplanan C niceliğindeki belirsizlik;

$$\Delta C = \sqrt{(\Delta A)^2 + (\Delta B)^2} \text{ Şeklinde tanımlanır.}$$

Hesaplanacak nicelik C = A*B veya C = A/B ise, hesaplanan C niceliğindeki belirsizlik;

$$\frac{\Delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{A} \right)^2 + \left(\frac{\Delta B}{B} \right)^2} \text{ Şeklinde tanımlanır.}$$

Hesaplanacak nicelik $C = A^n$ (n sabit) hesaplanan C niceliğindeki belirsizlik;

$$\frac{\Delta C}{C} = |n| \frac{\Delta A}{A} \text{ Şeklinde tanımlanır.}$$

Bir Örnek:

Yoğunluk: $d = \frac{m}{V} \rightarrow \frac{\Delta d}{d} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}$

Kaynaklar:

1. Montgomery, D.C. 2012. Design and Analysis of Experiments. 8. Edition. John Wiley&Sons, pp. 730.
2. Walpole, R.E., Myers, R.H., Myers, S.L., Ye, K.E. 2016. Probability and Statistics or Engineers and Scientists, 9. Edition, pp.816.
3. Gündüz, T. 2010. Kimyacılar için İstatistik. Gazi Kitabevi, pp. 292.
4. Skoog,
4. Polat, M. Ders Notları: Anlamlı Sayılar, Ölçüm Hataları ve Bir Deneyin Analizi. <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~polat/HATA-HESABI.pdf>: Erişim Tarihi: 09.10.2016.
5. Wolfs, F.R.H. Lecture Notes: Error Analysis. University of Rochester. http://teacher.nsrj.rochester.edu/phy_labs/AppendixB/AppendixB.html. Erişim Tarihi: 09.10.2016.

BÖLÜM 3. LABORATUVAR GÜVENLİĞİ

Laboratuvarda bulunmanız ya da oradan geçiyor olmanız, potansiyel bir tehlike içermektedir. Kendinizin ve çevrenizdeki diğer insanların güvenliği açısından Laboratuvar Kurallarına uymanız bu potansiyel tehlikeyi azaltacak en güzel yaklaşımdır. Güvenli bir ortamın sağlanabilmesi için aşağıda çeşitli başlıklar altında topladığımız kurallar hepiniz tarafından okunmuş ve öğrenilmiş olmalı, hatta bu kuralları gelecek yaşantınızda görev alacağınız iş yerlerine de götürerek herkesin bu kurallara uyması için elinizden geleni yapmalısınız.

3.1. Emniyetli Çalışma Kuralları

1. Gereksiz yere ACELE ETMEYİN.
2. İskele, tezgah vs. ÜZERİNE ÇIKMAYIN, MERDİVEN KULLANIN.
3. Bir malzeme veya aleti fazla UZANARAK ALMAYA ÇALIŞMAYIN.
4. KİŞİSEL SAĞLIK/GİYİM kurallarına uyun.
5. Laboratuvardan çıkınca ellerinizi mutlaka yıkayın.
6. Ellerinizi sık sık özellikle yemeklerden önce yıkayın.
7. Ellerde açık yara, kesik, çatlak vs. varsa çalışmaya başlamadan önce mutlaka bandajla kapatın ve yapacağınız işe uygun eldiven giyin.
8. Zararlı, zehirleyici, tahriş edici kimyasallarla çalışırken mutlaka uygun kişisel koruyucu donanımlar (maske, gözlük, eldiven vb.) kullanılmalıdır.
9. Laboratuvarda çalışırken uzun saçlar toplanmalıdır.
10. Laboratuvarda yüzük, künye, kolye, bilezik gibi eşyalar ile çalışmak tehlikeli olabilir. Çalışmaya başlamadan önce çıkarın.
11. Laboratuvarda çalışırken mutlaka uzun kollu önlük ve kapalı laboratuvar ayakkabısı giyin.
12. Önlük ve pantolon ceplerinde kesici ve batıcı aletler taşımayın.
13. Önlük içindeki kıyafetiniz ve ayakkabınız rahat hareket etmenize engel olmamalıdır.
14. Laboratuvarlarda **YİYECEK / İÇECEK BULUNDURULMAZ YENMEZ / İÇİLMEZ.**
15. Kişisel masa, yemekhane ve benzeri yerlere kimyasal madde, numune vb. **KOYMAYIN.**
16. Yangın söndürme teçhizat ve çıkışlarının önünü **KAPATMAYIN.**
17. Elektrik düğmelerinin veya izolatörlerinin önünü **KAPATMAYIN.**
18. Yürüyüş alanlarını boş ve temiz tutun.
19. Tüm dosya ve tezgah altı **DOLAPLARI KAPALI TUTUN.**
20. Elektrik motorlarının havalandırılması gereklidir, çevresinin boş olmasını sağlayın.
21. **BEDEN VE EL ŞAKALALARI YAPMAYIN.**
22. **LABORATUVARLARI GÜVENLİ, TEMİZ VE DÜZENLİ TUTUN.**
23. Deneysel çalışma sonunda temizlik ve düzen için zaman ayırın.
24. Düzenli bir yerde çalışmak morali yükseltir, verimi artırır, kaza risklerini ve yangın zararlarını azaltır.
25. **GAZ TÜPLERİNİN** ısınmayacak yerlere yerleştirilmesini sağlayın.
26. Kullanılmayan gaz vanalarını tamamen **KAPATIN.**
27. Yanıcı gazlar kullanılırken sisteminizi asla **TERK ETMEYİN.**
28. **KOLAY ALEV ALAN / PARLAYICI ÇÖZÜCÜLERLE** çalışma kurallarına uyun.
29. Tüm alev alıcı çözücüler kapalı kaplarda saklanmalı ve gerektiği şekilde etiketlenmiş olmalıdır.
30. Bu çözücüler kullanılmadıkları zaman güvenlik dolaplarında muhafaza edilmelidir.
31. Alev alıcı çözücüler etiketlerinde belirtilen sıcaklıklarda ve havalandırılmalı ortamlarda saklanmalıdır.

32. Miktarı 50 litreyi aşan çözücüler döküntülerin birikeceği tepsiler bulunan metal güvenlik dolaplarında ve özel olarak hazırlanmış ya da bu amaca uygun olarak yeniden düzenlenmiş odalarda saklanmalıdır. Miktarı 50 litreyi aşan çözücülerin herhangi bir laboratuvarda saklanması yasaktır.
33. Alev alıcı çözücüler ateşleme kaynaklarından uzak tutulmalıdır.
34. **ELEKTRİKLE İLGİLİ GÜVENLİK** tedbirlerine uyun.
35. Islak ellerle veya ıslak zemin üzerindeyken elektrikli aletlere dokunmayın.
36. Elektrikli bir aletin üzerine su döküldüğünde elektrik hattı ile bağlantısını kesin ve gerekli temizliğin yapılmasını sağlayın. Tekrar kullanmadan önce kontrolünü yaptırın.
37. Fırın gibi yüksek akım çeken aletleri çoklu uzatma kabloları ile kullanmayın.
38. Kablo tesisatı sık sık kontrol edilerek karışması ya da düğümlenmesi engellenmelidir.
39. Ön ısıtma süresi olmayan aletler kullanıldıktan hemen sonra kapatılmalıdır.
40. Ana şebeke ile ilgili veya tehlikeli voltajların söz konusu olduğu elektrik tesisat işleri yetkili bir elektrik teknisyeni tarafından yapılmalıdır.
41. Elektrik şalter kutularını kesinlikle açmayınız ve müdahalede bulunmayınız. Bir arıza durumunda elektrikçiye haber veriniz.

3.2. Genel Laboratuvar Kuralları

1. Çalışmalarda dikkat ve itina ön planda tutulmalıdır.
2. Laboratuvarların giriş çıkışı denetlenmeli ve çalışanlar dışındakilerin girmeleri engellenmelidir.
3. Laboratuvarın faaliyet gösterdiği konulara göre ortaya çıkan atıklar doğrudan alıcı ortama verilmemeli, tekniğine ve mevzuata uygun bir biçimde etkisiz hale getirilmelidir.
4. Atılacak katı maddeler çöp kutusuna atılmalıdır. İşi bitmiş, içinde sıvı bulunan beher, erlen, tüp gibi temizlenecek cam kaplar da lavaboya konulmalı, masa üzerinde bırakılmamalıdır.
5. Su, gaz muslukları ve elektrik düğmeleri, çalışılmadığı hallerde kapatılmalıdır.
6. Malzemeler özenle ve dikkatle kullanılmalıdır.
7. Laboratuvarda gürültü yapılmamalıdır. Asla şaka yapılmamalıdır.
8. Laboratuvarda meydana gelen her türlü olay, laboratuvarı yönetenlere anında haber verilmelidir.
9. Laboratuvarı yönetenlerin izni olmadan hiçbir madde ve malzeme laboratuvardan dışarı çıkarılmamalıdır.
10. Katı haldeki maddeler şişelerden daima temiz bir spatül veya kaşıkla alınmalıdır. Aynı kaşık temizlenmeden başka bir madde içine sokulmamalıdır. Şişe kapakları hiçbir zaman alt tarafları ile masa üzerine konulmamalıdır. Aksi taktirde, kapak yabancı maddelerle kirleneceği için tekrar. Şişeye yerleştirilince bu yabancı maddeler şişe içindeki saf madde veya çözelti ile temas edip, onu bozabilir.
11. Şişelerden sıvı akıtılırken etiket tarafı yukarı gelecek şekilde tutulmalıdır. Aksi halde şişenin ağzından akan damlalar etiketi ve üzerindeki yazıyı bozar. Şişenin ağzında kalan son damlaların da şişenin kendi kapağı ile silinmesi en uygun şekildir.
12. Kimyasal maddelerin gelişigüzel birbirine karıştırılması çok büyük tehlikeler yaratabilir.
13. Bazı kimyasal maddeler birbiriyle reaksiyona girerek yangına veya şiddetli patlamalara yol açarlar ya da toksik ürünler oluştururlar. Bunlar her zaman ayrı ayrı yerlerde muhafaza edilmelidir. Bu maddeler Çizelge 4.2.1 'de özetlenmiştir.
14. Çözelti konulan şişelerin etiketlenmesi gerek görünüş ve gerekse yanlışlıklara meydan verilmemesi için gereklidir. Kağıt etiket kullanılıyorsa yazıların ıslanınca akması

- için çini mürekkep kullanılması iyi sonuç verir. Etiketlerin arkası nemlendirilirken ağıza ve dile sürülmemelidir.
15. Kimyasal maddeler risk gruplarına ve saklama koşullarına göre, havalandırma sistemli ayrı oda, dolap veya depolarda bulundurulmalıdır. Kimyasal maddelerin bulunduğu yer kilitli olmalı, anahtarı depo sorumlusu olmalıdır.
 16. Organik çözücüler lavaboya dökülmemelidir.
 17. Tartım veya titrasyon sonuçları küçük kağıtlara yazılmamalıdır. Bu kağıtlar kaybolabilir ve analizin tekrarlanması zorunluluğu ortaya çıkabilir.
 18. Ecza dolabında neler bulunduğu, yangın söndürme cihazının nasıl çalıştığı bilinmelidir. Bu konuda eğitim yapılmalıdır.
 19. Şişelerin kapak veya tıpaları değiştirilmemelidir. Çözelti şişelere doldurulurken dörtte bir kadar kısım genişleme payı olarak bırakılır.
 20. Etiketsiz bir şişeye veya kaba, kimyasal madde konulmaz. Ayrıca boş kaba kimyasal bir madde koyunca hemen etiketi yapıştırılmalıdır, bütün şişeler etiketli olmalıdır. Üzerinde etiketi olmayan şişelerdeki kimyasal maddeler, deneylerde kesinlikle kullanılmamalıdır.
 21. Cam keserken ve şişe ağzına mantar takarken ellerin kesilmemesi için özel eldiven veya bez kullanılmalıdır. Ucu sivri, kırık cam tüplerine, borulara lastik tıpa geçirilmemelidir. Böyle uçlar; havagazı ocağı, zımpara veya ege ile düzgün hale getirilmelidir.
 22. Lastik tıpalara geçirilecek cam boruların uçları su ile ıslatılmalı veya gliserin, vazelin ile yağlanmalıdır. Cam borular lastik tıpa direkt bastırılarak değil de döndürülerek sokulmalıdır.
 23. Tüp içinde bulunan bir sıvı ısıtılacağı zaman tüp, üst kısımdan aşağıya doğru yavaş yavaş ısıtılmalı ve tüp çok hafif şekilde devamlı sallanmalıdır. Tüpün ağzı kendinize veya yanınızda çalışan kişiye doğru tutulmamalı ve asla üzerine eğilip yukarıdan aşağıya doğru bakılmamalıdır. Yüze sıçrayabilir.
 24. Hiçbir çözelti pipetten ağız yolu ile çekilmemelidir. Bu işlem için vakum ya da puar kullanılmalıdır.
 25. Genel olarak toksik olmadığı bilinen kimyasal maddeler bile, ağıza alınıp tadına bakılmamalıdır.
 26. **Benzin, eter ve karbon sülfür** gibi çok uçucu maddeler ne kadar uzakta olursa olsun **açık alev** bulunan laboratuvarlarda kullanılmamalıdır. Eter buharları 5 metre ve hatta daha uzaktaki alevden yanabilir ve o yanan buharlar ateşi taşıyabilir.
 27. Sülfürik asit, nitrik asit, hidroklorik asit, hidroflorik asit gibi asitlerle bromür, hidrojen sülfür, hidrojen siyanür, klorür gibi zehirli gazlar içeren maddeler ile çeker ocakta çalışılmalıdır.
 28. Tüm asitler ve alkaliler sulandırılırken daima suyun üzerine ve yavaş yavaş dökülmeli, asla tersi yapılmamalıdır.
 29. Civa herhangi bir şekilde dökülürse vakum kaynağı ya da köpük tipi sentetik süngerlerle toplanmalıdır. Eğer toplanmayacak kadar eser miktarda ise üzerine toz kükürt serpilmeli ve bu yolla sülfür haline getirilerek zararsız hale sokulmalıdır.
 30. Termometre kırıklarının civalı kısımları ya da civa artıkları asla çöpe ya da lavaboya atılmamalı, toprağa gömülmelidir.
 31. Elektrikle uğraşırken eller ve basılan yer kuru olmalı, metal olmamalı, elektrik fişleri kordondan çekilerek çıkarılmamalıdır. Gerektiğinde bazı işlemleri hemen yapabilmek için gerektiği kadar elektrik bilgisi edinilmeli, büyük onarımlar mutlaka ehliyetli teknisyenlere yaptırılmalıdır.

32. Kimyasallar taşınırken iki el kullanılmalı, bir el kapaktan sıkıca tutarken, diğeri ile şişenin altından kavranmalıdır. Desikatör taşınırken mutlaka kapak ve ana kısım birlikte tutulmalıdır. Desikatör kapakları arasına vazelin ile yağlanmalıdır.
33. Laboratuvar terkedilirken bulaşıklar yıkanmalı, tüm kimyasallar güvenlik altına alınmalı, gaz muslukları ana musluktan kapatılmalıdır.
34. Gözler daima korunmalıdır. Emniyet gözlükleri takmak yararlıdır. Gazlardan dolayı gözlerin herhangi bir tahrişinde buna engel olmak için gözleri sık sık soğuk su ile yıkamak veya bol su akıtmak gereklidir.
35. Asit, baz gibi aşındırıcı yakıcı maddeler deriye damladığı veya sıçradığı hallerde derhal bol miktarda su ile yıkanmalıdır.
36. İçinde kültür bulunan tüp, petri kutusu gibi malzeme açık olarak masa üzerine bırakılmamalı, tüpler önlük cebinde taşınmamalı, masa üzerine gelişigüzel konulmamalıdır. Tüpler tüplükte tutulmalıdır.
37. Pipetleme yapılırken kesinlikle üflenmemelidir.
38. Etil alkol gibi yanıcı, tutuşucu maddeler Bunzen beki alevi çevresinden uzak tutulmalıdır.
39. Ellerde kesik, yara ve benzeri durumlar varsa bunların üzeri ancak su geçirmez bir bantla kapatıldıktan sonra çalışılmalı, aksi takdirde çalışılmamalı ve son durum sorumluya iletilmelidir.
40. Çalışma bittikten sonra kirli malzemeler kendilerine ait kaplara konulmalıdır. Örneğin; kullanılmış pipetler, lam ve lamel hemen, içinde dezenfektan çözeltisi bulunan özel kaplara aktarılmalıdır.
41. Laboratuvar terkedilirken bulaşıklar yıkanmalı, tüm kimyasallar güvenlik altına alınmalı, gaz muslukları ana musluktan kapatılmalıdır.
42. Çalışma bittikten sonra **eller sabunlu su** ve gerektiğinde antiseptik bir sıvı **ile yıkanmalıdır.**
43. Laboratuvarda tek başına çalışılmamalıdır.

Çizelge 3.1: Birbiri ile karıştırılmaması gereken kimyasallar

Kimyasal	Karışmaması Gereken Kimyasallar
Aktif karbon	Kalsiyum hipoklorit, oksidan maddeler
Alkali metaller (Na, K. vb.)	Hidrokarbonlar ve sulu çözeltileri, su
Amonyak	Civa, klor, iyot, brom, kalsiyum
Amonyum nitrat	Toz halindeki metaller, yanıcı sıvılar, kükürt, kloratlar, tüm asitler, nitritler
Anilin	Hidrojen peroksit, nitrik asit
Asetik asit	Kromik asit, nitrik asit, hidroksil içeren bileşikler, etilen glikol, perklorik asit, peroksitler, permanganatlar
Asetilen	Flor, klor, brom, bakır, civa, gümüş
Aseton	Derişik nitrik asit, derişik sülfürik asit
Bakır	Asetilen, hidrojen peroksit
Brom	Amonyak, asetilen, bütan ve diğer petrol gazları, turpentin
Civa	Asetilen, amonyak
Flor	Bütün maddeler
Gümüş	Asetilen, okzalik asit, tartarik asit, amonyak, karbondioksit
Hidroflorik asit	Amonyak
Hidrojen peroksit	Bakır, krom, demir, metal ve metal tuzları, yanıcı sıvılar,
Anilin, nitrometan	Anilin, nitrometan
Hidrojen sülfür	Nitrik asit, oksidan maddeler
Hidrokarbonlar	Flor, klor, brom, kromik asit, sodyum peroksit (benzen, eter)
Hidrosiyanik asit	Nitrik asit, alkaliler
İyot	Asetilen, amonyak
Kalsiyum oksit	Su
Klor	Amonyak, asetilen, bütan ve diğer petrol gazları, turpentin
Kloratlar	Amonyak, toz halindeki metaller
Kromik asit	Asetik asit, gliserin, bazı alkoller, yanıcı sıvılar, turpentin
Kükürtlü hidrojen	Nitrik asit, oksidan gazlar
Nitrik asit	Asetik asit, anilin, kromik asit, hidrosiyanik asit, hidrojen sülfür, yanıcı sıvılar ve gazlar
Oksijen	Yağlar, gres, hidrojen, yanıcı sıvılar, yanıcı katılar ve yanıcı
Okzalik asit	Gümüş, civa
Perklorik asit	Asetik anhidrit, alkoller, karbon tetraklorür, karbon dioksit
Potasyum permanganat	Gliserin, etilen glikol, benzaldehit, sülfürik asit
Sodyum nitrat	Amonyum nitrat, diğer amonyum tuzları
Sülfürik asit	Kloratlar, perkloratlar, permanganatlar
Yanıcı sıvılar	Amonyum nitrat, kromik asit, hidrojen peroksit, nitrik asit, halojenler



Kaynaklar:

1. Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvar El Kitabı, 255 s., 2013.

BÖLÜM 4. DENEYLER

4.1 Gazlarda Kütle Transferi ve Difüzyon Katsayısı Hesaplanması

4.1.1.Giriş

Fiziksel ve kimyasal proseslerde kullanılan maddelerin özellikleri büyük önem taşır. Proses mühendisliğinde çoğunlukla akışkanların taşınması ve dağıtılması işlemleri yoğun olarak çalışılır. Bu nedenle proses tasarımlarında ve kimya mühendisliği uygulamalarında kullanılan akışkanların özelliklerinin bilinmesi gerekir. Akışkanlar için en önemli özelliklerden birisi de difüzyon katsayısıdır. Akışkanlar mekaniği ve kütle transferi olaylarında difüzyon katsayılarının, bilinmesi tasarımların yapılmasında kolaylık sağlar. Bu deneyde bir gazın durgun başka bir gaz içerisinde difüzyonu incelenecektir. Bu amaçla aşağıda kısaca verilen bilgilere gereksinim vardır. Difüzyon olayı, durgun bir akışkan içinde konsantrasyon farkı sayesinde kütle transferinin oluşması ile ifade edilebilir. Su dolu bir bardağa mürekkep damlatıldığında, mürekkebin mavi renginin yavaş yavaş tüm suya dağıldığı ve sonunda homojen bir karışım elde edildiği bilinen bir gerçektir. Buna benzer bir olayı gazlar için de gözlemlemek mümkündür. Bu tarz örneklerle gözlemlenen difüzyon, kinetik teoriye göre moleküllerin termal enerjileri nedeniyle yaptıkları hareketin bir sonucudur.

Kütle transferi yüksek konsantrasyon bölgeden düşük konsantrasyonlu bölgeye doğru olur. Konsantrasyon kütleli veya molar birimlerle de ifade edilebilir. Kütleli akı birim zamanda birim alandan geçen kütle miktarını $\left(\frac{kg}{m^2s}\right)$ ve molar akı da birim zamanda birim alandan geçen mol miktarını $\left(\frac{mol}{m^2s}\right)$ ifade eder. Kütle transferinde bir maddenin difüzyonla olan transfer akısının o maddenin konsantrasyon gradyanı ile orantılı olduğu ve bu orantı katsayısı ise difüzyon katsayısı olarak ifade edilebilir. Bu Fick'in 1. Difüzyon Yasası ile açıklanır. İki bileşenli sistemler için A'nın B içindeki difüzyon katsayısı D_{AB} olarak gösterilirse, A bileşeni için Fick'in 1. Yasası şu şekilde ifade edilir:

$$J_A = -CD_{AB} \left(\frac{dx_A}{dy} \right) \quad (4.1.1)$$

Burada j_A ; A bileşeninin y yönünde dik açıyla birim alanda ki difüzyon akısı; c konsantrasyon ve $\frac{dx_A}{dy}$ ise y yönünde mol kesri gradyanıdır. j_A için $\left(\frac{mol}{cm^2}\right)$; c için $\left(\frac{mol}{cm^3}\right)$, t için saniye birimleri kullanılırsa, difüzyon katsayısının $\left(\frac{cm^2}{s}\right)$ biriminde olması gerektiği bulunur. Eşitlikteki “-” işareti kütle transferinin azalan konsantrasyon yönünde olduğunu gösterir.

“i” bileşenli bir karışım için j_i ve N_i arasındaki ilişki aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$\left(\begin{array}{c} \text{"i" bileşenin sabit} \\ \text{referans sistemine} \\ \text{göre molar akısı} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{yığın akış içindeki} \\ \text{"i" bileşenin akısı} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{"i" bileşenin} \\ \text{molar ortalama} \\ \text{hıza göre} \\ \text{difüzyon akısı} \end{array} \right)$$

$$N_i = x_i \sum_{j=1}^n N_j + j_i^*$$

Bu sonuçtan yararlanarak A bileşeninin sabit referans sistemine göre akısı, molar birimler kullanılarak, düzenlenebilir. [1]

$$N_A = (N_A + N_B)X_A - cD_{AB} \frac{dx_A}{dy} \quad (4.1.2)$$

4.1.1. Genel bilgiler

Gazlar devamlı hareket halinde oldukları için, bulundukları ortama yayılmak isterler, hareketli parçacıklar için (sıvı ve gaz) kinetik enerjilerinin bir sonucu olarak sürekli yer değiştirme eğiliminde olup, yüksek konsantrasyonlu bölgelerden düşük konsantrasyonlu bölgelere doğru gitmeye karşı doğal bir eğilim içerisindedirler. Uçucu özellikteki bir molekülün hava içinde bir bölgeden diğer bir tarafa hareket etmesi molekülün bu ortamdaki difüzyonundan kaynaklanmaktadır. Bu duruma örnek olarak; odanın bir köşesinde dökülen kolonyanın kokusunun odanın diğer köşesinde fark edilmesi verilebilir. Burada kolonya buharları havanın içinde bir bölgeden diğer bir bölgeye hareket ederek yayılmıştır. Aynı veya farklı koşullarda tüm gazlar birbirleri içerisinde yayılarak homojen karışımlar oluşturur. Basınç farkı olan ortamlarda ise, gazlar yüksek basınçlı bir bölümden, düşük basınçlı bir bölüme yayılma eğilimi gösterirler.

Bir gazın yüksek basınçlı bir yerden düşük basınçlı bir yere gözenekli bir çeperden geçerek yayılmasına ‘**difüzyon**’ denir. Difüzyon gazlarda hızlı bir şekilde gerçekleşir, sıvılarda ise daha yavaş olur. Difüzyon katılarda da meydana gelebilir; bu atomlara birbirlerinin etrafında hareket edip yer değiştirme imkânını sağlayan kristal kafesindeki bozulmalardan dolayı olur. Bunun oranı o denli küçüktür ki sıkı temas halinde dahi, iki katı cisim arasında, yıllar sonra bile görünür bir karışmaya tanık olunmaz. Difüzyon oranı, konsantrasyon gradientinin bir fonksiyonudur ve bu iki konsantrasyon alanı arasında konsantrasyon farkı ne kadar büyük olursa, yüksek konsantrasyonlu alandan düşük konsantrasyonlu alana yayılımda o derecede artar [1].

Gazların birbiri içerisinde karışmasını, gaz moleküllerinin sürekli ve gelişigüzel hareket etmelerinden dolayı birbirleri ile ve kabın çeperlerine çarpmalarıyla açıklayabiliriz. Bu çarpışmalar sırasında;

1. Moleküller arası kinetik enerji aktarımı olur.
2. Ancak sistemin toplam kinetik enerjisi değişmez.
3. Sistemde farklı gazlar olsa bile aynı sıcaklıkta bütün gaz moleküllerinin ortalama kinetik enerjileri birbirine eşittir.

Kinetik teoride varsayımlarda gazlar sürekli hareket halindedirler. Hareketleri sonucu gaz molekülleri bulundukları kabın çeperleri ile ve birbirleri ile çarpışır. Çarpışmaları sonucu gaz molekülleri kinetik enerjilerini birbirine aktarır. Moleküller arası enerji alışverişi gerçekleşir ancak moleküllerin toplam kinetik enerjisi değişmez. Hareket halindeki taneciklerin ortalama kinetik enerjisi sadece sıcaklığa bağlıdır. Bu durumda eşit sıcaklıktaki ideale yakın bütün gazların moleküllerinin ortalama kinetik enerjisi birbirine eşit olur. Bu olguyu inceleme konusu yapan 19. yüzyıl İskoç kimyacılarından **Thomas Graham**, özellikle hafif (düşük yoğunluklu) gazların, aynı sıcaklıkta daha ağır (daha yoğun) gazlara kıyasla daha hızlı difüzlendiklerini tespit etmiştir. Çalışmalarının sonunda Graham aynı sıcaklıktaki farklı hızlarla difüzlenen gazların difüzlenme hızlarının, bu gazların yoğunlukları veya molekül ağırlıklarının karekökü ile ters orantılı olduğunu gözlemlemiştir. Molekül ağırlığı küçük olan gazların yayılma hızı molekül ağırlığı büyük olan gazların yayılma hızından daha büyüktür. Ayrıca moleküllerin hızları arasındaki oran yayılma süreleri ile ters orantılıdır. Difüzyon hızı düşük olan molekülün yayılma süresi uzun olacağından hız ve yayılma süresi eşitlikte ters orantılı olarak yer alırlar. [3]

$(E_k)_A$: A molekülünün ortalama kinetik enerjisi

$(E_k)_B$: B molekülünün ortalama kinetik enerjisi

M_A : A gazının molekül kütlesi

M_B : B gazının molekül kütlesi

V_A : A gazının yayılma hızı

V_B : B gazının yayılma hızı

d_A : A gazının yoğunluğu

d_B : B gazının yoğunluğu

t_A : A gazının yayılma süresi

t_B : B gazının yayılma süresi

$$(E_k)_A = (E_k)_B$$

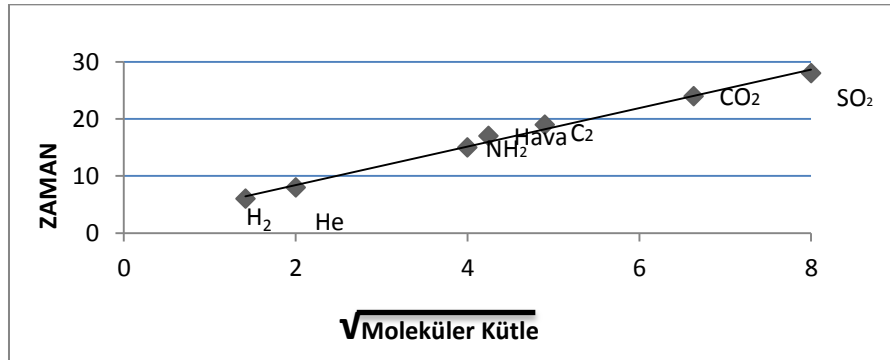
$$(E_k)_A = \frac{1}{2} M_A V_A^2 \quad (E_k)_B = \frac{1}{2} M_B V_B^2 \quad (4.1.3)$$

$$\frac{1}{2} M_B V_B^2 = \frac{1}{2} M_A V_A^2 \rightarrow \frac{M_A V_A^2}{2} = \frac{M_B V_B^2}{2} \quad (4.1.4)$$

$$\frac{M_A}{M_B} = \frac{V_B^2}{V_A^2} \rightarrow \frac{t_B}{t_A} = \frac{V_A}{V_B} = \frac{\sqrt{M_B}}{\sqrt{M_A}} = \frac{\sqrt{d_B}}{\sqrt{d_A}} \quad (4.1.5)$$

Yayılma (Difüzyon) Hızına Etki Eden Faktörler: Aynı sıcaklıkta bulunan gazların kinetik enerjileri eşit olacağından yayılma hızı molekül kütlesinden etkilenir. Molekül kütlesi büyük olan gazın öz kütlesi de büyük olacağından hızları öz kütlesiyle ters orantılıdır. Bir gazın sıcaklığı arttırıldığında kinetik enerjisi artar, dolayısıyla da yayılma hızı artar. Gazların yayılma hızlarının oranı, mutlak sıcaklıkları ile doğru, molekül ağırlıkları ile de ters orantılıdır. Buradan yola çıkarak İki farklı gazın, iki farklı sıcaklıktaki hızları için aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\frac{M_A V_A^2}{2T_A} = \frac{M_B V_B^2}{2T_B} \quad \frac{V_A}{V_B} = \frac{\sqrt{M_B T_A}}{\sqrt{M_A T_B}} \quad (4.1.6)$$



Şekil 4.1.1. Gazların Yayılma Hızı ile Molekül Kütleleri Arasındaki İlişki

Yukarıdaki şekilde 25 mL hacmindeki, aynı şartlardaki gazların bir vakum altında delikten çıkış süreleri ve molekül kütleleri arasındaki ilişki verilmiştir. Bu grafikten yola çıkarak molekül kütlesi küçük olan gazın daha hızlı hareket ettiği ya da difüze olduğu anlaşılabılır [2 – 4 - 5].

4.1.2. Amaçlar

Bu deneyin amacı; bilinen bir sıvının buharının hava içindeki difüzyon katsayısının tespit edilmesidir

4.1.3. Materyal ve Metot

4.1.3.1. Deney Gazlarda Difüzyon Katsayısının Belirlenmesi

Uçucu bir sıvının buharının hava içindeki difüzyon katsayısı Winklemann yöntemi adıyla bilinen deneysel düzenele hesaplanabilir. Bu metotta uçucu sıvı dik konumda kapiler bir tüp içine koyulur ve sabit sıcaklıkta tutulur. Kapiler tüpün üzerinden hava akımı geçirilir. Deney düzeneği iki ana kısımdan oluşur. Birincisi saydam akrilikten sabit sıcaklık su banyosunu, ikincisi ise hava pompasını ihtiva eder. Su banyosundaki su ısıtma elemanı ile ısıtılır ve aç/kapa sıcaklık kontrolörü ile çalışır. Su banyosunda sıcaklık 80 °C'nin üzerine çıkmamalıdır ve kontrolör ile sıcaklık 60 °C'den yüksek değerlere set edilmemelidir. Ayrıca bir termometre ile de sıcaklık kontrol edilebilir. Sistem içindeki su seviyesi yeterli olmadığında ısıtmayı durduracak bir kontrolöre sahiptir. Banyonun üzerine difüzyon deneyleri için kullanılacak kapiler tüp yerleştirilmiştir. Bir hortumla kapiler tüp hava pompası ile bağlantısı sağlanmıştır. Hava pompası açma/kapama düğmesiyle açılıp kapanabilir. Hoffman klip ile havanın tüp üzerinden akış hızı ayarlanır. Kapiler tüpteki sıvının yüksekliği hareket edebilen bir mikroskopla görülür.

4.1.3.2. Deneyin yapılışı

Kapiler tüp 35 mm derinliğe kadar şırınga veya damlalık vasıtasıyla içinde hava kabarcığı oluşmayacak şekilde aseton ile doldurulur.

Metal bağlantıda üst somun sökülür, lastik halkanın içine kapiler tüp dikkatlice yerleştirilir ve somun nazıkçe sıkıştırılır.

- “T” şeklindeki tüpün üst kısmından hava akışını sağlayan hortum bağlanır.
- Kapiler tüpteki sıvı seviyesi (menisküs) net bir şekilde görülene kadar mikroskobun yüksekliği ve/veya yakınlığı ayarlanır.
- Menisküs net bir şekilde görüldüğünde mikroskobun yerini sabitlenir ve hava pompasını çalıştırılır. Hoffman klipi ile hava akış hızı ayarlanır, çok hafif bir akış yeterlidir.
- Kapiler tüpteki sıvı seviyesi kaydedilir.

- Su banyosu açılır ve sıcaklık 40 °C'ye set edilir. Sabit sıcaklığa gelene kadar beklenir.
- 60 °C dakika sonra su banyosu kapatılarak kapiler tüp içinde aseton seviyesi kaydedilir.
Su banyosunun kapatılmasının nedeni oluşabilecek hava kabarcıklarının doğru okuma yapılmasını engelleyebilecek olmasıdır.
- Su banyosu tekrar açılarak 60 °C dakikada bir seviye okumaları tekrarlanır.
- Veri tablosuna okunan değerler kaydedilir.

4.1.3.3. Hesaplamalar

Gazların difüzyon katsayısı Winklemann yöntemiyle belirlenebilir. Kütle transfer hızı şu şekilde verildiğinde;

$$N_A = D \left(\frac{C_A}{L} \right) \left(\frac{C_T}{C_{BM}} \right) \quad (4.1.7)$$

D : Difüzyon katsayısı katsayısı $\left(\frac{m^2}{s} \right)$

C_A : Ara yüzeyde doymuş konsantrasyon $\left(\frac{kmol}{m^3} \right)$

L : Kütle transferinin gerçekleştiği mesafe (mm)

C_{BM} : Buharın moleküler konsantrasyonunun logaritmik ortalaması $\left(\frac{kmol}{m^3} \right)$

C_T : Toplam molar konsantrasyon: C_A + C_B $\left(\frac{kmol}{m^3} \right)$

Sıvının buharlaştığı düşünülürse:

$$N_A = \left(\frac{pL}{M} \right) \frac{dL}{dt} \quad (4.1.8)$$

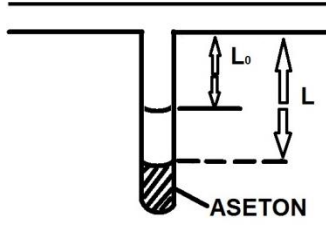
Burada pL sıvının yoğunluğu, M sıvının mol kütlesi, t ise zamandır (saniye). 4.1.7 ve 4.1.8 no'lu eşitlikler birleştirilirse,

$$D \left(\frac{C_A}{L} \right) \left(\frac{C_T}{C_{BM}} \right) = \left(\frac{pL}{M} \right) \left(\frac{dL}{dt} \right) \quad (4.1.9)$$

elde edilir. Eşitlik 4.1.9'da integral çözülür ve t=0 olduğunda L=L₀ olduğu sınır koşulu yerine koyulursa, eşitlik 4.1.10'a ulaşılır.

$$(L^2 - L_0^2) = \left(\frac{2MD}{pL} \right) \left(\frac{C_A C_T}{C_{BM}} \right) t \quad (4.1.10)$$

L_0 ve L değerlerinin doğrudan okunmadığı ancak $L-L_0$ değerinin aşağıdaki şekilde de görüldüğü gibi mikroskobun skalasından okunabildiği unutulmamalıdır.



Şekil 4.1.2 Kapiler tüp içinde sıvı seviyesi

Bu nedenle son eşitlik daha kullanışlı hale getirilebilir.

$$(L - L_0)(L - L_0 + 2L_0) = \left(\frac{2MD}{pL}\right) \left(\frac{C_A C_T}{C_{BM}}\right) t \quad (4.1.11)$$

Veya 4.1.12 nolu eşitlik şeklinde de yazılabilir.

$$\frac{t}{L - L_0} = \left(\frac{pL}{2MD}\right) \left(\frac{C_{BM}}{C_A C_T}\right) (L - L_0) + \left(\frac{pL C_{BM}}{MDC_A C_T}\right) L_0 \quad (4.1.12)$$

bu eşitlik $y = ax + b$ şeklinde düşünülebilir, ve bu durumda $\left(\frac{t}{L-L_0}\right)$ 'a karşı $(L - L_0)$ grafiği çizildiğinde y eksenini belli bir noktadan kesen eğimi “S” olan bir doğru elde edilir.

$$S = \frac{(pL C_{BM})}{(2M D C_A C_T)} \quad D = \frac{(pL C_{BM})}{S (2M C_A C_T)}$$

Burada;

$$C_T = \left(\frac{1}{1 \text{ mol gaz hacmi}} \frac{T_{mutlak}}{T \propto}\right) \quad 1 \text{ mol gaz hacmi} = 22,14 \frac{m^3}{kmol}$$

$$C_{B1} = C_T \quad C_{BM} = \frac{(C_{B1} - C_{B2})}{\ln\left(\frac{C_{B1}}{C_{B2}}\right)}$$

$$C_{B2} = \left(\frac{P_a - P_v}{P_a}\right) C_T \quad C_A = \left(\frac{P_v}{P_a}\right) C_T$$

Bu eşitlikler yardımıyla $\left(\frac{t}{L-L_0}\right)$ 'a karşı $(L - L_0)$ grafiği çizilerek doğrunun eğimi bulunabilir ve difüzyon katsayısı hesaplanır.

Asetonun buhar basıncının sıcaklıkla değiştiği unutulmamalıdır. 313 K'de 40 °C'de asetonun buhar basıncı $P_V = 56 \frac{kN}{m^2}$ 'dir. Eğer deneyler farklı bir sıcaklıkta yapılırsa, yeni sıcaklık için uygun buhar basıncı literatürden bulunmalıdır. Asetonun yoğunluğu $\rho_L = 790 \frac{kg}{m^3}$, mol kütlesi ise $58,08 = \frac{kg}{mol}$ 'dür [2].

Aşağıdaki çizelgede asetonun hava içinde difüzyonu için kullanılacak veri tablosu görülmektedir.

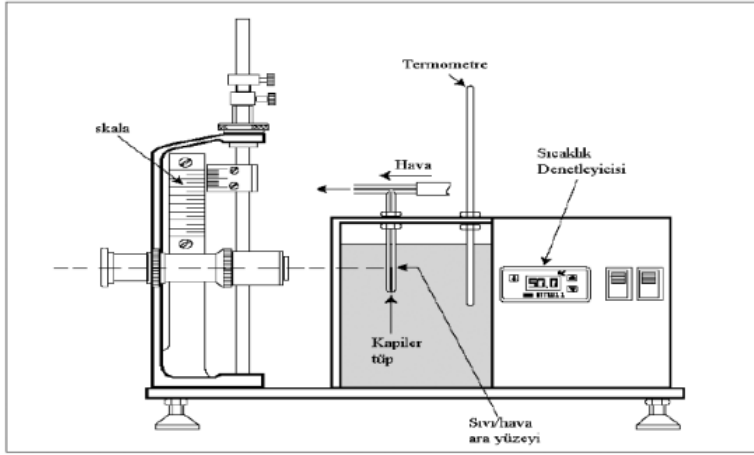
Çizelge 4.1.1 Asetonun hava içinde difüzyonu deney verileri

Zaman (ks)	Sıvı seviyesi (L-L ₀) (mm)	$\frac{t}{(L - L_0)} \left(\frac{ks}{mm} \right)$

4.1.4. Deney Sistemi



Şekil 4.1.2 Deney düzeneği



Şekil 4.1.3 Deney düzeneği şeması

4.1.5. Hazırlık Soruları

1. Asetonun hava içindeki difüzyon katsayısını çeşitli kaynaklardan bularak deneysel yöntemlerle elde ettiğiniz değerlerle karşılaştırınız.
2. Gazların difüzyon katsayısının hesaplanmasında kullanılan empirik korelasyonlar yardımıyla asetonun hava içindeki difüzyon katsayısını hesaplayarak deneysel yöntemlerle elde ettiğiniz değerlerle karşılaştırınız.
3. Gaz fazında durgun B içinde A'nın difüzyonu için kabuk denklikleri kurarak A bileşenin akısını ve konsantrasyon profilini veren eşitlikler geliştiriniz.

4.1.6. Kaynaklar

- [1] <http://mf.omu.edu.tr/kimya/wp-content/uploads/sites/9/2015/01/GAZ-VE-SIVI-D%C4%B0F%C3%9CZYON-DENEY%C4%B0.pdf>.
- [2] http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/genel_kimya_lab/dokumanlar/Genel_Kimya_Lab_I_As_istan_Foyu.pdf.
- [3] Uysal, B.Z., Kütle Transferi Esasları ve Uygulamaları, Gazi Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 211, Ankara (1996).
- [4] <http://kimyaygs.blogspot.com.tr/2013/03/graham-difuzyon-kanunu.html> Son Erişim: 05/10/2015

4.2 Sıvılarda Kütle Transferi ve Difüzyon Katsayısı Hesaplanması

Kimyasal işletmelerde, ham maddeyi veya ürünü mümkün olduğunca saf bir şekilde elde edebilmek için, ayırma prosesleri diye adlandırılan bir çok işlemin kullanılması gerekmektedir [1]. Fiziksel ve kimyasal süreçlerde kullanılan maddelerin özellikleri büyük önem taşır. Proses mühendisliğinde genellikle akışkanların taşınması ve dağıtılması işlemleri ağırlıklı olarak çalışılır. Bu nedenle proses tasarımlarında ve kimya mühendisliği uygulamalarında kullanılan akışkanların özelliklerinin bilinmesi gerekir. Akışkanlar için en önemli özelliklerden biri difüzyon katsayısıdır. Akışkanlar mekaniği ve kütle transferi işlemlerinde difüzyon katsayısı katsayılarının bilinmesi tasarımlarında kolaylık sağlar [2].

4.2.1. Genel bilgiler

Durgun bir akışkan içinde konsantrasyon farkı ile kütle transferinin olması difüzyon olayı ile açıklanabilir. Suyla dolu bir bardağa mürekkep damlatıldığında, mürekkebin mavi renginin yavaş yavaş tüm suya dağıldığı ve sonunda üniform bir karışım elde edildiği bilinen bir gerçektir. Benzer bir davranışı gazlar için de gözlemlemek mümkündür. Bu tip örneklerle gözlemlenen difüzyon, kinetik teoriye göre moleküllerin termal enerjileri nedeniyle yaptıkları hareketin bir sonucudur.

Kütle transferi yüksek konsantrasyon noktasından düşük konsantrasyon noktasına doğru olur. Konsantrasyon kütleli veya molar birimlerle ifade edilebilir. Kütleli akı birim zamanda birim alandan geçen kütle miktarını ($\text{kg/m}^2\text{s}$) ve molar akı da birim zamanda birim alandan geçen mol miktarını ($\text{mol/m}^2\text{s}$) denir [2].

Kütle transferinde bir maddenin difüzyonla olan transfer akısının o maddenin konsantrasyon gradyanı ile orantılı olduğu ve bu orantı katsayısı ise difüzyon katsayısı olarak ifade edilebilir. Bu Fick'in 1. Difüzyon Yasası ile açıklanır. İki bileşenli sistemler için A'nın B içindeki difüzyon katsayısı D_{AB} olarak gösterilirse, A bileşeni için Fick'in 1. Yasası şu şekilde ifade edilir:

$$J_A = -cD_{AB} \frac{dx_A}{dy} \quad (4.2.1)$$

Burada J_A A bileşeninin y yönünde dik açıyla birim alanda sahip olduğu difüzyon akısı; c konsantrasyon ve dx_A/dy ise y yönünde mol kesri gradyanıdır. J_A için $\text{mol/cm}^2\text{s}$; C için mol/cm^3 , t için saniye birimleri kullanılırsa, difüzyon katsayısının $\text{cm}^2/\text{saniye}$ biriminde

olması gerektiği görülür. Eşitlikteki “-” işareti kütle transferinin azalan konsantrasyon yönünde olduğunu gösterir.

4.2.2. Amaçlar

Bir tuzlu su çözeltisinin, konsantrasyonu ile iletkenliği arasındaki oranın bulunması, bir sıvı çözücü (distile su) içerisinde çözünen maddenin difüzyonunun incelenmesi ve konsantrasyonun difüzyon üzerine etkisinin araştırılması.

4.3.3. Materyal ve metot

Bu çalışmada deney üç aşamadan oluşmaktadır.

I. Aşamada tuz konsantrasyonu ile iletkenlik arasındaki oranı veren bir grafik çizilecektir. Bu grafikten elde edilen oran deneyin diğer aşamalarında kullanılacaktır. Bu uygulama için farklı konsantrasyonlarda NaCl çözeltileri hazırlanır ve iletkenlik hücresine farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler konularak iletkenlik ölçerden okunan iletkenlik değerleri not edilir.

Çizelge 4.2.1 I. Aşama için veri tablosu

Molarite (M)	İletkenlik

II. Aşamada hücre 2M NaCl çözeltisi (117g/L) ile doldurulur. Hücre tamamen doldurulduktan sonra filtre kağıdı kullanarak hücre dışına taşan çözelti temizlenir. Hücre yerine yerleştirilir. Hücrenin yerleştirildiği ölçülü hazne distile su ile doldurulur (yaklaşık 1.5-2 litre). Distile su seviyesi difüzyon hücresinin 5mm üzerine çıkmak zorundadır. Bu işlemten sonra manyetik karıştırıcı, yüksek hızda olmayacak şekilde açılır. İletkenlik ölçer kullanılarak belirli aralıklarla (örneğin 30 saniyede bir) ölçüm alınır.

Çözelti konsantrasyonu iletkenlik ölçerden okunan değer kullanılarak aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\frac{dk}{dt} = \frac{D_{AB} N \pi D^2 M C_M}{4Vx}$$

dk/dt : İletkenlik hızının zamanla değişimi

D_{AB} : Difüzyon katsayısı

M : Tuz çözeltisinin molaritesi

N : Kapiler sayısı (317)

D : Kapilerin çapı (1 mm)

x : Kapiler uzunluğu (5 mm)

V : Distile suyun hacmi

C_M : İletkenlik değişimi

Böylelikle iletkenliğin zamanla değişimi bulunarak, grafiğin eğiminden difüzyon katsayısı elde edilebilir.

Çizelge 4.2.2 II. Aşama için veri tablosu

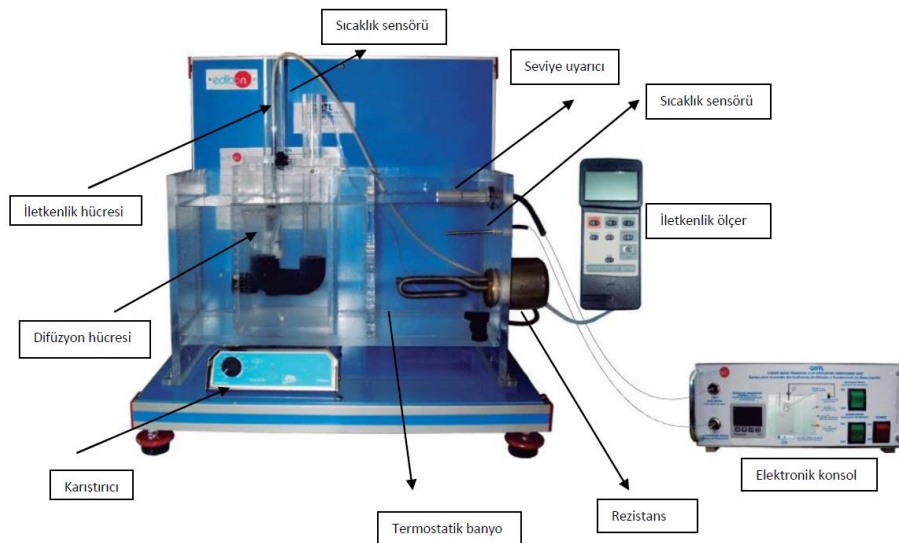
Süre(s)	İletkenlik

III. aşamada difüzyon üzerine konsantrasyon etkisinin incelenmesi için farklı konsantrasyonlarda tuzlu su çözeltileri kullanılır. 1M, 1.5M ve 2M tuzlu su çözeltileri için bir önceki deney tekrarlanır.

Zamana karşı konsantrasyon profili grafikleri çizilerek karşılaştırma yapılır.

4.2.4. Deney Sistemi

Çalışmada Edibon ‘QDTL’ ünitesi kullanılır. Deney düzeneği Şekil 4.2.1’de verilmiştir.



Şekil 4.2.1 Deney düzeneği

4.2.5. Hazırlık Soruları

1. Sıvıların ve gazların difüzyonunda sıcaklığın etkisini açıklayınız.
2. Sıvılarda çözelti konsantrasyonunun difüzyon hızına etkisini anlatınız.
3. Fick Yasası'ndan yararlanarak iki bileşenli sistemler için $D_{AB} = D_{BA}$ olduğunu ispatlayınız.
4. Fick Yasası'nı yazarak terimleri açıklayınız.

4.2.6. Kaynaklar

- [1] Uysal B. Z., 'Kütle transferi esasları ve uygulamaları', Ankara,2003
[2] 'Gaz Difüzyon Katsayısının Belirlenmesi ve Sıvılarda Difüzyon', Deney Föyü.

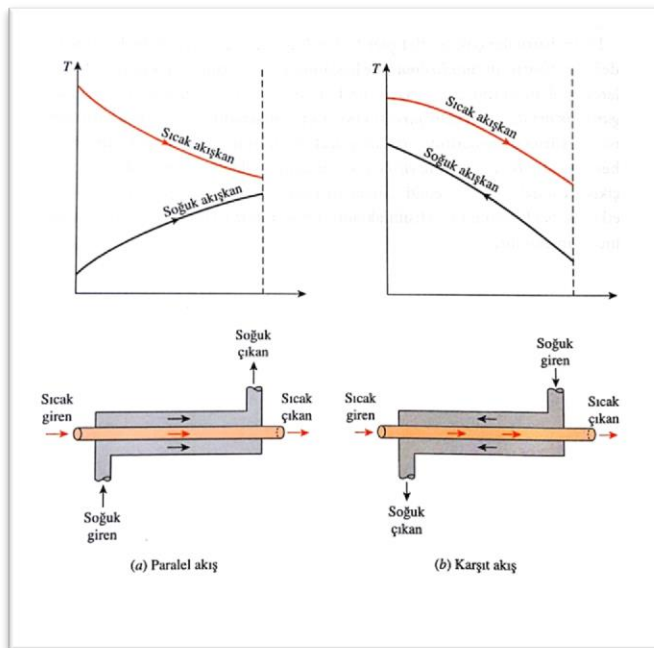
4.3 Isı Değişimi Deneyi

4.3.1. Genel bilgiler

4.3.1.1. Isı değiştirici tipleri

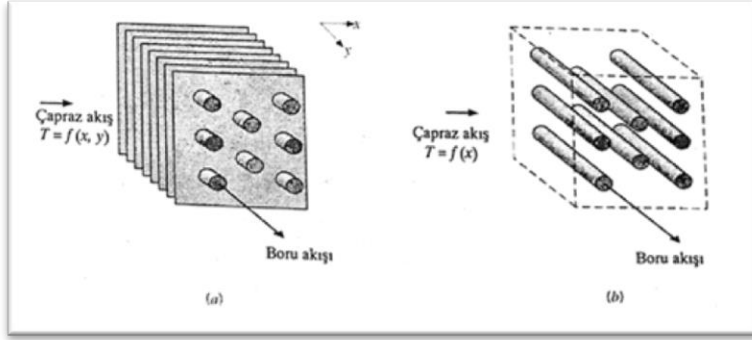
Birbirinden katı bir cidar ile ayrılan ve farklı sıcaklıklarda olan iki akışkan arasındaki ısı geçişini gerçekleştirmek için kullanılan cihaz ısı değiştirici olarak adlandırılır [1]. Isı değiştiriciler termik santrallerde, kimyasal proseslerde, akışkanları ısıtma ve soğutma amacıyla kullanılırlar. Ayrıca günlük yaşamımızda, otomobillerde radyatör ve klima sistemlerinde, elektronik cihazların soğutulmasında, kalorifer sistemlerinde vb. birçok yerde kullanım alanı bulurlar [2].

Isı değiştiriciler genellikle akış düzenlemelerine ve tasarımlarına göre sınıflandırılırlar. En basit ısı değiştirici tipi iç içe eş eksenli iki borudan meydana gelir ve **çift borulu ısı değiştirici** olarak adlandırılır. Çift borulu ısı değiştiricilerde bir akışkan küçük çaplı iç kısımdaki borudan akarken diğer akışkan iki boru arasındaki halka aralıktan akar. Çift borulu ısı değiştiricide paralel ve ters akışlı olmak üzere iki tip akış düzeni vardır. **Paralel akışlı** düzenlemede, sıcak ve soğuk akışkan, ısı değiştiricisinin aynı ucundan girerler, aynı doğrultuda akarlar ve ısı değiştiricisinin diğer ucundan ısı değiştiricisini terk ederler. **Karşıt akışlı** düzenlemede ise sıcak ve soğuk akışkanlar ısı değiştiriciye ters taraflardan girerler, ters doğrultuda akarlar ve birbirlerine göre ters taraflardan ısı değiştiriciyi terk ederler. [1,3]



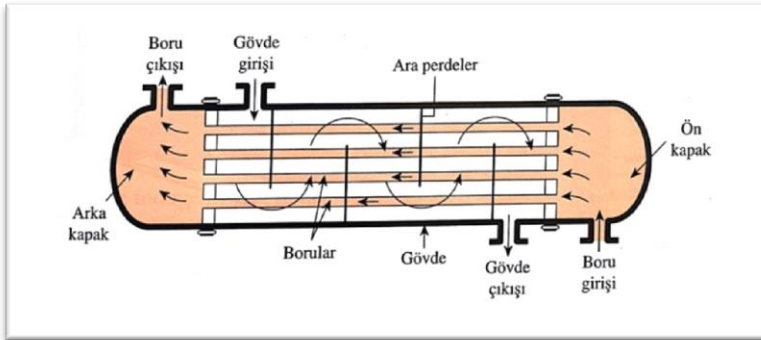
Şekil 4.3.1 Çift borulu bir ısı değiştiricide farklı akış rejimleri ve ilgili sıcaklık profilleri

Birim hacimde ısı geçiş yüzey alanının artmasını sağlamak için tasarlanmış özel diğeri bir tip ısı değıştirici ise **kompakt ısı değıştirici** olarak adlandırılır. Bu tip genellikle ısı taşınım katsayısının küçük ve en az bir akışkanın gaz olduğu durumlarda kullanılır. Bu tip ısı değıştiricilerde akışkanlar çapraz (birbirlerine dik) olarak akabilir. [1,3]



Şekil 4.3.2 apraz akışlı ısı değıştiricilerde farklı akış şekilleri

Gövde-borulu ısı değıştirici kimyasal proseslerde en sık kullanılan ısı değıştirici tipidir. Gövde-borulu ısı değıştiriciler, gövde eksenine paralel olarak yerleştirilmiş çok sayıda boru içerirler. Bir akışkan boruların içinden, diğeri boruların dışında gövde boyunca akarken ısı transferi meydana gelir [3]. Çapraz akış ve türbölans oluşturarak, gövde tarafındaki akışkanda ısı taşınım katsayısını artırmak için, gövde tarafına çoğu zaman şaşırtma levhaları konulur.



Şekil 4.3.3 Gövde-borulu ısı değıştirici şematik gösterimi

4.3.1.2. Isı Değıştirici Analizi İçin Temel Eşitlikler

Termodinamiğin birinci kanunu gereği sıcak akışkandan olan ısı transfer hızının soğuk akışkana olan ısı transfer hızına eşit olması gerekir. Bu durumda sıcak akışkan tarafından verilen ısı ve soğuk akışkan tarafından alınan ısı aşağıdaki bağıntılar ile ifade edilir. [1]

$$\dot{Q} = \dot{m}_c c_{p,c} (T_{c,çıkış} - T_{c,giriş}) = \dot{m}_h c_{p,h} (T_{h,giriş} - T_{h,çıkış}) \quad (4.3.1)$$

Bu bağıntılarda h ve c indisleri sırasıyla sıcak ve soğuk akışkanları belirtir. Burada;

$\dot{m}_c, \dot{m}_h$ = Soğuk ve sıcak akışkanın kütleli debisi

$c_{p,c}, c_{p,h}$ = Soğuk ve sıcak akışkanın özgül ısıları

$T_{c,çıkış}, T_{h,çıkış}$ = Soğuk ve sıcak akışkanın çıkış sıcaklıkları

$T_{c,giriş}, T_{h,giriş}$ = Soğuk ve sıcak akışkanın giriş sıcaklıkları

Bazen bir ortamda ısı transferinin Newton'un soğuma kanununa benzetilerek aşağıdaki gibi yazılması uygun olur.

$$\dot{Q} = UA_s \Delta T_{lm} \quad (4.3.2)$$

Burada;

U = İki akışkan arasındaki toplam ısı transfer katsayısı

A_s = Etkin ısı transfer alanı

ΔT_{lm} = Logaritmik ortalama sıcaklık farkı

Kabuller;

1. Toplam ısı transfer katsayısı sabittir.
2. Sıcak ve soğuk akışkanın özgül ısıları sabittir (belirli bir sıcaklık aralığı için).
3. Ortam ile ısı alışverişi yok denecek kadar azdır.
4. Kararlı akış şartları vardır.
5. Kinetik ve potansiyel enerji değişimleri ihmal edilir.
6. Tüm ısı transferi yalnızca iki sıvı arasında gerçekleşmektedir.

Isı değiştiricideki sıcak ve soğuk akışkanlar paralel akışlı ya da karşıt akışlı olduğunda **logaritmik ortalama sıcaklık farkı** aşağıdaki şekilde yazılarak kullanılabilir. [1]

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln(\Delta T_1 / \Delta T_2)} \quad (4.3.3)$$

Paralel akışlı ısı değiştiricilerde;

$$\Delta T_1 = T_{h,giriş} - T_{c,giriş} \quad (4.3.4)$$

$$\Delta T_2 = T_{h,çıkış} - T_{c,çıkış} \quad (4.3.5)$$

Karşıt akışlı ısı değiştiricilerde;

$$\Delta T_1 = T_{h,giriş} - T_{c,çıkış} \quad (4.3.6)$$

$$\Delta T_2 = T_{h,çıkış} - T_{c,giriş} \quad (4.3.7)$$

4.3.1.3. Isı Transfer Etkinliği

Isı transfer etkinliği verilen ısı değiştiricideki gerçek ısı transfer hızının, bu ısı değiştirici sonsuz bir yüzeye sahip olduğunda elde edilebilecek maksimum ısı transfer hızına oranı olarak tanımlanır. [3]

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}}{Q_{maks}} = \frac{\text{Gerçek ısı transfer hızı}}{\text{Olabilecek maksimum ısı transfer hızı}} \quad (4.3.8)$$

Soğuk ve sıcak akışkan için ısı dengesinde $m_c c_{p,c} = C_c$ ve $m_h c_{p,h} = C_h$ soğuk ve sıcak akışkanların ısı kapasite hızlarıdır. Bu durumda enerji dengesi:

$$\dot{Q} = C_c (T_{c,çıkış} - T_{c,giriş}) = C_h (T_{h,giriş} - T_{h,çıkış}) \quad (4.3.9)$$

Olarak yazılabilir. Isı değiştiricide maksimum sıcaklık farkı sıcak ve soğuk akışkanların giriş sıcaklıkları arasındaki farktır. Isı kapasitesi hızı daha küçük olan akışkan daha büyük bir sıcaklık değişimine ve dolayısıyla ısı transferinin durduğu noktadaki maksimum sıcaklığa ilk önce erişecektir. Bu sebeple ısı değiştiricideki maksimum ısı transfer hızı aşağıdaki gibi olur. [3]

$$\Delta T_{maks} = T_{h,giriş} - T_{c,giriş} \quad (4.3.10)$$

$$Q_{maks} = C_{min} (T_{h,giriş} - T_{c,giriş}) \quad (4.3.11)$$

C_{min} değeri C_h ve C_c değerlerinin küçük olanıdır.

$$\text{Eğer } C_c = C_{min} \text{ ise } \varepsilon = \frac{\dot{Q}}{Q_{maks}} = \frac{C_c (T_{c,çıkış} - T_{c,giren})}{C_c (T_{h,giren} - T_{c,giren})} = \frac{T_{c,çıkış} - T_{c,giren}}{T_{h,giren} - T_{c,giren}} \quad (4.3.12)$$

$$\text{Eğer } C_h = C_{min} \text{ ise } \eta_h = \frac{\dot{Q}}{Q_{maks}} = \frac{C_h (T_{h,giren} - T_{h,çıkış})}{C_h (T_{h,giren} - T_{c,giren})} = \frac{T_{h,giren} - T_{h,çıkış}}{T_{h,giren} - T_{c,giren}} \quad (4.3.13)$$

4.3.2. Amaçlar

DeneySEL çalışmanın amacı, ısı değiştiricide paralel ve karşıt akış konumlarında, değişik hacimsel akış hızlarında sıcak ve soğuk akışkanların giriş ve çıkış sıcaklıklarının belirlenmesi, sıcaklık değerleri kullanılarak toplam ısı transfer katsayısının bulunması, paralel ve karşıt

akışlar için ısı transfer etkinliğinin hesaplanarak deney koşullarında hangi akış türünün daha verimli olduğunun incelenmesidir.

4.3.3. Materyal ve metot

- Depolama tankını temiz su ile doldurunuz ve kapağını kapatınız.
- Şebeke girişini laboratuvardaki su musluklarından birine hortum yardımıyla bağlayınız.
- Şebeke suyu çıkışını laboratuvardaki uygun bir boşaltma kanalına veya lavaboya bir hortum yardımıyla iletiniz.
- Deneyler paralel ve karşıt akış konumlarında yapılacaktır. Bunun için ilk olarak ölçme ve yön kontrol modülü ile gövde-borulu ısı değiştirici arasındaki bağlantı hortumlarını kullanarak ısı değiştiriciyi paralel akış veya karşıt akış konumuna getiriniz.
- Sistemin fişini prize takınız ve ana şalteri açarak sisteme enerji veriniz.
- Rezistansın anahtarını açarak sıcaklık kontrolörünü istenilen sıcaklığa ayarlayınız.
- Sıcaklık kontrolörü istenilen sıcaklığa geldikten sonra musluğu açarak soğuk su girişini başlatınız ve soğuk su için istenilen hacimsel akış hızını ayarlayınız.
- Pompa hız ayarı için olan düğmeyi açık konuma getiriniz ve sıcak suyun hacimsel akış hızını istenilen değere ayarlayınız.
- Sıcak ve soğuk akışkanların giriş ve çıkış sıcaklıkları dengeye geldiğinde sıcaklık değerlerini kaydediniz.

Deney 1: Akış tipini ayarlayıp sıcaklık kontrolörünü 55°C'ye getirdikten sonra aşağıda belirtilen hacimsel akış hızlarında $T_{c,giriş}$, $T_{c,çıkış}$, $T_{h,giriş}$ ve $T_{h,çıkış}$ sıcaklıklarını kaydediniz. Verileri toplamadan önce sistemin kararlı hale gelmesini bekleyiniz.

Çizelge 4.3.1 Deney 1 için veri çizelgesi

	$F_{sıcak}$ (L/dk)	$F_{soğuk}$ (L/dk)	$T_{c,giriş}$	$T_{c,çıkış}$	$T_{h,giriş}$	$T_{h,çıkış}$
Paralel akış	2	1				
	2	2				
	1	2				
Karşıt akış	2	1				
	2	2				
	1	2				

İstenilen sonuçlar

1. Sıcak su tarafından verilen ısı (Q_h , kJ/s)
2. Soğuk su tarafından alınan ısı (Q_c , kJ/s)

3. Kaybolan ısı gücü (W)
4. Verim (%)
5. ΔT_{lm} (°C)
6. U (W/m².°C)
7. Isı değıştirici borusunda sıcak ve soğuk su profillerini aynı şekil üzerinde grafiksel olarak gösteriniz.
8. Paralel akışta elde edilen sonuçlar ile karşıt akışta elde edilen sonuçları karşılaştırınız.

Deney 2: Akış tipini ayarladıktan sonra $F_{sıcak}=2$ L/dk ve $F_{soğuk}=2$ L/dk sabit akışkan hızlarında sıcaklık kontrolörü için aşağıda verilen değerleri kullanarak deneyleri tekrar ediniz.

Çizelge 4.3.2 Deney 2 için veri çizelgesi

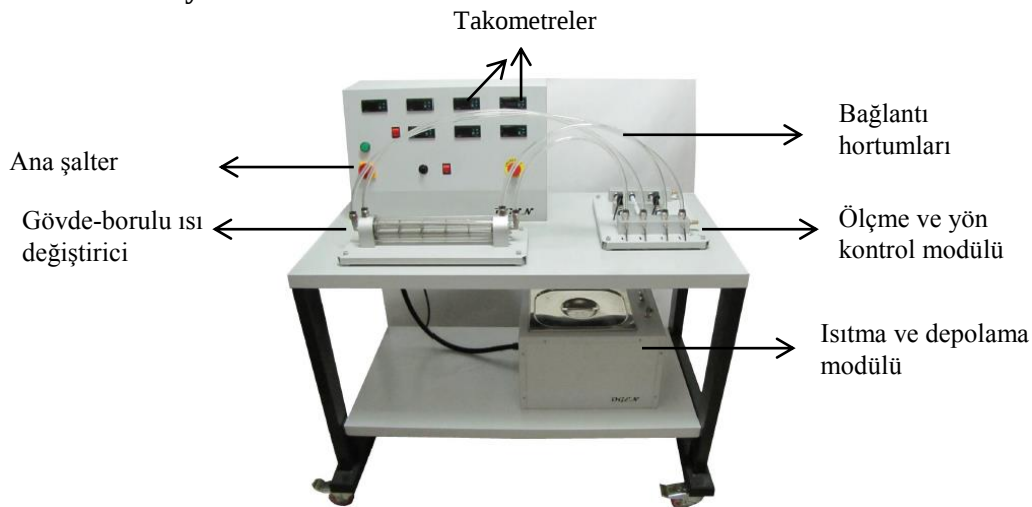
	$T_{sıcak}$	$T_{c,giriş}$	$T_{c,çıkış}$	$T_{h,giriş}$	$T_{h,çıkış}$
Paralel akış	60				
	65				
Zıt akış	60				
	65				

İstenilen sonuçlar

1. Soğuk ortam için ısı transfer etkinliği (%)
2. Sıcak ortam için ısı transfer etkinliği (%)

Sizce ısı değıştirici hangi sıcaklık ayarında çalıştırılmalı ve neden?

4.3.4. Deney Sistemi



Şekil 4.3.4 Isı değışimi deney düzeneği

Ek bilgiler

- Kabuk içinde enine olarak yerleştirilmiş 4 adet bölme (baffle) vardır.
- Isı değiştirici uzunluğu her bir tüp için 300 mm'dir.
- Ünite 5 adet iç boru bulunmaktadır.
- İç boru, 8 mm iç çapında, 12 mm dış çapındadır.
- Kabuk iç çapı 50 mm, dış çapı 60 mm'dir.

4.3.5. Hazırlık Soruları

1. Newton'un soğuma yasası nedir, açıklayınız?
2. İletim, taşınım ve ışıyım ile transfer mekanizmalarını açıklayınız.
3. Nusselt sayısını tanımlayınız, fiziksel anlamını belirtiniz.
4. Isı değiştirici nedir? Kaç tiptir?
5. Endüstride ısı değiştirici hangi alanlarda kullanılmakta ve en çok hangi tip ısı değiştiricisi tercih edilmektedir?
6. Bir ısı değiştiricisinde toplam ısı transfer katsayısı nelere bağımlı olarak değişir?
7. Paralel ve karşıt akışı tanımlayınız.
8. Çapraz akışlı bir ısı değiştirici hangi açıdan karşıt akışlı bir ısı değiştiriciden ayrılmaktadır?
9. Gövde borulu bir ısı değiştiricide ara perdelerin rolü nedir? Ara perdelerin varlığı ısı transferini ve pompalama gücünü nasıl etkilemektedir?
10. Ekonomizer nedir?
11. Isıtma fırını (örneğin buhar kazanı) ile ısı değiştirici arasındaki fark nedir?
12. Boiler nedir? Açıklayınız.
13. Sıcak yağ 1 gövde 8 boru geçişli bir ısı değiştiricide soğutulmaktadır. Borular ince duvarlıdır ve iç çapı 1.4 cm olan bakırdan yapılmıştır. Isı değiştiricideki her geçiş borusunun uzunluğu 5 m'dir. Su borulardan 12 kg/dak debiyle ve yağ gövdeden 18 kg/dak debiyle akmaktadır. Su ve yağ sırasıyla 20°C ve 150°C sıcaklıkta girmekte ve sırasıyla 70°C ve 90°C'de çıkmaktadır.
 - a) Isı değiştiricideki ısı transfer hızını
 - b) Etkin ısı transfer alanını
 - c) Logaritmik ortalama sıcaklık farkını
 - d) Toplam ısı transfer katsayısını
 - e) Olabilecek maksimum ısı transfer hızını

f) Isı transfer etkinliğini, ϵ , hesaplayınız.

14. Karşıt akışlı çift borulu bir ısı değiştirici, debisi 1.2 kg/s olan suyu 20°C'den 80°C'ye kadar ısıtacaktır. Isıtma, kütle debisi 2 kg/s olan 160°C'deki jeotermal su ile yapılmaktadır. 1.5 cm çaplı iç boru ince duvarlıdır. Eğer ısı değiştiricinin toplam ısı transfer katsayısı 640 W/m².K ise, beklenen ısıtmayı gerçekleştirmek için gerekli ısı değiştirici uzunluğunu bulunuz.

4.3.6. Kaynaklar

- [1] F. P. Incropera, Isı ve Kütle Geçişinin Temelleri, Literatür Yayıncılık, İstanbul, (2003).
- [2] W.L. McCabe, J.C. Smith, P. Harriott, Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw Hill, New York, (2005).
- [3] Y. A. Çengel, Isı ve Kütle Transferi, Güven Bilimsel, İzmir, (2012).

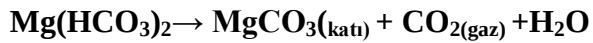
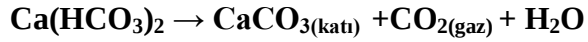
4.4 İyon Değişirici Yöntemi ile Su Sertliği Tayini

4.4.1. Genel bilgiler

Suyun sertliği ve yumuşaklığı suyun içerdiği mineral içeriğiyle ilişkili kavramlardır. Suyun doğal döngüsü sırasında kalsit, kireç vb minerallerle teması sonucunda kalsiyum magnezyum gibi iyonlar suya geçerler. Gerek ev kullanımı gerekse de endüstriyel kullanımda sert su birçok soruna yol açar. Sertlik, kalsiyum ve magnezyum gibi suda çözünmüş haldeki +2 ve +3 değerlikli iyonların kalsiyum karbonat cinsinden toplam konsantrasyonları olarak ifade edilir. Bununla beraber gösterilebilecek miktarlarda bulunan sertlik verici diğer iyonları da kapsayabilir. [1 - 2]

Kalsiyum ve magnezyum bikarbonatları geçici sertliği (veya karbonat sertliğini) yine bu elementlerin klorür, nitrat, sülfat, fosfat ve silikatları ise kalıcı sertliği (veya karbonat olmayan sertliği) verir. Her iki sertliğe birden sertlik bütünü denir. [3]

Kalıcı sertlik kalsiyum ve magnezyum sülfat ve klorürden ileri geldiği için kaynatılmakla giderilemez. Geçici sertlik ise bikarbonatlardan ileri geldiğinden, suların kaynatılması ile giderilir. Bikarbonat içeren sular kaynatıldığı zaman şu reaksiyonlar oluşur ve sertlik giderilmiş olur:



Oluşan karbonatlar katı halde çökerler. [4]

Çeşitli sertlik birimleri vardır. Bunlardan en çok kullanılanları şunlardır;

Fransız Sertlik Derecesi (FS): Litrede 10 mg kalsiyum karbonat içeren suyun sertliğidir.

İngiliz Sertlik Derecesi (İS): 1 galon (0,7 litre) suda 10 mg kalsiyum karbonat içeren suyun sertliğidir.

Alman Sertlik Derecesi (AS): Litrede 10 mg kalsiyum oksit (CaO) kapsayan suyun sertliğidir.

Amerikan Sertlik Derecesi: Bir galonda (3,785L) bir grain (0,0648 gr) kalsiyum karbonat içeren suyun sertliğidir.

Rus Sertlik Derecesi (RS): Litrede 1mg kalsiyum içeren suyun sertliğidir. (0.001g Ca/L)

Bu ölçüler arasındaki ilişki şöyledir [3, 4, 5]:

$$1 \text{ FS} \equiv 10 \text{ RS} \equiv 0,56 \text{ AS} \equiv 0,7 \text{ IS} \equiv 10 \text{ ppm CaCO}_3$$

İyon değiştirme, iyonların çözültiden katı bir yüzeye ya da katı bir yüzeyden çözeltiye aktarıldığı edildiği fiziksel ve kimyasal bir işlemdir. Bu işlem, çözelti içerisindeki iyonların katı bir yüzeyde elektrostatik güçlerle tutulan benzer yüklü iyonlarla değiştirilmesi esasına dayanır. Katyonlar (pozitif yüklü iyonlar) katyonlarla, anyonlar (negatif yüklü iyonlar) anyonlarla yer değiştirirler. İyon değiştirici olarak sentetik iyon değiştirme reçineleri ve doğal iyon değiştirme reçineleri (zeolitler, toprak humusu vb) kullanılmaktadır. İyon değiştiricilerin yüzey üzerindeki tutunma istekleri kimyasal yapılarına göre değişiklik gösterebilir. İyon değiştiricinin boyutu, yüzey alanı ve kapasitesi iyon değişiminde verimi etkileyen faktörlerdendir. İyon değişimi geri dönüşümü olan bir prosestir ve reçineler rejenere edilebilir. [3, 4, 5]

İyon değiştirme işleminin yaygın olarak kullanıldığı alanlar sertlik giderimi ve endüstriyel kullanım için demineralize (iyon içermeyen) su teminidir. Ayrıca, endüstriyel atık su arıtımında organik karbon, fenol, pestisit, klorlu bileşikler ve renk giderimi için de iyon değiştirme işlemi kullanılabilir. Bunların dışında, nükleer endüstride ve kimyasal analizlerde kromatografik metotlarda iyon değiştirmeden faydalanılmaktadır. [3, 4, 5]

İyon değiştiriciler fonksiyonel gruplarına dörde ayrılırlar;

- Kuvvetli asidik, (Sülfonik asit grupları, sodyum polistiren sülfonat)
- Kuvvetli bazik, (Trimetilamonyum grupları)
- Zayıf asidik, (Karboksilik asit grupları)
- Zayıf bazik, (amino grupları ve polietilen amin)

Su yumuşatmada en fazla kullanılan iyon değişim materyali sülfonat–sitrat tabanlı çözeltiye sodyum iyonu veren reçinelerdir. Bu reçinelerin, kalsiyum ve magnezyum iyonlarına karşı güçlü bir benzerliği vardır. Kalsiyum ve magnezyumun uzaklaştırılmasından sonra sudaki demir iyonları da bu reçinelerle uzaklaştırılabilir. [3, 4, 5]

Yumuşatma işlemi, suyun yeterli sertliğe erişene kadar reçineyle karıştırılmasıyla gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte, suyu reçine boncuklarından oluşmuş bir kolondan aşağıya doğru sürekli geçirmek daha kullanışlıdır. Değişim tepkimesi, yatağın üst kısımlarındayken gerçekleşir ve neredeyse tamamlanır. Su yatağın alt kısımlara ulaştığında iyon değişimi neredeyse hiç olmaz. [3, 4, 5]

Reçinenin iyon değişim kapasitesi sınırlıdır. Reçine yapısındaki sodyum iyonlarını suya verip sudaki kalsiyum ve magnezyum iyonlarını bünyesine alarak iyon değişimi işlemini gerçekleştirir. Reçinenin yapısındaki sodyum iyonu çok azaldığında veya kalmadığında iyon değişimi işlemi çok azalacak veya duracaktır. Bu durumda kolondan çıkan suyun sertliği belirgin bir şekilde daha yüksek olur. Sistem sürekli çalıştırılırsa su sertliğinin gitgide arttığı sonunda ise kolona giren suyun sertliği ile çıkan suyun sertliğinin aynı olduğu gözlemlenebilir. [3, 4, 5]

Özellikli yitiren reçine NaCl veya NaOH ile rejenere edilir ve tekrar kullanılır hale getirilir. Rejenerasyon işlemi yukarıda yapılan işlemin tam tersidir. Suyun içerisindeki sodyum iyonları reçineye, reçinenin yapısındaki kalsiyum ve magnezyum iyonları suya geçer. [3, 4, 5]

4.4.2. Amaçlar

İyon değişimi yöntemiyle su sertliğinin azaltılması ve su sertliğinin tayin edilmesidir.

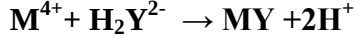
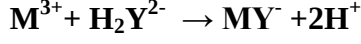
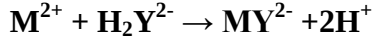
4.4.3. Materyal ve metot

Deneyde kullanılacak malzemeler şunlardır:

- Beher
- Erlen
- Cam kolon
- Büret ayağı ve tutacağı
- Büret
- 0,01M EDTA Çözeltisi
- Tampon tableti
- 0,01M Titripleks III çözeltisi

Titripleks III kısaca EDTA denilen etilen diamin tetraasetik asitin di sodyum tuzudur. EDTA suda çözünmez, fakat Titripleks III 0,1M a kadar suda çözünebilir. Titripleks III çözeltisi ile

yapılan titrasyonlarda iki değerklikli ve sertliğe sebep olan bileşiklerden gelen iyonlar (Ca^{2+} Mg^{2+}) ile sudaki daha yüksek değerklikli katyonlar Titripleks III ile kompleks oluşturlar



Su sertliği analizlerinde 1mL Titripleks III çözeltisi 10ppm CaCO_3 'e (toplam sertlik) veya 1 Fransız Sertliği'ne eşdeğer olacak şekilde 0.01M'a ayarlanır. [3, 4, 5]

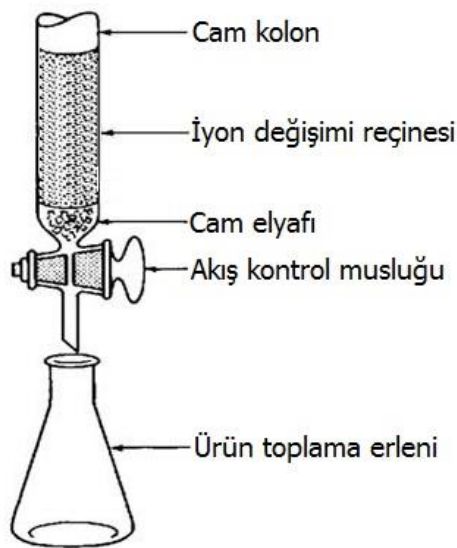
Sertliği bilinmeyen bir su numunesinin sertlik tayini şöyle yapılır:

100mL analiz numunesi alınır, içine 1 adet tampon tableti atılarak tamamen çözündürülür. Renk kırmızıdan maviye dönene kadar 0.01M Titripleks III ile titre edilir. Her bir 1mL'lik sarfiyat 1 Fransız Sertliği'ne veya 10ppm CaCO_3 'e eşdeğerdir. [3, 4, 5]

Sertliği belirlenen su numunesi iyon değişimi kolonundan geçirilerek yukarıda verilen titrasyon yöntemiyle tekrar sertliği ölçülür. [3, 4, 5]

4.4.4. Deney sistemi

Deney sistemi büret ayağına sabitlenmiş bir cam kolondur. Cam kolon büret ayağına bağlanarak sabitlenir, Kolonun dip kısmına pamuk veya cam elyafı yerleştirilir ve kolonun içine önceden rejenere edilmiş iyon değişimi reçinesi eklenir.



Şekil 4.4.1 İyon değişimi deneyi düzeneği.

Belirli bir debi ile kolona üstten su beslenir. Alttan ise yumuşatılmış su bir cam erlen içine alınır. Belirli zaman aralıklarıyla (5 veya 10 dakika) karıştırılmış yumuşak sudan örnekler alınarak toplam sertlik analizi yapılır.

1. Başlangıçta denemede kullandığınız suyun ve daha sonra aldığınız su örneklerinin toplam sertlik değerlerini mg CaCO_3 cinsinden ve Fransız sertliği cinsinden hesaplayınız.
2. Zamana karşı mg CaCO_3 değerlerini grafik ederek mg CaCO_3 değerlerinin zamana göre değişimini gösteriniz.
3. Elde ettiğiniz grafiği yorumlayınız. Elde ettiğiniz suyun sertliğinin yarıya düşmesi için ne yapmalısınız?

4.4.5. Hazırlık Soruları

1. Su sertliği nedir, suyun içerisindeki hangi maddeler hangi tür sertliğe sebep olurlar.
2. Su sertliği günlük hayatta ve endüstride ne gibi sorunlara yol açar 3 örnek vererek açıklayınız.
3. Su sertliğinin giderilme yöntemlerinden üçünü örnek vererek açıklayınız.
4. Su sertliğinin ölçüm yöntemlerinden ikisini örnek vererek açıklayınız.
5. Su sertliğini ifade eden birimlerden beşini örnek vererek açıklayınız.
6. İyon değişimi nedir? Kullanım alanlarından ikisini örnek vererek açıklayınız.
7. Anyonik ve katyonik iyon değişimi arasında ne fark vardır birer örnekle açıklayınız.
8. Kompleksometrik titrasyon nedir?
9. Bir suyun sertlik yapıcı iyon içerip içermediğini nasıl anlarsınız?
10. Geçici sertlik nasıl giderilir? Reaksiyonları ile gösteriniz.

4.4.6. Kaynaklar

- [1] Gündüz, T., “Çevre Kimyası”, Gazi Kitabevi, Türkiye, 2000.
- [2] Samsunlu, A., “Çevre Mühendisliği Kimyası”, Birsan Yayınevi, Türkiye, 2013.
- [3] Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, “Kalsiyum magnezyum ve Sertlik Tayini” Çevre Kimyası Lab. Deney Föyü.
- [4] Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, “Sularda Sertlik Tayini” Çevre Kimyası Lab. Deney Föyü.
- [5] Erciyes Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, “Kalsiyum magnezyum ve Sertlik Tayini” Çevre Kimyası Lab. Deney Föyü.

4.5 Cevher Hazırlama, Boyut Analizi ve Kömürde Kısa Analizler

4.5.1. Genel bilgiler

4.5.1.1. Cevher hazırlama, boyut analizi

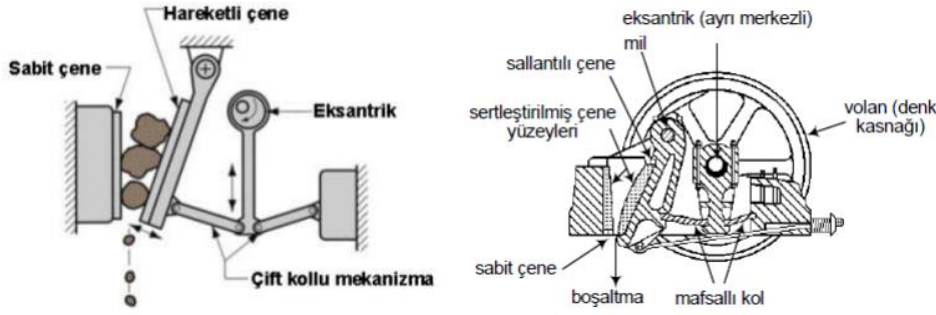
İçerdiği minerallerden bir veya birkaçı ekonomik değer taşıyan kayaca “**cevher**” denir. Bir cevherde bulunan mineralleri sanayii ihtiyaçlarına uygun hammadde haline getirmek ve ekonomik değeri bulunan ile bulunmayanı ayırmak için yapılan işlemlerin tümüne “**cevher hazırlama**” diğer bir deyişle “**cevher zenginleştirme**” denir. Cevher hazırlamanın teknolojik, ekonomik gibi nedenlerinden dolayı sanayii açısından büyük önemi vardır. Ekonomik değeri olan mineraller farklı maden işletme yöntemleriyle üretilerek yan kayaçları ile birlikte “**tüvenan**” (Dereden çıkarılmış, elenmemiş ve yıkanmamış, olduğu gibi kullanılan kum çakıl karışımı yapı malzemesi) malzeme olarak elde edilmektedirler. Tüketim amacına veya uygulanacak cevher zenginleştirme yöntemine bağlı olarak tüvenan cevherin tane boyutunun küçültülmesi gerekmektedir. Bu amaçla yapılan boyut küçültme işlemleri ufalama olarak adlandırılmaktadır. Ufalama; kırma, öğütme ve eleme işlemlerinin tümünü kapsamaktadır.

4.5.1.1.1. Kırma

Kırma işleminin yapıldığı cihazlara “**kırıcı**” denir. Kademeli olarak yapılan bu işlemde elde edilen cevherin boyutu 150 mm’nin altında ise iri kırma, (150-10) mm arasında orta kırma ve 10 mm’nin altında ise ince kırma olarak ifade edilmektedir. Kırma işlemi, ufalamanın ilk basamağını teşkil etmektedir. Ufalama işleminde amaç;

- Cevher içindeki mineralleri serbest haline getirmek
- Cevherden uygun boyutta malzeme hazırlamak
- Cevherin toplam yüzey alanını arttırmak
- Cevherden istenen boyuta uygun malzeme hazırlamak

Kırma işleminde; kırılacak malzeme boyutunun, kırılmış malzeme boyutuna oranı, boyut küçültme oranı olarak adlandırılmaktadır ve bu oran değişik tipteki kırıcılar için farklı değerlerde olmaktadır. Kırıcı çeşitleri; kullanım amaçları ve tane büyüklüklerine göre çeneli kırıcılar, primer darbeli kırıcılar, sekonder darbeli kırıcılar ve tersiyer darbeli kırıcılar şeklinde sınıflandırılabilir. [1-2]



Şekil 4.5.1 Çeneli Kırıcı ve çeneli kırıcıların kesit resmi

Çok kullanılan bir çene kırıcının şematik diyagramı görülmektedir. [1 – 2]

4.5.1.1.2. Öğütme

Küçük tane boyutlarında yapılan boyut küçültme işlemine **öğütme** denir. Kuru ve yaş olarak yapılabilen öğütme, kırma gibi bir boyut küçültme işlemi olup, boyut küçültme işlemlerinin son basamağıdır ve başarılı bir cevher zenginleştirme işleminin anahtarı durumundadır. Öğütme işlemi 25 mm’den küçük tane boyutlarına uygulanmaktadır. Öğütme işleminin yapıldığı cihazlara “**öğütücü**” veya “**değirmen**” adı verilir. Öğütme aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

- Kaba öğütme 5-0,5 mm arası,
- İnce öğütme 500-50 mikron arası
- Çok ince öğütme 50-5 mikron arası
- Koloidal Öğütme < 5 mikron. [2 - 4]

4.5.1.1.3. Eleme

Tanelerin belirli büyüklükteki delik veya açıklıklardan geçebilme veya geçememe özelliğine dayanarak yapılan bir boyuta göre sınıflandırma “**Eleme**” işlemidir. Elek analizi ya da elek çözümlemesi ise, farklı büyüklükteki tanelerden oluşan kırılmış ve/veya öğütülmüş malzemenin tane boyutu dağılımını saptamak için yapılmaktadır. Boyut dağılımı, bir numunede tanelerin boyutları ile miktarları arasındaki ilişkidir. Bir numunenin boyut analizinde, bu numunede hangi boyutta ne kadar miktar malzeme bulunduğunu gösterir. Malzemenin boyut analizinin incelenmesinin faydaları vardır. Bu faydaların birkaçı aşağıda verilmiştir.

1. Boyut küçültme işlemlerinin kontrolünü sağlamak
2. Bir cevherin çeşitli tane boyutlarında mineral serbestleşme derecelerini saptamak

3. Boyut küçültme cihazlarını, analiz sonuçlarına göre birbiriyle karşılaştırmak
4. Cevherlerin kırılgenlik ve ufalanabilirlik derecelerini saptamak
5. Bir malzemede, boyutlara göre tenör dağılımları hakkında fikir sahibi olmak
6. Kırılmış veya öğütölmüş malzemenin ortalama tane boyutunu bulmak
7. Belli bir malzemeye ait boyut dağılımı özelliğinden yararlanarak, bu malzemenin herhangi bir boyut küçöltme işleminden sonraki tane boyutu dağılımını tahmin etmek

Elek analizi diğör bir deyişle boyut analizi, tanelerin sınıflandırılması için kullanılan bir yöntemdir. Bu sınıflandırma işlemi tanelerin kontrollü elek açıklarından geçip geçmemesiyle yapılır. Bu elekler; birim uzunluktaki delik sayısı ile tanımlanır buna “**mesh**” denir ve 1 cm deki delik sayısı mesh sayısı olarak tanımlanmıştır. Analiz, malzemenin özelliklerine ve tane dağılımına göre kuru veya yaş olarak yapılabilir. Elek analizi, cevher hazırlamanın her adımında kullanılan bir yöntemdir.

Malzemelerin tane boyut dağılımlarını saptamaya yarayan çeşitli yöntemler ve teknikler vardır. Bunlar arasında en yaygın ve en kolay olarak kullanılanı, laboratuvar elekleriyle yapılan “**Elek Analiz Yöntemi**” dir. Bu yöntemde, elek analizi için yeteri miktara azaltılmış olan numune, elek açıklıkları birbirinden farklı olan bir dizi elek serisinden geçirilir. Eleme işlemine en büyük delik açıklıklı elekten başlanır ve gittikçe küçölen delik açıklıklı eleklerle devam edilir. En ince elekten geçen parçacıklar dizinin dibindeki bir tablada toplanırlar. Buna “**elek altı**” denir. Eleme işlemi sonunda elekler çıkarılıp, her bir eleğin üstünde kalan miktar tartılır ve o tane boyuna ait ağırlık yüzdesi toplam malzeme miktarına oranla hesaplanır. Elde edilen sonuçlar grafiksel olarak değerlendirilir. [3]

4.5.1.1.3.1. Eleme Yöntemleri

Laboratuvarda boyut dağılımını belirlemek amacıyla numune elek aralıkları birbirinden farklı olan bir seri standart elekten geçirilir. Eleme işlemine en büyük delik açıklıklı elekten başlanarak gittikçe daha küçük delik açıklıklı eleklerle devam edilir. Bu işlem otomatik veya elle yapılabildiğı gibi kuru veya yaş olarak da yapılabilir.

4.5.1.1.3.1.1. Elle Eleme:

0,038 mm’den daha iri tane boyutları için uygulanabilir. Bu tür elemelerde elekler teker teker kullanılır. Eleme işlemine en iri elekten başlanır.

4.5.1.1.3.1.2. Otomatik Eleme:

Genellikle (6mm - 0,038 mm) arasındaki tane boyutlarına uygulanır. Çoğunlukla altı elekten oluşan bir elek dizisi kullanılır ve eleme zinciri 5 ila 20 dakika tutularak otomatik eleme cihazına takılır.



Şekil 4.5.2 Otomatik eleme cihazı ve elekler [5]

4.5.1.1.3.1.3. Kuru Eleme:

Taneler arası topaklanma ve yapışmanın olmadığı cevherlerde uygulanır. Özellikle killi malzemelerde kuru eleme işleminin çok dikkatli bir şekilde uygulanması gerekir. Fraksiyonlara ait veriler kullanılarak elek analiz çizelgesi hazırlanır.

4.5.1.1.3.1.4. Yaş Eleme:

Genellikle kuru eleminin güç olduğu durumlarda, killi, yapışkan ve çok küçük boyutlu malzemelerin elenme işleminde kullanılır. Eleme işlemlerinde İngiliz Standartları (BS) ve Amerikan Standartlarına (ASTM) göre elekler kullanılabilir. [3]

Çizelge 4.5.2 Amerikan ve İngiliz standartlarına göre elek serileri

Amerikan Elekleri (ASTM) E11/39		İngiliz Elekleri (BS) BS410	
Elek No (Mesh)	Elek Çapı (mm)	Elek No (Mesh)	Elek Çapı
2''	50,80	2''	50,80
1.5''	38,10	1.5''	38,10
1''	25,40	1''	25,40
(3/4)''	19,05	(3/4)''	19,05
(3/8)''	9,53	(3/8)''	9,53

3	5,66	3	4,76
4	4,76	4	3,353
5	4,00	5	2,812
6	3,36	6	2,4112
7	2,83	7	2,057
8	2,38	8	1,676
10	2,00	10	1,405
12	1,68	12	1,204
14	1,41	14	1,003
16	1,19	16	0,853
18	1,00	18	0,699
20	0,84	20	0,599
25	0,71	25	0,500
30	0,59	30	0,422
35	0,50	35	0,353
40	0,42	40	0,295
45	0,35	45	0,251
50	0,297	50	0,211
60	0,250	60	0,178
70	0,210	70	0,152
80	0,177	80	0,124
100	0,149	100	0,104
120	0,125	120	0,089
140	0,105	140	0,076
170	0,088	170	0,066
200	0,074	200	0,053
230	0,062	230	0,045
270	0,053	270	
325	0,044	325	
400	0,037	400	

4.5.1.2. Kömürde kısa analizler

Oksidasyonla ısı ve ışık vererek önemli ölçüde enerji sağlayan maddeler **yakıt** olarak isimlendirilir. Yakıtlar enerji ihtiyacımızın yaklaşık olarak tamamına yakınını karşılamaktadırlar. Endüstride kullanılan yakıtları 3 ana başlıkta toplamak mümkündür.

4.5.1.2.1. Katı yakıtlar

a) Tabii Katı Yakıtlar: Antrasit, taş kömürü, linyit, ve odun.

b) Suni Katı Yakıtlar: Kok, semi kok, petrol koku ve odun kömürü.

4.5.1.2.2. Sıvı yakıtlar

- a) Tabii Sıvı Yakıtlar: Benzin, petrol, mazot, fuel oil.
- b) Suni Sıvı Yakıtlar: Petrol fraksiyonları ve artıkları, kömür katranı ve fonksiyonları, alkol.

4.5.1.2.3. Gaz yakıtlar

- a) Tabii Gazı Yakıtlar: Tabii gaz ve fraksiyonları, sıvılaştırılmış petrol gazları.
- b) Suni Gaz Yakıtlar: Kok fırın gazı, asetilen, su gazı, jeneratör gazı.[6 - 7].

Günümüzde giderek artan enerji ihtiyacı ve tüketimi, bazı enerji kaynaklarının ilerleyen zaman içerisinde tükenebileceği endişesini doğurmuştur. Özellikle doğal gaz ve petrol rezervlerinin gün geçtikçe azalması, kömürün önemini daha da artırmaktadır. Son yıllarda kömür üzerine yoğun çalışmalar yapılmakta ve bu araştırmaların önemli bir kısmı kömürün daha temiz ve verimli kullanımını amaçlamaktadır.

Kömür yanabilen sedimanter organik bir kaya olup, başlıca karbon, hidrojen ve oksijen gibi elementlerin bileşiminden meydana gelmiş, diğer kaya tabakalarının içinde damar halinde milyonlarca yıl bir süreç geçirip ısı, basınç ve mikrobiyolojik etkilerin sonucunda oluşumunu tamamlamıştır. Yer kabuğunun altında kalan bitkiler artan ısı ve basınca maruz kaldıklarında yapılarında fiziksel ve kimyasal değişimlere uğrayarak kömüre dönüşme meydana gelmiştir. Bu işlem milyonlarca yıl içinde gerçekleşerek kömürler organik olgunluklarına göre Linyit, Altbitümlü, Kömür, Bitümlü kömür ve Antrasit kömür diye çeşitli özelliklerde oluşum göstermiştir [8 - 9].

Kömür homojen olmayan, kompakt, çoğunlukla selülozik bitki parçalarından meydana gelen, tabakalaşma gösteren, içerisinde çoğunlukla C, az miktarda H - O - S ve N elementlerinin bulunduğu ama inorganik maddelerinde olabildiği, bataklıklarda oluşan, kahverengi ve siyah renk tonlarında olan, yanabilen, katı fosil organik kütlelerdir. Kömür yakıt hammaddesi oldukları gibi, değişik amaçlarda (kok yapımı, kimyasal madde üretimi gibi alanlarda) da kullanılırlar [6].

Uluslararası Standartlar Örgütü (ISO) tarafından da desteklenerek genel bir sınıflama yapılmıştır. Bu sınıflamada; kalorifik değer, uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, koklaşma ve kekleşme özellikleri temel alınarak, kömürler sert (taşkömürü) ve kahverengi (alt-bitümlü ve linyit) kömürler olarak iki ayrı sınıfa ayrılmıştır:

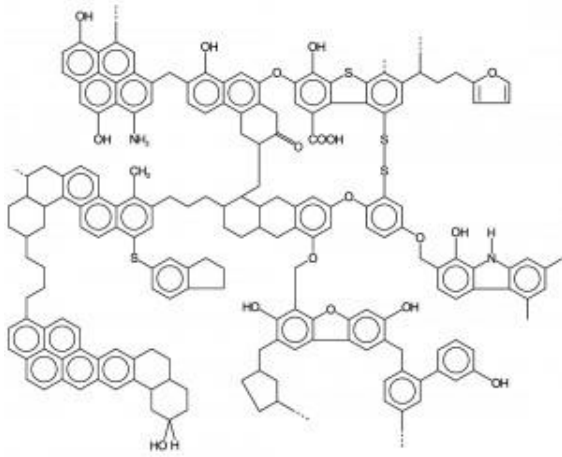
1. Sert Kömürler (Taşkömürü-Hard Coal): Nemli ve külsüz bazda 24 MJ/kg (5700 Kcal/kg) üzerinde kalorifik değere sahip olan kömürdür. Uçucu madde içeriği, kalorifik değer ve koklaşma özelliklerine göre alt sınıflara ayrılır.
2. Kahverengi Kömürler (Brown Coal): Nemli ve külsüz bazda 24 MJ/kg (5700 Kcal/kg) altında kalorifik değere sahip olan kömürdür. Toplam nem içeriği ve kalorifik değere göre alt sınıflara ayrılırlar. Kömür üretimi ve ticaretinde IEA/OECD tarafından bu iki kategori kullanılmaktadır. IEA/OECD kömür istatistiklerinde 1978 yılından itibaren kömür pazar analizleri ve tahminlerinde bu iki kategori alt sınıflara bölünmektedir.

Taş kömürü, Koklaşabilir Kömür: Yüksek fırınlarda kullanılabilir kalitede koklaşma özelliğine sahiptir, “Metalurjik kömür” olarak da adlandırılır.

Diğer bitümlü kömürler ve Antrasit: Koklaşabilir kömür olarak sınıflandırılmayan taşkömürüdür. Buhar kömürü (steam coal) olarak da adlandırılır. ilam, mikst ve düşük kalitede diğer ürünler de bu sınıfa dâhildir.

Kahverengi kömürler (Brown Coal): Yarı bitümlü kömür: 17-24 MJ/kg (4.165-5.700 Kcal/kg) arasında kalorifik değere haiz olan kömürdür. Linyit: 17 MJ/kg (4165 Kcal/kg) altında kalorifik değere haiz olan kömürdür. Uluslararası kömür sınıflamasında kabul edilen diğer bir sınıflama işlemi ise Kömür Rank Sınıflamasıdır (Kömürleşme Derecesi sınıflaması). Bu sınıflamada karbon içeriği temel değişkendir.

Kömürlerin Bünyesindeki Karbon (C) Oranı: C miktarı % 60 ise TURBA, C miktarı % 70 ise LİNYİT, C miktarı % 80 – 90 ise TAŞ KÖMÜRÜ, C miktarı % 94 ise ANTRASİT adını alır [10].



Şekil 4.8.1 Kömürün yapısı

4.5.2. Amaçlar

Bu çalışmada amaç, kömürün çeneli kırıcı ve öğütücü ile tanecik boyutunun küçültülmesi gerçekleştirilerek boyut analizi yardımıyla istenilen tanecik boyutuna ayarlanacak ve kömürde kısa analizler adı altında, toplam nem analizi, kül analizi, uçucu madde analizi kuru temelde % bileşim olarak bulunup, kömürün % sabit karbon miktarı hesaplanacaktır.

4.5.3. Materyal ve metot

Cevher hazırlama ve boyut analizi için: İstenilen numune alındıktan sonra ilk aşamada miktarın belirlenmesi için numunenin tartımı gerçekleştirilir. İkinci aşamada bir çeneli kırıcı ile numune kırıldıktan ve öğütüldükten sonra elde edilen ürünün elek analizi yapılır. Kırma işlemine geçilmeden önce kırıcının iyice temizlenilmesi gerekir. Çünkü makinede önceki numunelerden kalıntı bulunabilir ve bu da hatalara sebep olabilir. Makinenin temizlendiğinden emin olduktan sonra elde etmek istenilen ürün boyutu için kırıcının ayarları yapılır. Kırıcı çalıştırıldıktan sonra, çeneli kırıcı içerisine kırılmak istenilen maddeden azar miktarlarda belirli periyotlarla, belirli miktarda boşaltılarak işlem gerçekleştirilir. Bu süreçte numune bitene kadar devam edilir.

Kırma işlemi tamamlandıktan sonra öğütücüye numuneler eklenir ve uygun dönme hızında 1 dk süre ile öğütme işlemi gerçekleştirildikten sonra eleme işlemine geçilir. Bunun için çeşitli mesh sayılarına sahip elekler en üste en büyük delikli (en küçük mesh sayılı) elek gelecek şekilde yerleştirilir. Sonra elekler titreşim makinesine yerleştirilerek sıkıca üzeri kapatılır. Bu makinede elekler titreşim vasıtasıyla elenerek çeşitli boyutlara ayrılır. Bu boyutların miktarları hesaplamalarda kullanılmak üzere kaydedilir.

Kömür kısa analizleri için: Kömürün nem analizi ASTM D 3173 ile kömürün kül analizi ASTM D-3174 ile kömürün uçucu madde analizi ASTM D-3175-73 ile yapılarak % bileşim olarak bu sonuçlar kullanılıp kömürün % sabit karbon miktarı hesaplanacaktır. Kömürde toplam kükürt ise ASTM D-3177 nolu standart ile analiz edilecektir.

-Kaba nem tayini

İyice toz edilmiş kömürden 1-10 gram tartılır. 100-105 °C sıcaklıktaki etüvde 2-3 saat kurutulur. Desikatörde 15 dakika bekletilerek soğutulularak tartım alınır. Aradaki fark nem miktarıdır [11].

$$\%Nem = \frac{(a-b)}{(a)} \times 100$$

a: Nemli Kömür,

b: kurutulmuş kömür tartımı

-Kül tayini

Toz edilmiş kuru kömürden 2-3 gram tartılır(tartma işlemi, darası alınmış sırlı porselen kroze yapılacaktır). Soğuk olarak kül fırını 750-800 °C'ye ayarlanıp kroze fırına yerleştirilir. Yaklaşık 1,5 saat fırında yakma işlemi gerçekleştirilir. Kroze sonrasında desikatöre alınır ve 15 dakika soğutulduktan sonra tartılır [12].

$$\%Kül = \frac{(kül \text{ tartımı})}{(kömür \text{ tartımı})} \times 100$$

-Kömürde uçucu madde tayini

Kömür havasız ortamda ısıtılırsa, gaz çıkışı olmayan ve kok adı verilen bir madde elde edilir. Bu analiz için geliştirilmiş birçok metot vardır. Bu metotların bir tanesinde 25mm çaplı ve 35mm derinlikli bir porselen kroze sabit tartıma getirilerek içine yaklaşık 1 gram kömür konur. İnert bir atmosferde (örneğin N₂ atmosferi) 950 °C ye kadar ısıtılır. Bu sıcaklıkta 7-10 dk boyunca beklenir. Sonra krodedeki örnek desikatöre alınarak soğutulur ve ortam şartlarındaki değere ulaşıncaya kadar tartım yapılır [13].

$$\%Uçuculuk = \frac{(A-B)}{(A)} \times 100$$

A: Numunenin başlangıç ağırlığı (gram)

B: Numunenin son ağırlığı (gram)

Gerçek Uçucu Madde (%) = % Uçuculuk - % Nem

-Sabit karbon tayini

Sabit karbon tayini için yukarıdaki analiz sonuçlarından faydalanılır.

$$\% \text{ Sabit Karbon} = 100 - \% \text{ Kül} - \% \text{ Uçuculuk}$$

$$\% \text{ Sabit Karbon} = 100 - \% \text{ Kül} - \% \text{ Uçucu madde} - \% \text{ Nem}$$

-Toplam kükürt tayini

a) Bu analiz için genel olarak Eschka Metodu kullanılmaktadır. 1 g Kömür örneği Eschka karışımı (1 kısım Na_2CO_3 + 2 kısım MgO) ile karıştırılır. Porselenin dip kısmına bir miktar “Eschka” karışımı, üzerine “kömür + Eschka” ve bunun üzerine de yine bir miktar Eschka karışımı (dolu olan kısım %50-55 i geçmeyecek şekilde) konularak 25 °C lik bir kül fırınında 850 °C ($\pm$) 25 °C ye kadar ısıtılır. Aynı zamanda karışım bir platin tel yardımı ile karıştırılır. Mevcut sıcaklıkta 1,5-2 saat boyunca bekletilir. (Kroze içinde siyah noktaların kalmaması gerekir.) Fırından çıkarılan kroze örneği sıcak su ile bir behere alınıp (üzerine biraz derişik HCl yaklaşık 15 dk.) kaynatılarak çözeltiye bir miktar H_2O_2 katılır ve H_2O_2 fazlası tamamen buharlaşınca kadar ısıtılır. Varsa çöken maddeler süzülüp, süzüntüye amonyak ilave edilerek Fe, Al vs. çöktürülür. Karışım süzülür. Süzüntünün PH sı 3-4 olacak şekilde ayarlanır. Kaynayınca kadar ısıtılır. Sonra sıcak çözelti üzerine % 10 luk BaCl_2 çözeltisinden bir büretle damla damla (10-15 ml) ilave edilerek tüm SO_4 , BaSO_4 şeklinde çöktürülür. Yaklaşık 45-60 dk. boyunca kristallerin oluşumu tamamlanınca kadar sıcakta beklenir ve ardından mavi bant süzgeç kağıdından süzülen çökelek, kağıtla birlikte etüvde yaklaşık 110 °C de kurutma işlemine tabi tutulur. Sonra porselen kroze ile birlikte 20 dk. kül fırınında 600 °C ye kadar ısıtılır. Kâğıt tamamen yanınca kadar beklenir. Fırın sıcaklığı 850 °C ($\pm$) 25 °C e getirilerek bu sıcaklıkta 1- 1,5 saat beklenir. İyi yanmış olan kütle, desikatöre alınarak soğutulur ve kroze tartılır ve % S’ si hesaplanır [14].

$$\% \text{ Kükürt Miktarı} = \frac{(A-B)}{T} \times 13.74$$

Burada, A= Örnek ile bulunan Ba SO_4 tartımı

B= Şahit denemedeki Ba SO_4 tartımı

T= Örnek Tartımı

$$13.74 = \left(\frac{S}{\text{BaSO}_4} \right) \times 100 = \left(\frac{32}{233} \right) \times 100$$

-Alt ısı değeri (kalori değeri)

Kömür numunesinin kalorimetre bombasında tam yanması sonucu açığa çıkan üst ısı değerinden kömürün rutubeti ile kömürdeki hidrojenin yanması sonucu oluşan suyun kondenzasyon ısıları toplamının çıkarılması ile hesaplanan ısının ifadesidir [15].

4.5.4. Deney Sistemi

4.5.4.1. Çeneli Kırıcı



Şekil 4.5.1 Çeneli Kırıcı [5]

Çeneli Kırıcı numune boyut küçültme işlemlerinde daha küçük boyutlu ürün elde edebilmek için, kırmada kullanılan küçük ağız açıklıklı cihazdır. [5]

4.5.4.2 Öğütücü



Şekil 4.5.4.2 Öğütücü [5]

Kırma işlemine kıyasla daha küçük tane boylarında yapılan boyut küçültme işlemine öğütme denir. Öğütme, boyut küçültme işlemlerinin son aşamasıdır ve başarılı bir cevher zenginleştirme işleminin gerçekleştirilmesinde kilit rol oynamaktadır. Bu işlemi gerçekleştiren cihazlar öğütücülerdir. [4 – 5]

4.5.4.3. Standart Elek Seti



Şekil 4.5.4.3. Elek Seti

Elekler kırılmış, öğütölmüş veya doğal olarak taneli yapıda bulunan numunelerin tane boyut dağılımlarının belirlenmesinde kullanılan standart gözenek açıklıklarına sahip ekipmanlardır. [5]

4.5.4.4. Hassas Terazi



Şekil 4.5.4.4 Terazi [5]

Terazi fazla miktarlardaki numunelerin hassas olarak tartılmasında kullanılırlar. [5]

4.5.4.5. Numune Kurutma Etüvü



Şekil 4.5.4.5. Numune Kurutma Etüvü

Yaş kömür hazırlama işlemleri sonrasında kuru numune elde etmek için ve doğal nemli kömürlerin nem tayininde kullanılır.[16]

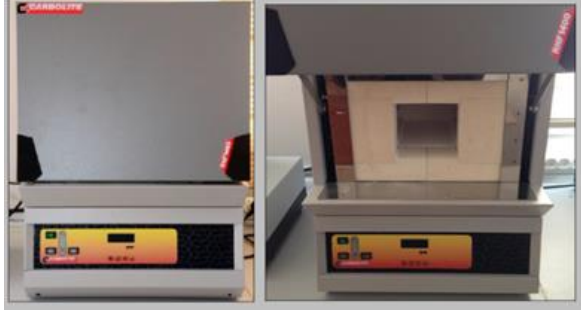
4.5.4.6. Desikatör



Şekil 4.5.4.6. Desikatör

Desikatörler, Etüvde kurutulmuş ve nem almaya yatkın kömür ve diğer malzemelerin tartım ve kimyasal analiz öncesinde nem almasını önlemek için kullanılır. [16]

4.5.4.7. Yüksek Sıcaklık Kül Fırını



Şekil 4.5.4.7. Kül Fırını

Kül fırınları, 1400 °C maksimum sıcaklığa ulaşabilen, kömürde kül ve uçucu madde analizleri ve diğer ısıtım işlemleri için kullanılır. [16]

4.5.5. Hazırlık Soruları

1. Cevher nedir? Kısaca açıklayınız.
2. Boyut analizi nedir? Kısaca açıklayınız.
3. Mesh nedir? Kısaca açıklayınız.
4. Öğütme nedir? Öğütmenin sınıflandırılmasını yapınız.
5. Ufalama işleminin amaçları nelerdir? Kısaca açıklayınız.
6. Tüvenan nedir? Kısaca açıklayınız.
7. Cevher zenginleştirme neye denir? Kısaca açıklayınız.
8. Kömüre uygulanan başlıca analizleri kısaca açıklayınız. Bu analizlerde belirlenmek istenen nedir kısaca açıklayınız.
9. Kömürün oluşum yaşına ve karbon içeriğine göre sınıflandırılması nasıl olur? Kısaca anlatınız.
10. Kok, kül, curüf, sabit karbon, uçucu madde nedir? Kısaca açıklayınız.
11. Kül ve curüf ile kül ve kok arasındaki farkı belirterek kısaca açıklayınız.
12. Kömürün kalorifik değeri nasıl ölçülür? kısaca açıklayınız. Alt ve Üst ısıtım değer terimlerini tanımlayınız.

4.5.6. Kaynaklar

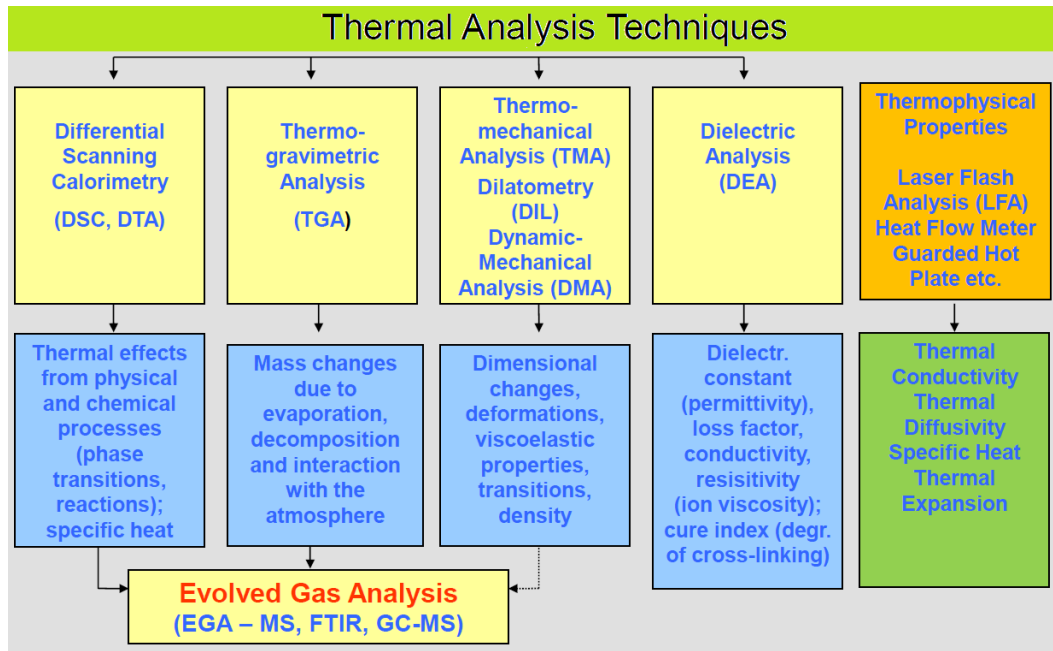
- [1] <http://cevherhazirlama.com/belgeler/kirma-eleme-devrelerinin-tasarimi.pdf> Son Erişim: 01/10/2015
- [2] http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/K%C4%B1r%C4%B1c%C4%B1%20Ve%20%C3%96%C4%9F%C3%BCt%C3%BCc%C3%BCler.pdf. Son Erişim: 01/10/2015
- [3] <http://cevherhazirlama.com/belgeler/TaneBoyuanalizYontemleri.pdf> Son Erişim: 01/10/2015
- [4] <https://www.inonu.edu.tr/uploads/old/4/310/tme.pdf> Son Erişim: 01/10/2015
- [5] Adana Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Cevher ve Kömür Hazırlama Laboratuvarı Cihaz Kataloğu.yada.
<http://maden.adanabtu.edu.tr/upload/menu/doc/3.pdf> Son Erişim: 01/10/2015
- [6] N. Berkowitz, An Introduction to Coal Technology, Academic Press, London, (1979).
- [7] Kural. O, Kömür Oluşumu Petrografisi ve Sınıflandırılması. Kömür Kitabı. Kurtiş Matbaası. İstanbul. 1991.
- [8] Adana BTÜ - Maden ve Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, Kömür VE Yakıt Analiz Laboratuvarı Cihaz Kataloğu
- [9] Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisligi Bölümü, Laboratuvar El Kitabı-KYM453(2012-2013)
- [10] <http://www.rusyak.com/icerik.php?ice=15> Son Erişim: 08/10/2015
- [11] Kömürün nem analizini ASTM D 3173. 2008.
- [12] Kömürde kül tayini ASTM D-3174. 2008.

4.6 Termogravimetrik Analizler (TGA, DSC)

4.6.1. Genel bilgiler

Termal Analiz nedir?

ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry)' a göre termal analiz, kontrollü bir ısıtma programı uygulanan bir maddenin, herhangi bir fiziksel özelliğinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimini inceleyen teknikler bütünüdür ve incelenen özelliğe göre isimlendirilir. Mesela numune ağırlığının artan sıcaklıkla değişimi inceleniyorsa; TGA (termal gravimetrik analiz), numune boyutlarının artan sıcaklıkla değişimi inceleniyorsa dilatometri, numunenin mekanik özelliklerinin artan sıcaklıkla değişimi inceleniyorsa; TMA (termal mekanik analiz) gibi.



Şekil 4.6.1. Başlıca termal analiz yöntemleri

Tüm termal analiz yöntemleri için ortak olan özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Fiziksel bir özellik ölçülmeli
- Ölçüm sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilmeli
- Analiz kontrollü bir sıcaklık programı altında gerçekleştirilmelidir.

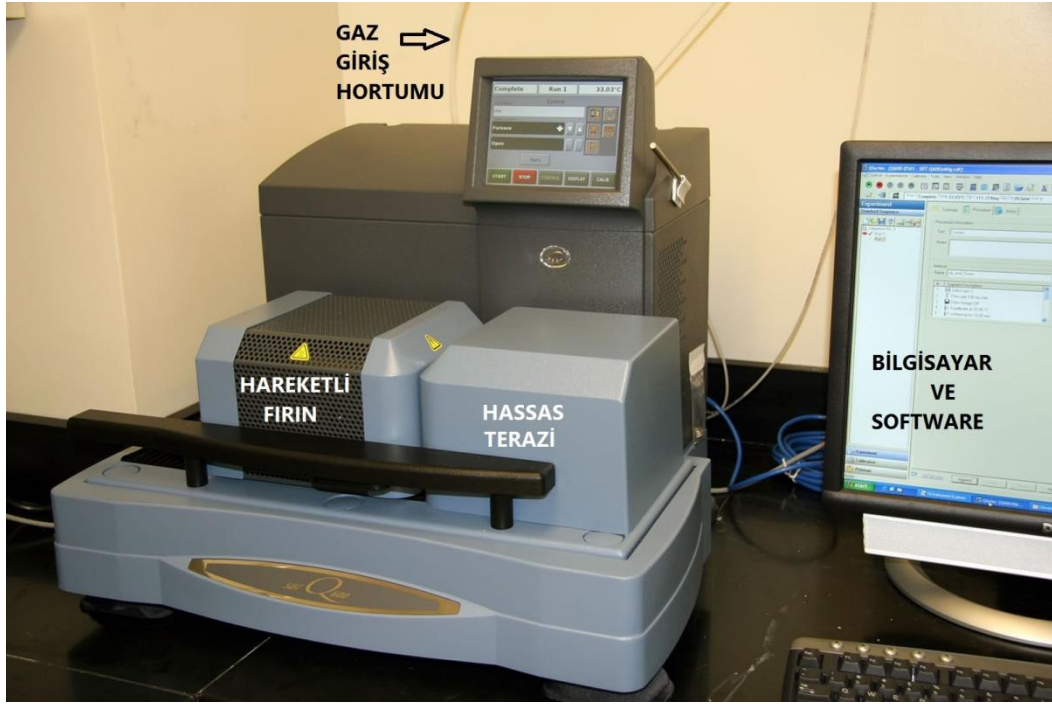
Termal analiz yöntemleri polimer, ilaç, kil, mineral, metal ve alaşım gibi çok çeşitli malzemelerin saflık kontrolünde ve termal karakterizasyonunda kullanılır.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA) nedir?

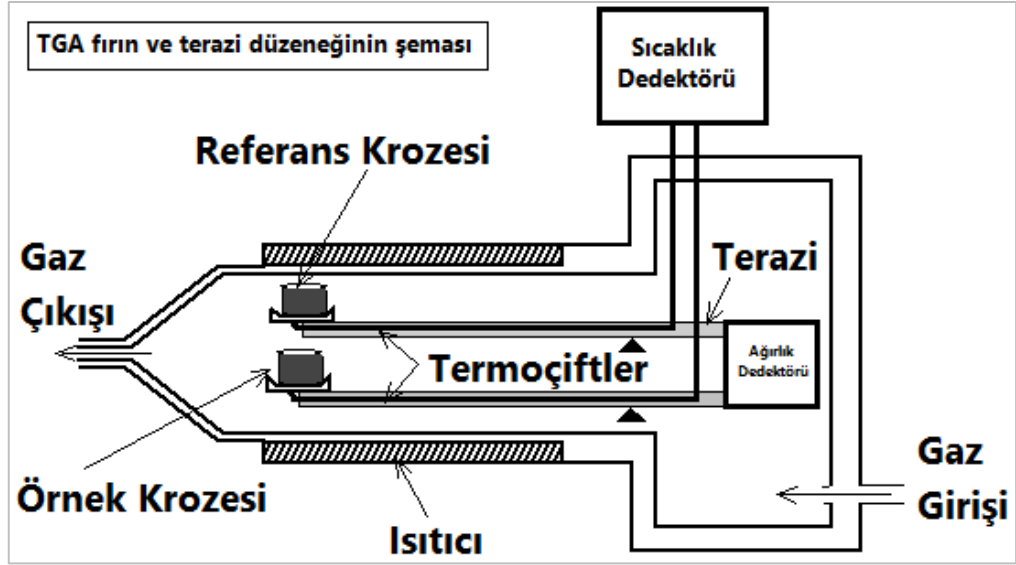
Yukarıda da tanımlandığı gibi, belirli bir atmosferde (azot, helyum, hava veya oksijen) kontrollü olarak ısıtılan bir numunenin ağırlığında meydana gelen değişimlerin (artış veya azalış) sıcaklığın fonksiyonu olarak incelendiği analiz yöntemine "termal gravimetrik analiz veya termogravimetrik analiz (TGA)" denir. TGA sonucu elde edilen ve örnek ağırlığını sıcaklığın fonksiyonu olarak gösteren grafiğe ise "termal bozunma eğrisi veya termogram" denir.

Bir termal gravimetrik analiz cihazı 4 ana bölüm içerir;

1. Yüksek sıcaklığa kadar ısıtma sağlayan fırın
2. Mikrogram mertebesindeki değişimleri algılayabilen hassas terazi
3. Termal analiz prosedürünün oluşturulduğu ve teraziden gelen anlık tartımlara göre termogramların çizilerek saklandığı software-bilgisayar
4. Termal analiz atmosferini oluşturmak için gaz giriş sistemi.

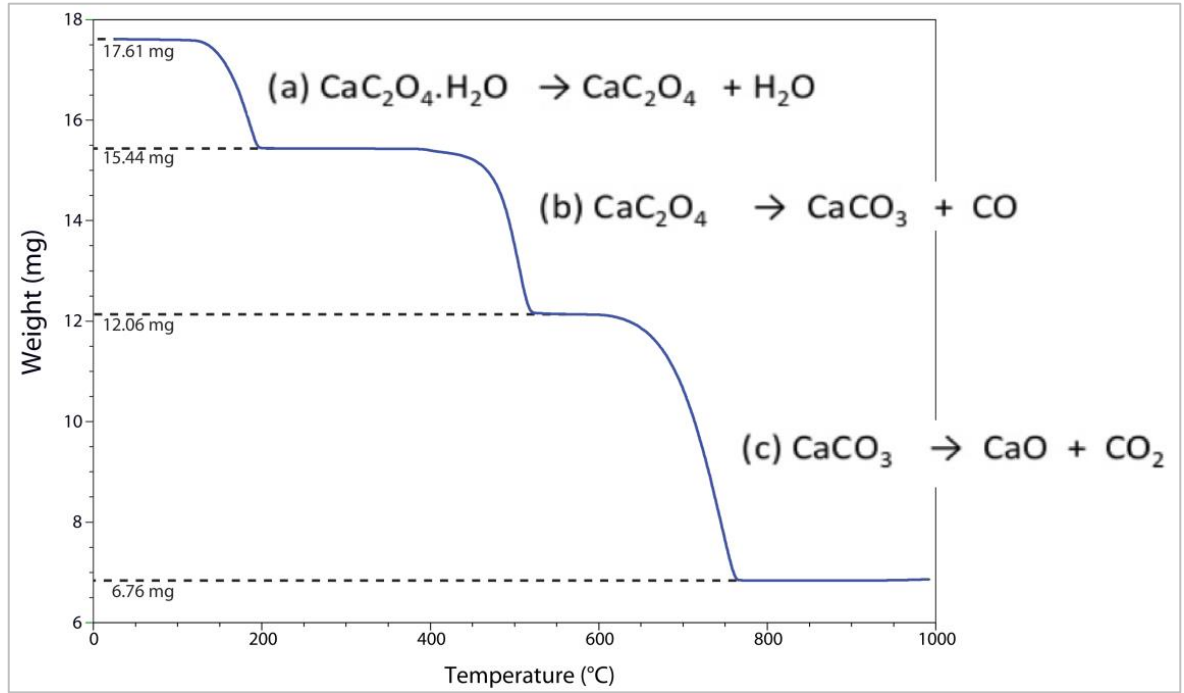


Şekil 4.6.2. Termal analiz cihazının bölümleri



Şekil 4.6.3. TGA yatay fırın-terazi düzeneğinin şematik görünümü

Aşağıda $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ maddesine ait termogram ve kütle kaybına neden olan reaksiyonlar verilmiştir.



Şekil 4.6.4. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ maddesine ait termogram

- a)** $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **dehidratasyonla** CaC_2O_4 ve suya bozunur, kütle azalması su buharı çıkışından kaynaklanır.
- b)** CaC_2O_4 **termal dekompozisyonla** CaCO_3 ve CO ' e bozunur. Kütle kaybının nedeni yapıdan CO gazı çıkmasıdır.
- c)** CaCO_3 , **kalsinasyonla** CaO ve CO_2 ' ye bozunur. Kütle kaybının nedeni yapıdan CO_2 gazı çıkmasıdır.

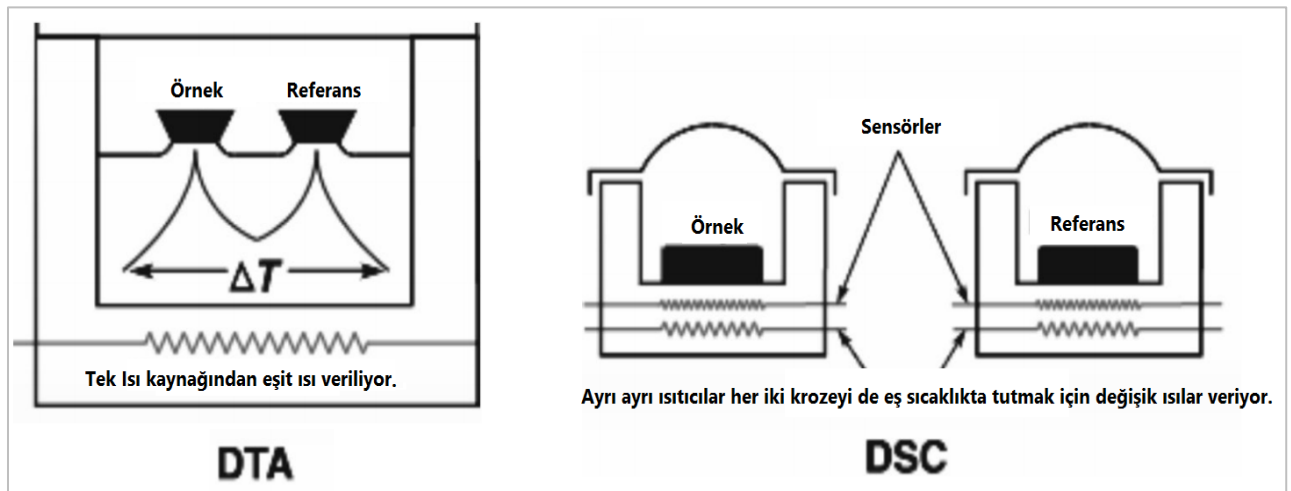
DTA (Differential Thermal Analysis) ve DSC (Differential Scanning Calorimetry) nedir?

Her ne kadar TGA malzemeler hakkında oldukça faydalı kalitatif ve kantitatif bilgiler sağlasa da, örnek kütleğinde değişime neden olmayan erime, kristal dönüşümü gibi bazı değişimler TGA tarafından belirlenemez. İşte TGA'dan kaçan bu dönüşümleri tespit edebilmek için diferansiyel termal analiz yöntemleri olan DTA ve DSC geliştirilmiştir.

DTA (Eş ısı güdümlü termal analiz): Bu yöntemde örneğin bulunduğu numune kefesi ve referans kefesi eşit ısı akısına maruz bırakılırken, her ikisinin sıcaklıkları arasındaki fark anlık olarak ölçülür ve artan fırın sıcaklığına (veya zamana) karşı grafiğe geçirilir. Bu durumda eğer numune kefesinin (krozesinin) içerisinde endotermik bir reaksiyon meydana geliyorsa, referans kefesi ile arasında negatif değerli bir fark oluşur; egzotermik bir değişim meydana geliyorsa pozitif değerli bir fark oluşur.

DTA ile ısıнын absorblandığı veya verildiği her olay gözlenebilir. Erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon ve desorpsiyon gibi olaylar endotermiktir. Adsorpsiyon olayı genellikle ekzotermik bir değişimdir. Kristal faz değişimleri ekzotermik veya endotermik olabilir. Kimyasal tepkimeler ise hem endotermik hem de ekzotermik pikler oluşturur.

DTA hem nitel hem de nicel analizde kullanılabilir. Piklerin gözlemlendiği sıcaklık ve piklerin şekli numunenin bileşiminin tayini için kullanılır. Pik alanı ise tepkime ısısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Orantı katsayısı, fırının ilk sıcaklığı, ısıtma hızı, numunenin tanecik boyutu gibi deneysel parametrelerden etkilenir. Eğrinin şekli, tepkime kinetiğinin değerlendirilmesinde yardımcı olur.

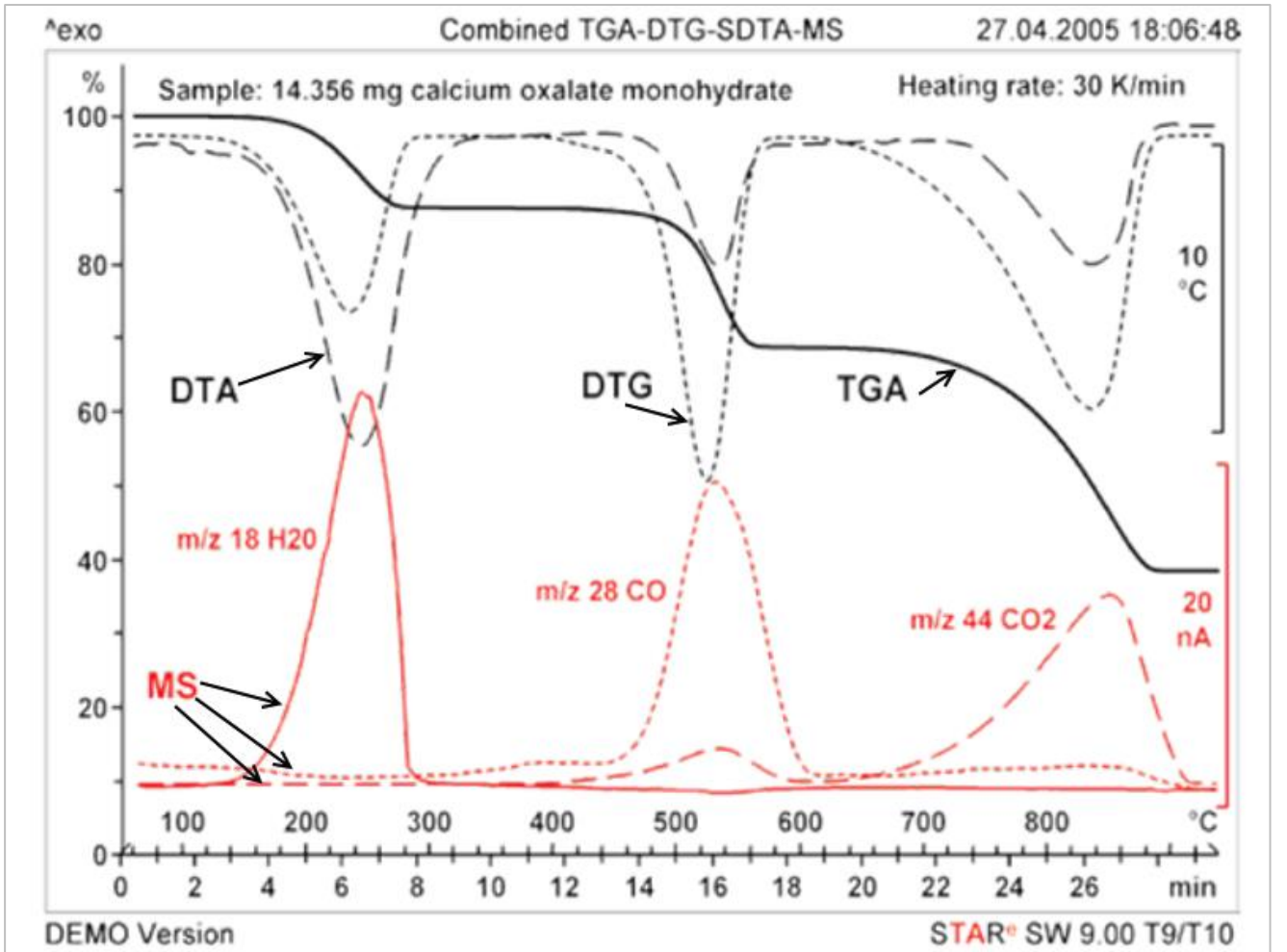


Şekil 4.6.5. DTA ve DSC arasındaki farklar

DSC (Eş sıcaklık güdümlü termal analiz): Bu yöntemde ise, örneğin bulunduğu numune kefesi ve referans kefesi, artan zamana karşı daima aynı sıcaklıkta olacak şekilde farklı şiddetteki ısı

akılarına maruz bırakılmakta ve her iki kefeye olan ısı akıları arasındaki fark anlık olarak kaydedilerek artan fırın sıcaklığına karşı grafik edilmektedir. Bu durumda, eğer numune kefesi içerisindeki örnekte endotermik bir değişim meydana geliyorsa, bu kefeye referans kefesinden daha fazla ısı verilmesi gerektiğinden referans kefesi ile arasında pozitif bir ısı akışı farkı meydana gelir; eğer egzotermik bir değişim meydana geliyorsa, bu kefeye referans kefesinden daha az ısı verilmesi gerektiğinden referans kefesi ile arasında negatif bir ısı akışı farkı meydana gelir.

Şekil 4.6.6'da $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ maddesine ait TGA, DTG (derivative termal gravimetric analysis), DTA eğrileri ve ağırlık kayıpları sırasında fırından çıkan gazın kütle spektroskopisi cihazında (Mass Spectroscopy) analizi ile elde edilen MS pikleri verilmiştir. Görüldüğü gibi, ilk kütle kaybı su çıkışına karşılık gelmektedir ve endotermiktir. Tam bu değişime karşılık gelen MS analizi, su çıkışına işaret etmiştir. Benzer şekilde 2. ve 3. kütle kayıpları esnasında da sırasıyla CO ve CO_2 çıkışına işaret eden MS pikleri ile beraber, endotermik DTA eğrileri gözlemlenmiştir.



Şekil 4.6.6. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ maddesine ait TGA, DTG, DTA ve MS eğrileri

4.6.2. Deneyin Amacı-Materyal ve Metod

Bu deneyde, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ numunesinin Şekil 4.6.2’de görülen TA Instruments SDT Q600 markalı simultane termal analiz cihazında, alümina kroze içinde, 100 (ml/dak.) azot akışı altında 25 ($^{\circ}\text{C}/\text{dak}$) ısıtma hızında termal bozunma deneyi gerçekleştirilerek, bozunmaya ait TGA ve DTA eğrileri elde edilecek ve Şekil 4.6.6 ile karşılaştırılacaktır.

4.6.3. Hazırlık Soruları

- 1- Termal analiz yöntemleri nelerdir? Birkaç örnek veriniz.
- 2- Termal analiz yöntemlerinin ortak özellikleri nelerdir? Maddeler halinde yazınız.
- 3-Termal gravimetrik analiz nedir? Açıklayınız.
- 4- Termogram nedir? Açıklayınız.
- 5- Bir termal gravimetrik analiz cihazının ana bölümleri nelerdir? Açıklayınız.
- 6-DTA ve DSC nedir? Açıklayınız. Aralarındaki temel farkı belirtiniz.
- 7-DTA ve DSC’ye neden ihtiyaç duyulmuştur? Açıklayınız.
- 8- $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ maddesinin inert azot akışı altında termal bozunması sırasında hangi reaksiyonlar meydana gelir? Termogram çizerek kabaca değişimleri gösteriniz.

4.6.4. Kaynaklar

- [1] Elif Yorulmaz, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, "Schiff Bazlarının Termal Yöntemlerle İncelenmesi", 2005, ANKARA.
- [2] Mettler-Toledo Termal Analiz Cihazı Uygulama Notları
- [3] Grega Klancnik vd., 2010, "Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation", *Materials and Geoenvironment*, Vol. 57, No. 1, pp. 127–142.

4.7 Kesikli ve Sürekli Karıştırmalı Reaktörlerde Bir Reaksiyonun İncelenmesi

Kimyasal kinetik, reaksiyon hızları ve mekanizmaları ile ilgili çalışmaları içerir [1]. Kimyasal reaksiyon mühendisliği, kimyasal kinetiği reaktörlerle birleştirir [1]. Reaktör, hammaddelerin tepkimeyle istenilen ürüne dönüşmesini sağlayan bir ekipman olarak tanımlanabilir [2].

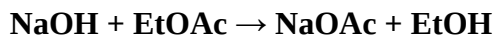
Reaksiyon hızı; belirli bir kimyasal bileşenin, ürün oluşturmak üzere ne hızla tüketildiğini ifade eder. Bir ya da daha fazla kimyasal madde kendi özelliklerini kaybeder ve bileşen içindeki atom sayısının değişmesi ve/veya bu atomların diziliminin değişmesi sonucu yeni bir kimyasal oluşursa, bu olaya kimyasal reaksiyon denir. Kimyasal değişim için kullanılan bu klasik yaklaşımda, kimyasal reaksiyon meydana gelirken toplam kütlenin azalıp artmadığı, sabit kaldığı varsayılır. [1]

Kimyasal kinetik ve reaktör tasarımı, kimyasal madde üretim proseslerinin kalbidir. Reaktörler, içlerinde meydana gelen reaksiyonların tipine göre çeşitli adlar alır. Polimerleşme reaksiyonlarının meydana geldiği reaktörlere polimerizasyon reaktörü; nükleer reaksiyonların meydana geldiği reaktörlere nükleer reaktör, kimyasal reaksiyonların meydana geldiği reaktörler kimyasal reaktör olarak isimlendirilir. Genellikle sıvı- katı veya sıvı -sıvı karışımlarının olduğu reaktörler homojen karışımı sağlamak için karıştırıcı olurken, gaz fazı reaksiyonlarının olduğu reaktörlerde karıştırıcı olmaz [1]. İdeal reaktörler kesikli ve sürekli olmak üzere ikiye ayrılırlar [1, 2, 3]. Sürekli reaktörler ise, PAR ve DKTR olmak üzere iki çeşittir [2].

4.7.1. Genel bilgiler

Reaksiyon kinetiği açısından hız ifadesinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Reaksiyon hız ifadesi, kesikli bir reaksiyon kabında, DKTR ve PAR'da bir veya daha fazla reaktif veya ürünün konsantrasyon değerlerinin zamanın bir fonksiyonu olarak bilinmesini ve reaksiyon hız sabibitinin sayısal değerinin belirlenmesini mümkün kılar.

Bu çalışma için seçilen reaksiyon, etil asetatın sodyum hidroksit ile sabunlaşmasıdır.



Sabunlaşma reaksiyonu kesikli bir reaktörde gerçekleştirilebileceği gibi sürekli bir reaktörde de gerçekleştirilebilir.

4.7.1.1. İletkenliğin birimi

Dirençin tersi olarak tanımlanan iletkenliğin birimi, direnç biriminin tersi, yani ohm^{-1} 'dir. Bu iletkenlik birimi siemens olarak adlandırılır ve $S \equiv \Omega^{-1}$ şeklinde gösterilir. [4]

Ohm yasası:

$$\text{direnç} = \text{potansiyel fark} / \text{akım} \quad (R=V/I) \quad (4.7.1)$$

Bir örneğin direnci, s uzunluğu ile doğru orantılı, A kesiti ile ters orantılı olarak değişir ve ρ bir orantı katsayısı olmak üzere;

$$R = \rho \left(\frac{\ell}{A} \right) \quad (4.7.2)$$

eşitliği yazılabilir. Buradaki ρ orantı katsayısına dirençlilik ya da öz direnç adı verilir. Dirençliliğin tersi iletkenlik olarak tanımlanır. Öz iletkenlik adı da verilen iletkenlik için son bağıntıdan

$$\kappa = \frac{1}{RA} \quad (4.7.3)$$

eşitliği elde edilebilir. Buna göre iletkenlik Sm^{-1} ya da Scm^{-1} birimleri ile ifade edilir. [4]

4.7.1.2. İletkenlik ölçümü

Çözeltideki iletkenlik değişimlerine dayanılarak yapılan analiz yöntemine iletkenlik ölçme denir. İletkenlik ölçmede kullanılan araçlara ise Kondüktimetri denir. Kondüktimetrlere bir elektrik kaynağı, analiz çözeltisinin bulunduğu iletkenlik hücresi ve bir direnç ölçerden oluşur. Cihazın en duyarlı bölgesi olan iletkenlik hücresinde genellikle üzeri platin siyahı ile kaplanmış platin elektrotlar kullanılır. [5]

Kondüktimetrik titrasyonlar eşdeğerliğe gelene kadarki iletkenlik değişimi ile eşdeğerlikten sonraki iletkenlik değişiminin farklı olması ilkesine dayanır. Kondüktimetrik titrasyon yöntemi, koyu renkli veya berrak olmayan çözeltilerin analizinde çökelme tepkimelerinde çok kullanılan oldukça uygun yöntemlerden biridir. [5]

Bir elektrolit çözeltisinde elektrik akımının iletilmesi katyonların katoda, anyonların anoda göçü ile olur. Bir metal iletkenin iki ucu arasına bir potansiyel uygulandığında, iletkenin bir akım geçer. Geçen (i) akımı ile uygulanan potansiyel (V) arasında $V=i.R$ bağıntısı vardır. Bu bağıntı ohm yasasının matematiksel ifadesidir. Bağıntıdaki R katsayısına **direnç** denir. Ve birimi $\text{ohm}(\Omega)$ dur. Direnç yalnızca iletkenin türüne, uzunluğuna ve kesitine bağlı olarak değişir. [5]

4.7.1.3. Kesikli Reaktör (KR):

Kesikli reaktörler küçük ölçekli işlemler için, yeni proseslerin test edilmesi için, pahalı ürünlerin üretilmesi için ve sürekli hale getirilmesi çok zor olan sistemlerin yerine kullanılırlar. Kesikli reaktör, sistemden reaktant (reaksiyona giren bileşenlerin her biri) çekilebildiği için yüksek dönüşüm oranı elde edilebilmesi açısından avantajlıdır. Ancak, yüksek işçilik ücreti, her seferinde farklı kalitede ürün elde edilebilmesi ve büyük ölçekte gerçekleştirilmesinin zorluğu gibi dezavantajları da vardır. [1]

Eğer reaksiyon karışımı tam olarak karışmışsa, reaktörün farklı noktaları arasında reaksiyon hızında değişiklik olmayacaktır. [1]

Bir çözeltinin elektriksel iletkenliği iyonların sayısına, büyüklüğüne, yüküne ve aynı zamanda çözücünün viskozitesi gibi bazı özelliklerine bağlı olarak değişir. Bu nedenle bir çözeltide kimyasal tepkimeler yoluyla iyon türlerinde ve miktarında değişiklik olursa çözeltinin iletkenliği değişir. Sabunlaşma reaksiyonu kesikli bir reaktörde gerçekleştirildiğinde, iletkenlik verileri kullanılarak konsantrasyona (4) numaralı denklem kullanılarak geçilebilir [4, 6]:

$$C_A = \frac{C_{A_0}}{\left(\frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa - \kappa_\infty}\right)} \quad (4.7.4)$$

Burada κ_0 ilk okunan iletkenlik değerini, κ_∞ reaksiyon tamamlandıktan sonraki iletkenlik değerini, κ ise anlık iletkenlik değerini simgelemektedir. C_{A_0} başlangıç hidroksil iyonları derişimini ifade ederken, C_A hidroksil iyonları derişimini ifade etmektedir. [4, 6]

4.7.1.4. Devamlı Karıştırılmalı Tank Reaktör (DKTR):

Sürekli reaktörler her zaman yatışkın durumda işletilirler. DKTR, genelde sıvı faz reaksiyonlarında tercih edilir. Yatışkın durumda tam karışma ile çalıştığı varsayılır ve sonuç olarak sıcaklık, konsantrasyon ya da reaksiyon hızı, reaktörde seçilen herhangi bir noktaya ya da zamana bağımlı değildir. Yani, her değişken reaktörün her noktasında aynıdır. Sıcaklık ve konsantrasyon reaktör tankının her yerinde eş olduğundan, çıkış noktasında da tankın her yeriyle aynıdır. Yani çıkış akımının özellikleri ile reaktör tankındaki çözeltinin özellikleri aynıdır. [2]

Sabunlaşma reaksiyonu DKTR’de gerçekleştirildiğinde, iletkenlik verileriyle konsantrasyon arasındaki bağıntı (5) numaralı denklemde verilmiştir:

$$C_{A_0} - C_{A_0} \left(\frac{\lambda_{A_0} - \kappa}{\lambda_{A_0} - \lambda_{\infty}} \right) \quad (4.7.5)$$

Burada C_{A_0} , A bileşeni için başlangıç konsantrasyonunu, κ cihaz üzerinden okunan iletkenlik değerlerini göstermektedir.

λ_{A_0} ve λ_s değeri ise aşağıdaki gibi hesaplanabilir. [4, 6]

$$\lambda_{A_0} = 0.195 \times [1 + 0.0184(T - 294)] \times C_{A_0} \quad (T \geq 294 \text{ için})$$

$$\lambda_{A_{\infty}} = 0.07 \times (1 + 0.0284 \times (300 - 294)) \times C_{A_0}$$

$$\lambda_{C_{\infty}} = 0.070 [1 + 0.0284(T - 294)] \times C_{\infty} \quad (T \geq 294 \text{ K için})$$

$$C_{\infty} = C_{B_0} \quad C_{B_0} < C_{A_0} \text{ için}$$

$$C_{\infty} = C_{A_0} \quad C_{B_0} \geq C_{A_0} \text{ için}$$

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{A_{\infty}} + \lambda_{C_{\infty}}$$

4.7.2. Amaçlar

Kesikli reaktör ve DKTR’den elde edilen iletkenlik bilgileri yardımıyla II. mertebeden bir reaksiyon için reaksiyon hız sabitinin bulunması.

4.7.3. Materyal ve metot

0.1M sodyum hidroksit (M_1) ve 0,1 M etil asetat M_2 çözeltisi hazırlanır ve önce kesikli sisteme her iki çözeltiden de 0.75L V_{0A} ve V_{0B} eklenerek sistem yatışkın duruma geldikten sonra iletkenlik değerleri ölçülecek ve aşağıdaki tabloya işlenecektir. Benzer şekilde, çözeltilerden 0.75’er litre sisteme beslenerek DKTR çalışma prensibi dikkate alınarak işlemler gerçekleştirilecektir. Deneyden sonra hesaplamalar yapılırken, tabloda verilenlerin her birinin hesaplanması ve ilgili grafiklerin çizilmesi gerekmektedir.

Çizelge 4.7.1 Kesikli Reaktör için tablo

Süre (s)	κ (mV)	M_A (mol/L)	M_B (mol/L)	V_A (ml)	V_B (ml)	C_{A_0} (mol/L)	C_{B_0} (mol/L)	C_A	C_B	$\ln(\frac{C_A}{C_B})$
2										
5										
8										
11										
14										
17										
20										
23										
26										
29										
32										
35										
38										
41										
44										
47										
50										
53										
56										
59										
60										

Çizelge 4.7.2 DKTR için tablo

Süre (s)	κ (mV)	M_A (mol/L)	M_B (mol/L)	V_A (ml)	V_B (ml)	C_{A_0} (mol/L)	C_{B_0} (mol/L)	λ_{C_∞}	λ_{A_0}	λ_{A_∞}	λ_∞	C_A	C_B	$\ln\left(\frac{C_{A_0} \times C_B}{C_{B_0} \times C_A}\right)$
2														
5														
8														
11														
14														
17														
20														
23														
26														
29														
32														
35														
38														
41														
44														
47														
50														
53														
56														
59														
60														

4.7.4. Deney sistemi

Çalışmada, OKG-100 Kimyasal reaktör ana servis ünitesi ve OKG-110 sürekli karıştırılmalı sıvı-faz reaktörü kullanılacaktır. Reaktör bir cam silindirden oluşmaktadır. Reaktör içerisine yerleştirilmiş dalgıç boru tipi serpantin içerisinde su geçmektedir ve suyun sıcaklığı kontrol paneli üzerinde bulunan sıcaklık kontrolörü ile istenilen sıcaklık PID kontrol olarak ayarlanabilmektedir. Reaktör içerisindeki sıvı seviyesi, yüksekliği ayarlanabilir üst akış borusu ile belirlenebilir. Reaktör çıkışı, atık öncesi gerekli işlemler için çıkış tankında toplanır. Her bir tanktan beslemeyi sağlamak için iki adet peristaltik pompa yerleştirilmiştir. Reaktör içerisindeki bekletme süresi peristaltik pompanın debi ayarı yardımı ile ayarlanan akış hızının bir fonksiyonudur. Ön panel üzerine yerleştirilmiş açma/kapama anahtarı(ana şalter), peristaltik pompa anahtarları, Sıcak su devir daim pompası anahtarı ve debi ayar anahtarı, reaktör karıştırıcı hız ayar anahtarı, sıcaklık göstergeleri ve iletkenlik ölçer ile ekipmanın kontrolü yapılabilmektedir.

Reaktör Boyutları

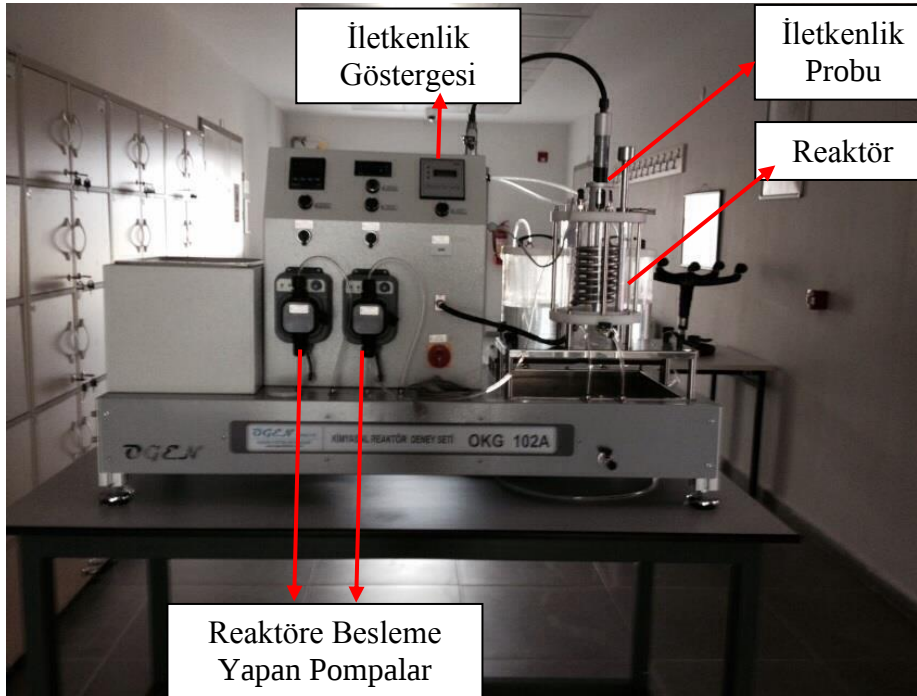
Reaktör Hazne Çapı : 0.150 m

Min. Hazne Derinliği : 0.054 m

Max. Hazne Derinliği : 0.120 m

Min. Çalışma Hacmi : 0,3 L

Max. Hacim : 1,8 L



Şekil 4.7.1 Deney Sistemi

4.7.5. Hazırlık soruları

1. Reaksiyon hız ifadesini tanımlayınız.
2. Kesikli, DKTR ve PAR için madde denkliği yazınız.
3. İkinci mertebe kinetik için reaksiyon hız sabitinin birimi nedir?
4. Kullanacağınız kimyasalların güvenlik bilgi formlarını (MSDS) inceleyip gereken önlemleri alınız.
5. Konsantrasyon verilerini kullanarak k sabitini nasıl hesaplayabileceğinizi araştırınız.
6. Türev ve integral metotlar kullanılarak k sabitinin nasıl hesaplanabileceğini araştırınız.

4.7.6. Kaynaklar

- [1] Fogler, H.S., “Elementys of Chemical Reaction Engineering”, Prentice-Hall Int., USA, second Ed., 1992.
- [2] Levenspiel, O., “Chemical reaction Engineering”, John Wiley & Sons, New York Second Ed., 1972.
- [3] Smith, J.M., “Chemical Engineering Kinetics”, McGraw Hill Int., 1981.
- [4] Kılıç F., Sürekli Karıştırılmalı Reaktörde “Fuzzy” Kontrolün Sabunlaşma Reaksiyonuna Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2007.
- [5] <http://www.ogen.com.tr/kimya-teknolojileri/kimyasal-reaktor-egitim-seti/>, Son Erişim: 12.10.2015
- [6] <http://www-oc.chemie.uni-regensburg.de/index>, Son Erişim: 26.05.2013.

4.8 Tepsili Kurutucu Deney Sistemi

4.8.1. Genel Bilgiler

Kurutma herhangi bir madde içindeki sıvı veya suyun arzu edilen bir değere uzaklaştırılması olarak tanımlanır. Su veya diğer sıvılar maddeden mekanik olarak presleme veya santrifüjle ya da termal olarak uzaklaştırılabilirler. Kurutmada evoprasyonu nazaran çok daha az sıvı uzaklaştırılır ve son ürün katıdır. Kurutmanın gerçekleşebilmesi için nemin uzaklaştırılması gerekir. Bu yüzden her kurutma işlemi için ısı enerjisine ihtiyaç vardır. Aynı zamanda buharlaşacak nemi havanın kabul etmesi, bunun için havanın doymamış olması gerekir. Yani kurutma olayında ısı aktarımının yanında kütle aktarımı da gereklidir. Kurutma genelde bir üretim prosesin de son basamaktır. Özellikle gıda üretim özelliklerini korumak ve ürün neminin mikrobiyal gelişme ve diğer reaksiyonları sınırlandırmak için yeterli nem seviyesine ulaşmak bakımından önemlidir. [1]

Kurutma çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Bu yöntemler kurutulacak maddedeki suyun uzaklaştırılması amacıyla gerekli ısının buraya taşıma şekliyle ilgilidir. Bu açıdan konveksiyon kurutma, radyasyon kurutma olmak üzere başlıca üç kurutma yöntemi söz konusudur.

1. Konveksiyon Kurutma : Bu yöntemde katının içerdiği suyun buharlaştırılması için gerekli ısı bir gaz tarafından çoğunlukla da hava tarafından taşınır. Bu yöntem genellikle tünel kurutucularda, akışkan yatak ve püskürtmeli kurutucularda taşınır.
2. Kontakt Kurutma : Kurutma için gerekli ısı kondüksiyonla taşınır. Yani kurutulacak madde ısıtma yüzeyi ile direkt temas halindedir ve ısı yüzeyden kondüksiyon ile iletilir.
3. Radyasyonla Kurutma : Kurutulacak maddeye ısı civardaki bir radyasyon alanından ulaştırılır.

Kurutma yönteminin seçiminde kurutulacak maddenin nitelikleri ve kurutulmuş ürünün kullanım alanları gibi çeşitli faktörler rol oynar. Bu hususta özellikle maddenin katı, sıvı, granül, toz veya lapa halde oluşu gibi fiziksel özelliği önemlidir. Bu özelliğe göre kurutucu tiplerinden; tepsili, döner, vakumlu, bant, püskürtmeli, akışkan yatak, kule vs. kurutuculardan biri seçilir.

Başlangıçtaki nem miktarı yüksek ve çözelti halinde bulunan maddelere uygulanacak en iyi kurutma yöntemi püskürterek kurutmadır. Bu işlemde kurutma hızlı ve ürünün kurutucuda kalma süresi kısadır. Ayrıca püskürtmeli kurutucuda sıcak gazlar kurutmada kullanılırken,

kurutulan madde kurutma gazının yaş termometre sıcaklığının üzerine çok fazla çıkmaz. Bu durum meyve sularının, sütün, kahve ekstratının vs. lezzet ve kokularına zarar vermeksizin kurutulmasını sağlar. Püskürtmeli kurutucular genellikle 4 sınıf altında toplanırlar.

- Ters hava akımlı tip
- Eş yönlü akım tipi
- Karışık akım tipi
- Paralel akım tipi

Genel olarak püskürtmeli kurutma iki aşamalı bir proses olarak düşünülür. Birinci aşamada atomizasyon ve sıvı damlacıkların oluşumu, ikinci aşamada katı ürün üretimi amacı ile asıl kurutma ve buharlaştırma sistemi. [2]

4.8.1.1. Kurutma İşleminde Kullanılan Bazı Terimler

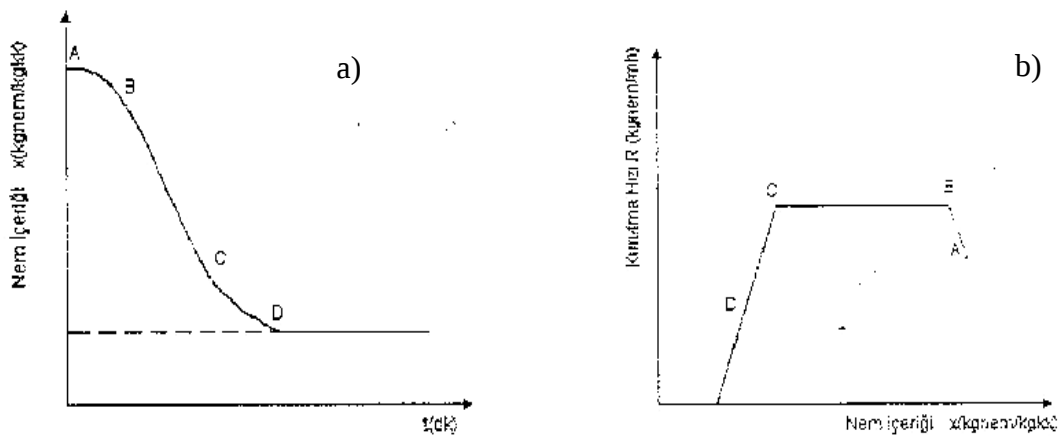
Mutlak Nem: 1 kg kuru havanın içerdiği kg olarak nem miktarıdır.

Bağıl Nem: Havadaki su buharı kısmi basıncının, suyun aynı sıcaklıktaki buhar basıncına oranıdır.

Doymuş Nem: Kurutma ortamından verilen şartlarda daha fazla giderilemeyen nemdir.

4.8.1.2. Kurutma Eğrileri

Bir katı sabit kurutma şartlarında kurutulduğunda nem içeriği Şekil 4.9.1 a)'daki gibi, değişir. Grafik başlangıçta lineerdir sonra yukarıya doğru konkavlaşır ve sonunda yatay devam eder.



Şekil 4.8.1 a) Nem İçeriği – Zaman Eğrisi b) Kurutma Hızı – Nem Eğrisi

Kurutma hızı nemli bir maddenin birim alanında birim zamanda uzaklaştırılan nem miktarı olup Şekil 4.9.1 b)'de nem içeriğine karşı grafik edilmiştir ve aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$R = \left(-\frac{L_s}{A}\right) \left(\frac{dx}{dt}\right) \quad (4.8.1)$$

Şekil 4.9.1 a)'da nem içeriği belli bir değerde sabit kalmıştır. Bu nem değerine denge nemi denir ve sabit kurutma şartlarında daha fazla giderilemeyen nem miktarı olarak ifade edilir. Denge nemi maddenin cinsine, kurutmada kullanılan havanın sıcaklığına ve bağıl nemine bağlıdır. Şekil 4.9.1 b)'de ise kurutma hızı bir kararlı halden sonra sabit kalmakta ve belli bir nem değerinden sonra düşmektedir. Kurutma hızının grafik edildiğinde Şekil 4.9.1 b)'de de görüldüğü gibi kurutmada genellikle iki bölge gözlenir. Bunlar sabit hız bölgesi ve azalan hız bölgesidir.

Sabit Hız Bölgesi: Her bir kurutma hız eğrisi en azından iki kısımdan oluşur. Bir başlangıç periyodundan sonra maddenin kendi sıcaklığını kurutma ortamının sıcaklığına ayarladığı sürede eğri Şekil 4.9.1 b)'deki yatay olan BC bölgesine sahiptir. Bu bölgeye *sabit hız bölgesi* denir. Eğer katının başlangıçtaki nemi belli bir minimumdan az ise bu bölge gözlenmez. Bu bölgede katı o kadar ıslaktır ki kurutma yüzeyi üzerinde sürekli bir film tabakası mevcuttur. Sabit hız bölgesi kritik noktada son bulur. Yüzey sıcaklıkları aniden yükselir ve kurutma hızı düşer. Sabit hız bölgesi için kurutma hızı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır. [3]

$$\int dt = \left(\frac{-L_s}{A}\right) \int \frac{dx}{R}$$

$$t = \left(\frac{L_s}{AR_c}\right) (X_1 - X_c) \quad (4.8.2)$$

Azalan hız bölgesi: Nem içeriği azaldığı için sabit hız bölgesi belli bir hız değerinde (kritik nem) biter ve bu noktadan sonra kurutma hızı azalır. Bu noktada maddenin üzerindeki sıvı film kaybolmuştur. Buharlaşma maddenin içinden olacaktır. Isı ve kütle aktarımı artık difüzyon ile kontrol edilir. Azalan hız bölgesi doğrusal kabul edilirse kurutma hızı doğrusunun eğimi a olur ve kurutma hızı [3];

$$R = ax + b$$

Şeklindedir. Buradan $dR = a \cdot dx$ ve $dx = dR/a$ olur.

Azalan hız bölgesin için kurutma hızı

$$t = \left(\frac{L_s}{A}\right) \int \frac{dx}{R}$$

$$t = \left(\frac{L_s}{A}\right) \int \frac{dR}{aR} \quad (4.8.3)$$

$$t = \left(\frac{L_s}{aA}\right) \ln \frac{R_1}{R_2}$$

şeklinde hesaplanır. Sabit hız ve azalan hız bölgesi birleştirilirse toplam kurutma süresi [3];

$$t_t = t_s + t_a$$

$$t_t = (L_s/AR_c)[(x_1 - x_2) + x_c \ln x_c/x_2] \quad (4.8.4)$$

Kurutma Transfer Mekanizmaları: Kurutma işleminde ısı ve kütle transfer mekanizmaları bulunur. Isı transfer mekanizması; beslemeyi buharlaşma sıcaklığına getirmek, sıvıyı buharlaştırmak, katıyı ve buharı son sıcaklığına getirmek için kullanılır.

Gazın katı yüzeyinden geçtiği bütün kurutucularda katıdan gaza bir kütle transferi mevcuttur. Katı açısından buharlaşmaya, gaz açısından adyabatik nemlendirmeye benzer. [4]

4.8.2. Amaçlar

Bir maddenin kurutulması maddedeki sıvı içeriğini kabul edilebilir küçük bir değere azaltmak için maddedeki sıvı veya suyun uzaklaştırılmasıdır. Bu deneyde sabit kurutma şartlarında tepsili bir kurutucuda kumun kurutulması incelenerek kurutma eğrisi elde edilecek ve kurutma mekanizması elde edilecektir.

4.8.3. Materyal ve Metot

Tepsili kurutma için deney düzeneği Şekil’de gösterildiği gibidir. Sistem uzun bir tünel ve bu tünelin belli bir kısmına yerleştirilmiş kurutma vagonundan oluşmaktadır. Kurutucu hava tünelin giriş kısmında fan yardımı ile ısıtılmakta ve tünelin çıkış kısmında ortama verilmektedir. Tepsi üzerinden geçen havanın kuru ve yaş termometre sıcaklıkları hava tepsi üzerine gelmeden ve tepsi üzerinden geçtikten sonra psikrometre yardımı ile okunacaktır. Takriben 200g civarındaki kum örneği 10-15g suyla homojen olarak karıştırılarak nemlendirilir. Tepsilerden birine düzgünce ve homojen olarak yayılır. Dijital terazi çalıştırılır. Kurutucu üzerindeki cam kapak açılarak tepsi yerleştirilir. Herhangi bir t=0 anında fan düğmesi açılır ve fan hız düğmesi saat yönünde çevrilerek istenen bir hızda sabit bırakılır.

Isıtıcı düğmesi açılır ve anahtar max pozisyona getirilir. Düzenli aralıklarla tepsinin ağırlığı kaydedilir. Seçilen zaman aralıklarında aspiratin psycrometre kullanılarak düzenekte gösterilen 2 ve 3 noktalarında kuru ve yaş termometre sıcaklıkları ölçülerek kaydedilir. Dijital anamometre kullanılarak tünel çıkışında hava hızı ölçülür. Deney sonunda ısıtıcı sonra fan kapatılarak anahtarları sıfır pozisyonuna getirilir. Tepsi vagondan alınır terazi kapatılır. Aynı deney farklı akış hızlarında tekrarlanır.

4.8.3.1. Hesaplamalar

Deney sonucunda elde edilen verilerden kurutma süresi-nem içeriği eğrisi çizilir. Bu egride A, B, C, D noktaları tespit edilerek bu noktalardan geçen teğetlerin eğimleri alınır. Bu eğimler kurutma hızının verir. Daha sonra kurutma hızı-nem içeriği eğrisi çizilir. Elde edilen sonuçlar üzerinde yorum yapın. Sabit hız bölgesi süresince hava akış hızı ve kurutma hızı arasındaki ilişkiyi belirterek sonuçları değerlendirin. Hava hızı azalan hız bölgesinde direkt bir etkiye sahip midir? Kritik nokta ve denge nemi hava hızına bağımlılık gösterdi mi? Nem içeriği şu formülle hesaplanır;

$X_e = \text{Sıvı Ağırlığı} / \text{Kuru Katı Ağırlığı} = (\text{yaş katı ağırlığı} - \text{kuru katı ağırlığı}) / \text{kuru katı ağırlığı}$
Sabit hız bölgesi için kurutma hızı ısı transferi terimine göre ;

$$R_c = M_v / A = h_y (T_v - T_i) / \lambda_i \quad h_y = 0,0176 G^{0,8}$$

formülünden hesaplanır ve teğetin eğiminden hesaplananla kıyaslanır. Ayrıca kütle transferi

$$M_w = M_a (W_3 - W_2) \quad M_w = R \cdot A \cdot t \quad M_a = V \cdot A \cdot \rho$$

ifadesi kullanılarak da kurutma hızı hesaplanır ve önce bulunan değerle kıyaslanır.

4.8.3.2. Semboller

R : Kurutma Hızı

Ls : Kuru Katı Kütlesi

A : Kurutma Yüzey Alanı

t : Kurutma Süresi

x_1 : Başlangıçtaki Nem Muhtevası

x_c : Kritik Nem İçeriği

h_y : Isı Transfer Katsayısı

ρ : Havanın Yoğunluğu (kg/m³)

G : Havanın Kütlesel Hızı ($\text{kg/m}^2.\text{h}$)

λ_i : Yaş Termometre Sıcaklığında Suyun Gizli Isısı

M_v : Gaza Geçen Sıvının Kütlesel Hızı (kg/h)

M_a : Tepsi Üzerinden Geçen Havanın Kütlesel Hızı (kg/h)

W_3 : 3 Noktasından Geçen Havanın Mutlak Nemi ($\text{kg nem/ kg kuru hava}$)

W_2 : 2 Noktasından Geçen Havanın Mutlak Nemi ($\text{kg nem/ kg kuru hava}$)

4.8.4. Deney Sistemi



Şekil 4.8.1 Deney Düzenegi

4.8.5. Hazırlık Soruları

1. Mutlak nem , bağıl nem ifadelerini açıklayınız?
2. Kaç çeşit kurutucu vardır kısaca açıklayınız?
3. Doymuş hava nedir?
4. Kurutma hızını tanımlayınız?
5. Sabit hız bölgesini ve azalan hız bölgesini grafik yardımıyla açıklayınız?

4.8.6. Kaynaklar

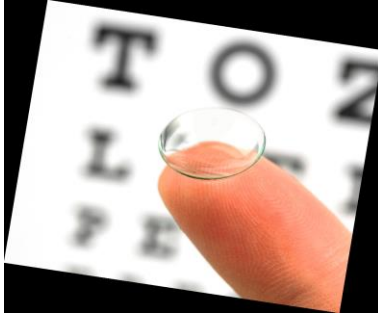
- [1] Evranuz, Ö., Çataltaş,İ., 1983, Gıda İşletme Mühendisliği, İnkılap Kitabevi, İstanbul.
- [2] Keey, R.B., 1978, Introduction to Industrial Drying Operations, Pergamon Pres, England.
- [3] McCabe, W.L., Smith, J.C., 1976, Unit Operations of Chem. Eng. McGraw- Hill Company, (3nd ed.), Japan, p 782.
- [4] Treybol, E. Robert, 1988, Mass Transfer Operations. McGraw-Hill International Editions New York (3nd ed.)

4.9 Zeta Potansiyel ve Partikül Boyut Dağılımı Ölçüm Deneyi

4.9.1. Genel Bilgiler

Zeta Potansiyel ve Partikül Boyut Dağılımı Ölçümü Deneyi, Zetasizer cihazı kullanılarak yapılmaktadır. Bu cihaz askıdaki partiküllerin veya moleküllerin bulunduğu çözeltilerde partiküllerin boyut dağılımını ve zeta potansiyelini ölçmek için kullanılmaktadır.

İyonik bir sıvı ile temas eden katı yüzeyleri; dağınık haldeki partiküller ve moleküllerin izin verdiği kadar zeta potansiyeline sahip olabilirler. Yüzeydeki bu etkili yük, sıvıdaki molekülleri veya partikülleri iter veya çeker ve bu konuda elde edilen bilgi çeşitli malzemelerin veya uygulamaların geliştirilmesinde kullanılabilir. Buna örnek olarak kontak lenslerin geliştirilmesi gösterilebilir.



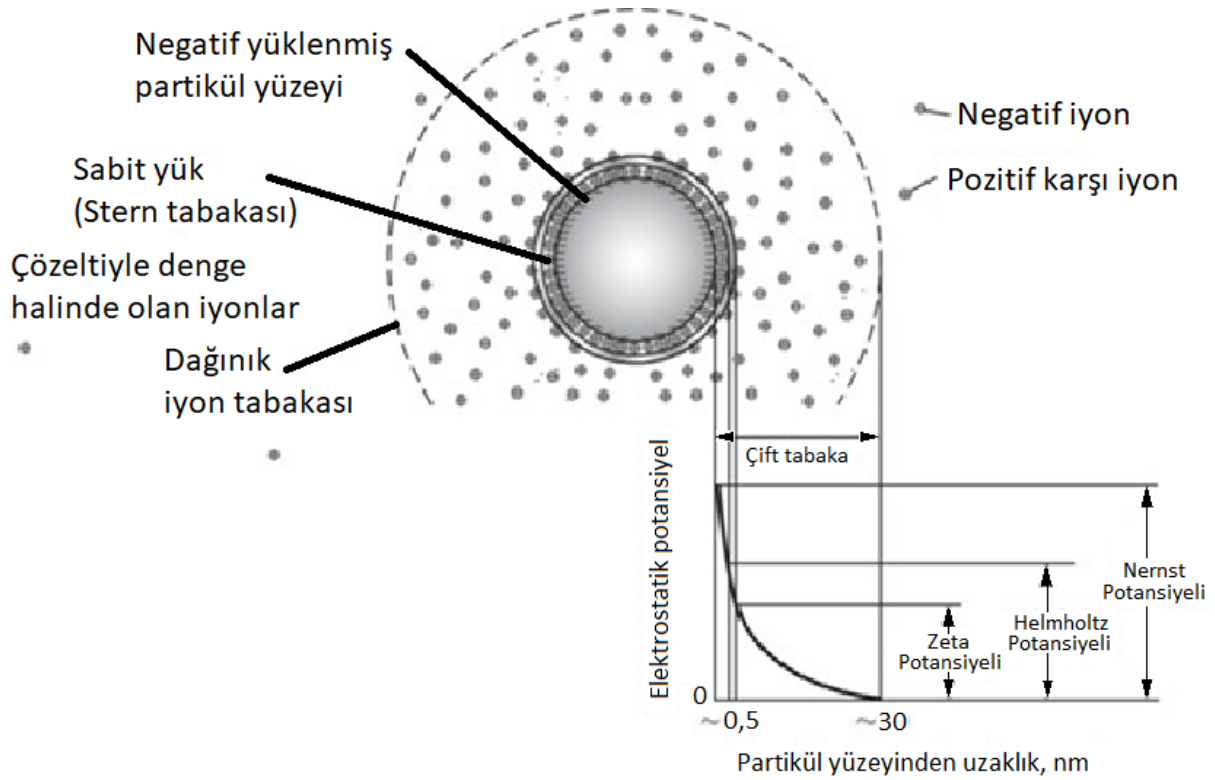
Kolloidlerin kararlılığı, seramik, ilaç gibi sektörlerde önemli olan zeta potansiyeli ile yakından ilgilidir. Zeta potansiyel partiküller arasındaki çekme ve itme kuvvetini belirlemektedir. Zetasizer cihazı, bu işlemi uygulanan bir potansiyel altında hareketlenen partiküllerin hızını belirleyerek zeta potansiyel hesabı yapar. Zetasizer, polimer ve proteinler,

nanopartiküller, emülsiyon kararlılığı, pigmentler, atık su arıtımı, seramik prosesleri, sıvı mürekkep ve toner analizleri gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

Zeta potansiyel ölçümü sıvı içerisinde dağılım mekanizmaları ile ilgili yapılacak uygulamalara bilgi verebildiğinden elektrostatik dağılım kontrolü için mutlaka uygulanmalıdır.

Belli bir yüke sahip partikül, süspansiyon içerisindeki karşı yükteki iyonları çeker, sonuç olarak, partikülün yüzeyinde güçlü bir bağ yüzeyi oluşmaktadır ve sonrasında partikülün yüzeyinden dışa doğru yayılmış bir yüzey oluşmaktadır. Yayılan bu yüzey içinde "kayma yüzeyi" olarak isimlendirilen bir sınır bulunmaktadır. Partikül ve onun etrafında bulunan karşı yüklü iyonların kayma yüzey sınırına kadar olan kısım tek bir parça olarak hareket etmektedir. Bu kayma yüzeyindeki potansiyel zeta potansiyeli olarak isimlendirilir.

Zeta potansiyel iki faktörden etkilenmektedir. Bunların birincisi tahmin edilebileceği gibi partikülün yüzey yapısı diğeri ise partikülün içinde bulunduğu sıvının içeriğidir. Partiküllerin polar sıvılar içerisindeki davranışları partiküllerin yüzeylerindeki elektrik yükü tarafından değil, direkt olarak zeta potansiyel değerleri tarafından belirlenmektedir.



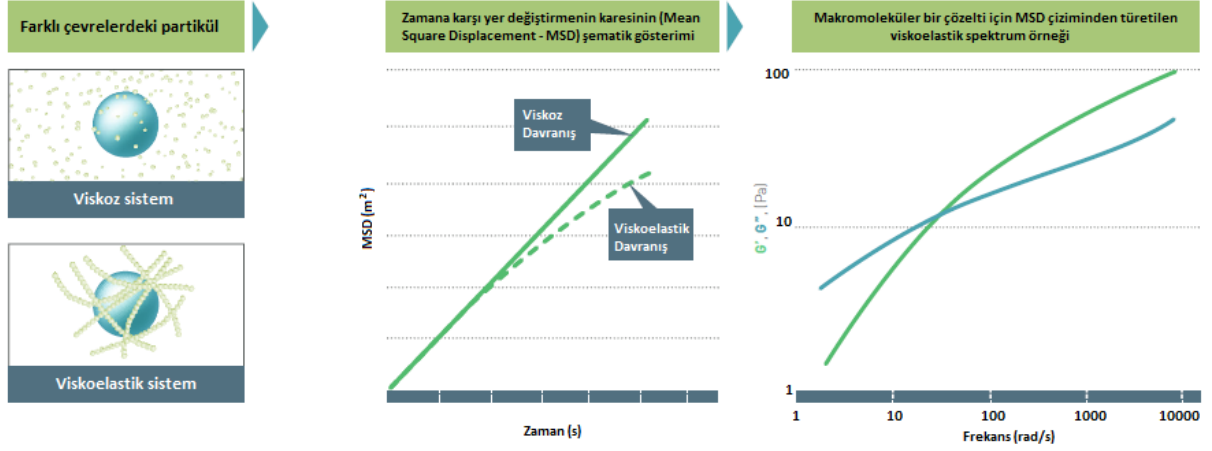
Şekil 4.9.1. Su içerisindeki bir partikülün yüzeyinde yüklerin gösterimi

Cihaz dinamik ışık saçılımı metodu (Dynamic Light Scattering-DLS) ile çalışmaktadır. DLS çözelti içerisindeki küçük partiküllerden saçılan ışığın şiddetinin ve değişiminin analiziyle yapılır. Bu ölçüm için ışık çözelti içersinden geçebilmelidir. Işığın geçebilmesi için seyreltik çözeltilerin kullanılması gerekmektedir. Bu geçiş sırasında partiküllere çarparak saçılan ışığın şiddetindeki değişim, partikülün hareketine ve böylece de partikülün büyüklüğüne, ortamın viskozitesine ve sıcaklığa bağlıdır. Kolloidal süspansiyonlar iki temel ışık saçılımı yöntemiyle karakterize edilir. Statik ışık saçılımı yöntemi polimerlerin molekül ağırlığı, dönme yarıçapı ve ikinci viral katsayı belirlenmesinde kullanılır. Dinamik ışık saçılımı yöntemi hidrodinamik büyüklük, difüzyon katsayısı, dağılım indeksi ve partikül boyut dağılımının (Particle Size Distribution-PSD) elde edilmesinde kullanılmaktadır.

Zeta potansiyel ölçüm gerekliliği

Bir formülasyonda kullanılan malzemelerin seçimi yönetmeliklerle sınırlandırılabilirken aynı zamanda maliyet üzerinde etkisi bulunur. Bir formülasyondaki partiküllerin zeta potansiyeli bilgisi, bir formülasyonun kimyası hakkında mantıklı seçimler yaparak, stabilite sağlamak ve raf ömrünü uzatmak için en uygun malzemeyi seçmekte kullanılabilir. Zeta potansiyeli formülasyon bileşenlerinin viskozite gibi diğer bulk özelliklere etkisini incelemek için de

kullanılabilir. Örneğin daha yüksek konsantrasyonlarda daha düşük viskozite elde etmek için zeta potansiyel bilgisi kullanılabilir.



Şekil 4.9.2. Viskoz ve viskoelastik sistemlerin çözücü içerisindeki davranışı

Zeta potansiyel ölçümü

Partiküllerin ve moleküllerin yük veya zeta potansiyeli, elektroforez nedeniyle hareket ederken hızlarını ölçerek belirlenir. Zeta potansiyeline sahip parçacıklar ve moleküller, eğer bir alan uygulanırsa bir elektroda doğru göç eder.

Hareket ettikleri hız saha gücü ve zeta potansiyeline orantılıdır. Alan kuvveti biliniyorsa, lazer doppler elektroforezi kullanılarak hareket hızını ölçmek ve ardından zeta potansiyelini hesaplamak için kurulan teorileri uygulamak gerekir. Ölçümlerin hassasiyetini ve doğruluğunu iyileştirmek için, faz analizi ışık saçılımı (phase analysis light scattering - PALS) kullanılmaktadır. Bununla birlikte, PALS tek başına ortalama bir zeta potansiyel değeri sağlamaktadır, bu nedenle patentli M3-PALS çoklu frekans ölçümü aynı ölçüm sırasında ortalama ve dağılımı belirlemektedir. Ölçüm işlemini basitleştirmek için bütün ölçüm prosedürü otomatik olarak yapılmaktadır.

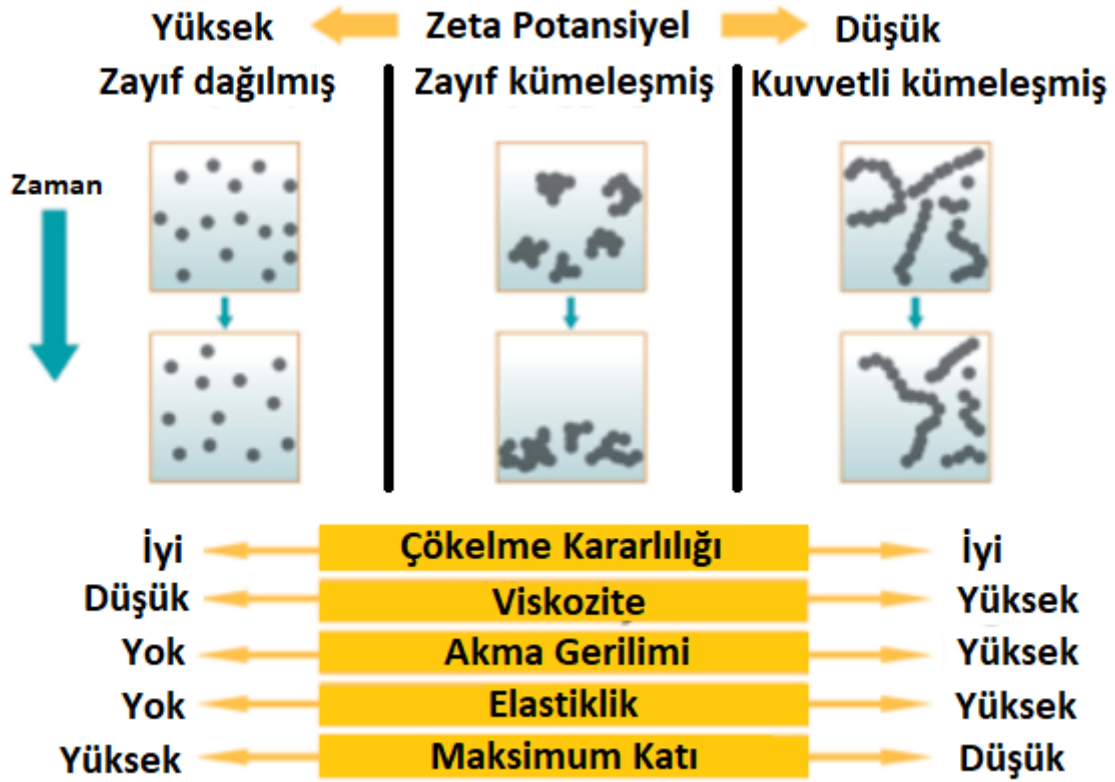
Uygulamaları

Kullanılacak malzemenin çeşidine göre malzemenin askıda kalması için zeta potansiyel aralıkları bazı kaynaklarda belirtilmektedir. Bu değerler polimerler için 20 mV'tan, metal oksitler için 40 mV'tan, metal çözeltileri için 70 mV'tan ve sudaki yağ (O/W) çözeltileri için 15 mV'tan daha büyük olduğu durumlarda gerçekleşmektedir.

- Kararlı dispersiyonlar ve protein çözeltileri için geliştirme süresinin azaltılması
- Bir ürün istikrarı veya istikrarsızlığının nedenlerini anlama, ürün raf ömrünü uzatma

- Protein agregat oluşumunu önleme
- Kararlılığı muhafaza ederken protein konsantrasyonunu arttırma
- Su arıtımının maliyetini düşürmek için flokülant dozu optimize etmek.

Zeta potansiyelin süspansiyonlar üzerine etkisi Şekil 4.9.3’de verilmektedir.



Şekil 4.9.3.Zeta potansiyelin süspansiyonlar üzerine etkisi

4.9.1.1. Cihaza ait temeller

Dinamik ışık saçılması (DLS, Dynamic light scattering), çok kısa bir zaman (μs 'nin onda biri ile ms) aralığında, çözeltide katı partiküllerin bulunduğu durumda süspansiyondan saçılan ışığın zamanla değişiminin ölçülmesi ile yapılmaktadır. Saçılan ışığın şiddetinde gerçekleşen farklar, saçılan ışığın geldiği bölgenin içindeki ve dışındaki moleküllerin yayılma hızıyla ilgilidir. Brownian hareketi ve elde edilen veriler ışık saçılmasına neden olan partiküllerin yayılım katsayılarını vermekte kullanılır. Brownian hareketi, bir sıvı içerisindeki partiküllerin, etraflarında bulunan sıvıya ait moleküller tarafından bombardımana tutulması sonucu rastgele hareket etmelerine denilmektedir. Farklı sıvı molekülleriyle sarılmış partiküllerin, yayılım katsayılarında değişiklikler gözlenir. Bu yüzden, üretilen verilerin yayılım katsayısı olarak

kullanılması yerine, partiküllerin büyüklükleri (yarıçap veya çap) olarak hesaplanır. Yayılım ile partikül boyutu arasındaki bağlantı, küresel şekle sahip partiküller için geliştirilen ve Brownian hareketi ile açıklanan teorik denklikle açıklanmaktadır. Einstein tarafından geliştirilen bu denklikten, küresel partiküllere ait yayılım katsayıları fonksiyon haline getirilip, hidrodinamik çap veya Stoke yarıçapı (r) değerine ulaşmak mümkün olmaktadır.

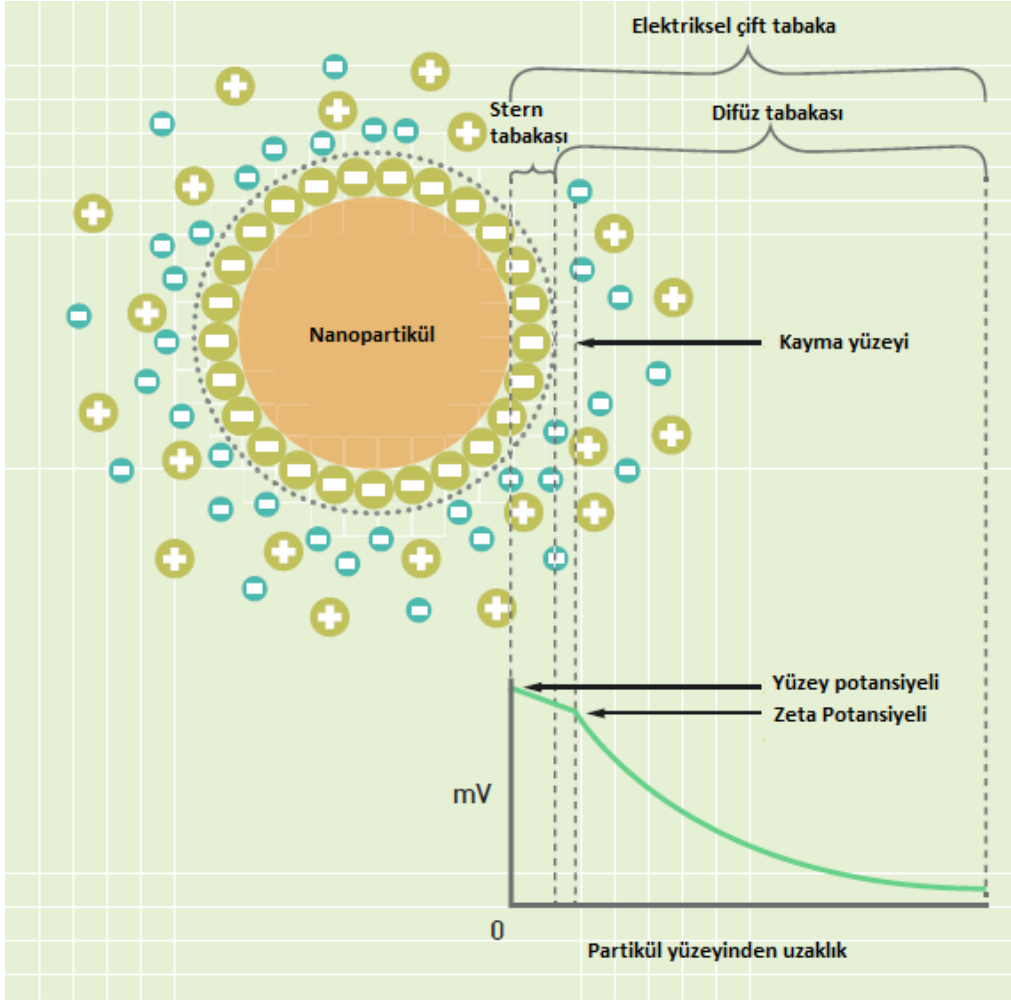
$$D = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot N} = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}$$

Burada N, Avagadro sayısı; R molar gaz sabiti; k_B , Boltzmann sabiti; T, sıcaklık (K); η , viskozite (kg/m.s), D, difüzyon katsayısı; r: partikülün hidrodinamik yarıçapı (m) olarak ifade edilmektedir.

DLS, partikül boyutu ölçüm metotları içinde en çok karşılaşılan tekniklerden biridir. Bu yöntemle lazer kaynağından da üretilebildiği gibi, tek renkli bir ışık kullanılmaktadır. Küresel partiküller içeren çözeltiden geçirilen ışık, Brownian hareketi yapmakta olan partiküllere çarpar ve dalga boyunda değişikliğe uğrar.

Tahmin edilebileceği gibi sıvı içerisindeki partiküllerin yapmakta oldukları rastgele hareketlerin hızları o partiküllerin boyutlarına bağlıdır: Küçük moleküller daha hızlı hareket ederken, büyük moleküller daha yavaş hareket edecektir. 0.1 ms gibi küçük bir zaman dilimi göz önüne alındığında, başlangıç ve bitiş anları kıyaslandığında bu durum partiküllerin hareket hızlarını ortaya çıkaracak ve buradan da bu partiküllerin boyutları hakkında hesaplama yolunu açacaktır.

DLS metodunda partikül boyutu indirekt olarak hesaplanmaktadır. İlk olarak ölçülen ışık şiddetidir. Işık şiddeti dağılımının zamanla değişmesiyle korelasyon fonksiyonu oluşturulur, bu fonksiyon kullanılarak yayılım katsayısı hesaplanır. En sonunda da yayılım katsayısı Stokes-Einstein denkleminde kullanılarak hidrodinamik boyut hesaplanır. Yani DLS metodu ile partikül boyutu ölçüldüğünde, aslında ölçülen partikülün hızıyla yayılan kürenin çapı olmaktadır. Bu çap yayılım katsayısından hesaplandığı için, yayılım katsayısını etkileyen tüm faktörler, sonucu etkileyecektir. Örneğin partikül yüklüyse, çözücü ortamındaki partiküle zıt yüklü olan bir miktar iyon partikül yüzeyine tutunacak ve bir elektrik çift tabakası oluşturacaktır. İşte bu durumda ölçülen çap, bu elektrik çift tabakasının da dahil olduğu şekildedir (Şekil 4.9.4).



Şekil 4.9.4. Su içerisindeki bir nanopartikülün yüzeyinde yüklerin gösterimi

Işın kaynağı olarak kullanılan lazer ile ölçüm yapılan çözeltinin konulduğu küvet arasında kalan boyut zayıflatıcı (söndürücü), lazer ışığının belirli bir şiddet değeri arasında tutulmasını sağlamaktadır. Boyut zayıflatıcı kullanımı bir mecburiyettir, çünkü büyük partiküllerin yer aldığı bir çözelti veya derişik bir sistem ışığı çok miktarda saçacağından sağlıklı ölçüm yapabilmek için ışık şiddetinin düşürülmesi gerekmektedir. Aynı durum küçük partiküllerin yer aldığı başka bir çözelti için veya seyreltik bir örnek için de tam tersidir.

Şekil 4.9.5’de yer alan dedektör (Avalanche Photodiode Detector-APD), saçılan ışığın şiddetini ölçmektedir. Teorik olarak bir partikül ışığı tüm yönlerde saçmaktadır, saçılan ışığı ölçmek için kullanılacak dedektör her yöne yerleştirilebilir. Lazer ışık saçılması sistemleri incelendiğinde, dedektör genellikle örnek çözeltisinden geçirilen ışığa 173° veya 90° açılar kullanılarak yerleştirilmektedir. Deneylerde kullanılan cihaz için bu açı 173° ’dir. Geri saçılım (Back scattering) ölçümü denilen bu yerleşimin bazı avantajları bulunmaktadır:

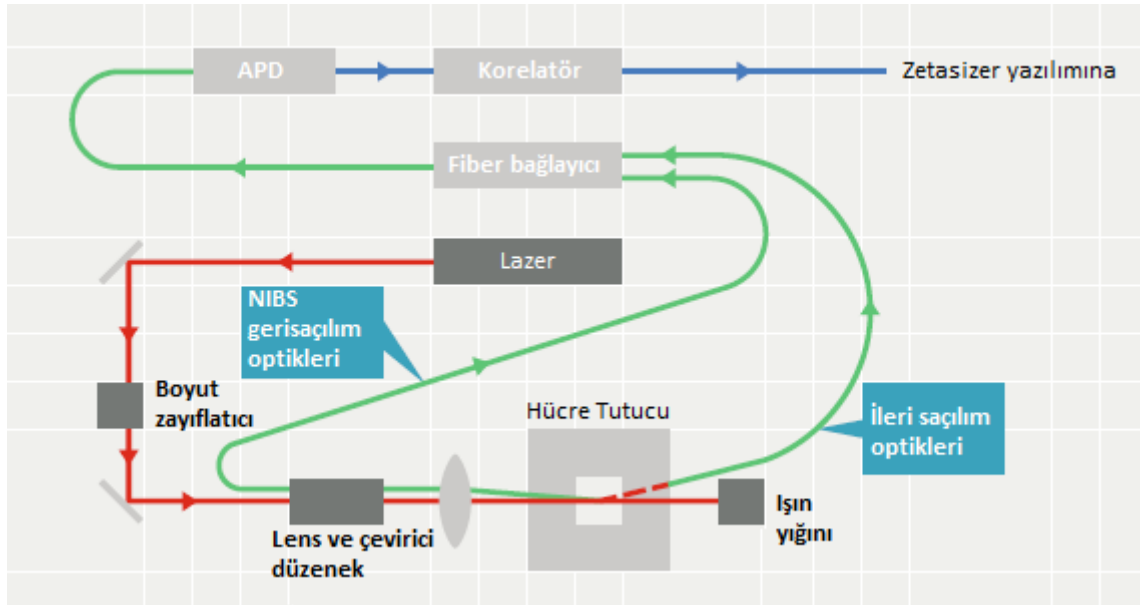


- Geri saçılım ile ölçülen lazer ışığının, örnek çözeltisi içinden geçmediği için, bir partiküle çarptıktan sonra başka bir partiküle çarpma olasılığı yoktur. Bu duruma çoklu saçılma denilir ve derişimi yüksek çözeltilerle yapılan ölçümlerdeki kısıtlamayı, kullanılan kısa ışık yolu ile ortadan kaldırmaktadır.

• Örnek çözeltisi içerisine kolayca karışabilecek toz partikülleri, ölçümü yapılacak partiküllere göre çok büyüktür. Büyük partiküller genel olarak ileri yönde ışığı saçılımı yaptıklarından dolayı, toz tanecikleri nedeniyle oluşan deneysel hata, geri saçılım metodu ile azalmaktadır.

• Çoklu saçılma en az 180° açıda görülmektedir. Bu durum yüksek derişime sahip çözeltilerle çalışmayı mümkün kılmaktadır.

Dedektörde ölçülen ışık şiddeti, elektronik sinyaller haline dönüştürölüp korelatöre gelir. Korelatörde küçük zaman aralıklarında saçılan ışığın şiddet değeri karşılaştırılır ve ışık şiddetinin ne hızla değıştiğı bulunur.



Şekil 4.9.5. Zetasizer cihazının basit şeması

Korelatör belirli bir zaman aralığında alınmış iki sinyal örneğinin ne derece benzediğini ölçmektedir. Rastgele hareket eden bir partikülden saçılan bir ışık ışını için, (t_1) anında dedektöre düşen bir sinyalin şiddeti, (t_1+t) anında alınan sinyal şiddeti ile benzer olduğundan iki sinyalin korelasyonu iyidir. Ancak (t_1+2t) anında alınan sinyal (t_1) anında ölçülen sinyalle

benzer olmasına rağmen, benzerlik (t_1+t) zamanındaki kadar iyi olmaz. Bu durum gerçekleşiyorsa korelasyon zamanla azalacaktır. Korelasyonun azalması partiküllerin aglomere olması ya da çökmesi veya ikisinin beraber gerçekleşmesi olabileceği gibi, yüksek konsantrasyona sahip örnek hazırlanması veya malzemenin kendisinin fotonik özellikler gösteriyor olmasıyla bağlantılıdır. Bu nedenle çalışılacak malzemenin bulk özelliklerinin iyi bilinmesi gerekir. Korelasyonun iyi olmadığı durumlarda örneklerin uygun şekilde hazırlanması gerekmektedir. Bu durum değişik örnekler için farklı metotların oluşturulmasını gerektirmektedir.

Bu cihaz için korelatör 25 ns den 8000 s'ye kadar, maksimum 4000 kanalda çalışmaktadır. Cihazın sıcaklık kontrolü 0 °C ile 90 °C arasında ± 0.1 °C hassasiyetle yapılmaktadır. Cihazda kullanılan lazer 4 mW gücündedir ve 633 nm dalga boyuna sahiptir. Cihazın partikül boyut dağılımı ölçüm aralığı 0.3 nm ile 10 μ m olarak bildirilmektedir. İki farklı açı ile ölçüm yapan cihazdaki dedektör açıları 13° ve 173° olarak verilmiştir. Zeta potansiyel ölçüm aralığı ± 500 mV'tan büyük olan alanda yapılırken, mobilite aralığı ± 20 μ cm/V.s'den büyüktür. Şekil 4.9.5'te cihazın basitleştirilmiş şeması verilmektedir.

4.9.1.2. Brownian hareketi

Brownian hareketi katı partiküllerin bir akışkan içerisinde sıvı ya da gaz molekülleri gibi başka partiküllere çarpması sonucu oluşan rastlantısal harekete verilen isimdir.

Rastlantısal hareketleri ilk inceleyen bilim insanı biyolog, fizyolog ve kimyager Jan Ingenhousz olduğu çeşitli kaynaklarda yer alsa da bu hareketlerin yaklaşık 45 sene sonra

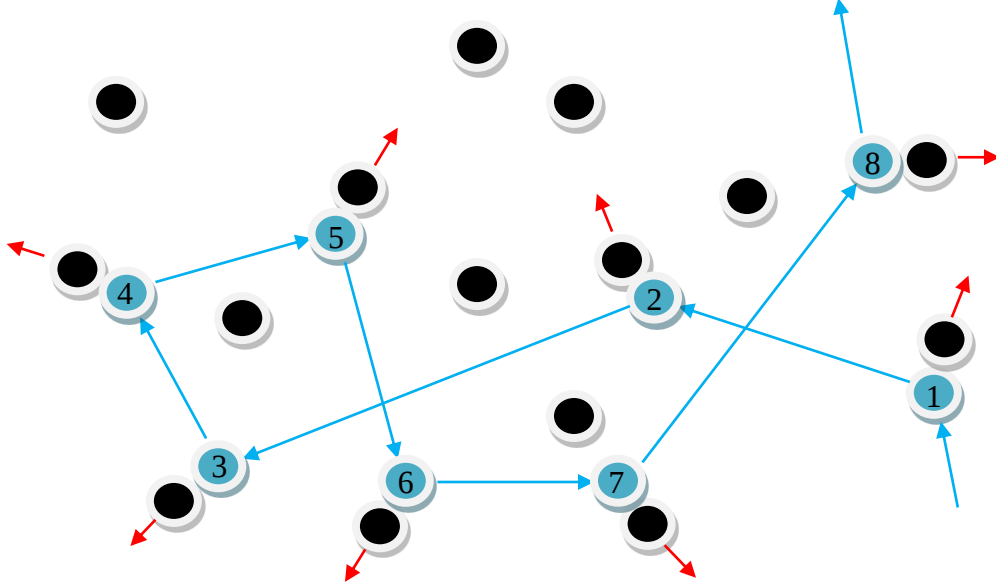


botanikçi Robert Brown tarafından bulunduğu kabul edilmektedir. Brown, polen partiküllerinin hareketini mikroskop ile incelerken bu hareket mevcuttu ancak hareketin kaynağını bulamamaktaydı. Bir süre polenlerin canlı olabileceği konusunda bir düşünceye de kapılan bilim adamı, toz parçacıkları üzerinde aynı gözlemi yapınca, polenlerin canlı olmadığı konusunda emin olmuştur. Buna rağmen hareketin kaynağını saptayamamıştır.

İlerleyen zamanla bu hareket; Albert Einstein tarafından rastlantısal hareketin moleküller gibi mikroskop ile göremediğimiz çok küçük partiküllerin bombardımanı nedeniyle oluştuğunun kanıtlanmasıyla Brown Hareketi olarak adlandırıldı. Brown zamanında moleküller tartışmalı

bir kavramdı ve bu hareketin gözlemcisi Robert Brown anısına, Brownian Movement yani Brownian hareketi adı verilmiştir.

Albert Einstein ve Norbert Wiener tarafından matematiksel model temelleri atılmış Brownian hareketi, uygulamada ısı transferinden borsa değişimlerine kadar kullanılmaktadır.



Şekil 4.9.6. Brownian hareketi

4.9.2. Amaçlar

Zeta potansiyel ve partikül boyut dağılımı ölçümünün, lazer saçılım teknolojisi kullanan bir cihazla yapılmasının öğretilmesi ve bu ölçümler sırasında dikkat edilmesi gereken hususların öğrenciye aktarılması hedeflenmektedir. Ölçüme hazırlanırken gerekli prosedür oluşturmaya dair farkındalık oluşturmak da yan hedeflerden biridir. Partikül boyut dağılımı ölçümü sonucunda elde edilen değerlerin kullanılarak MS Excel®’de değerlendirilmesi sonucunda üretilen raporlar ile cihazın oluşturduğu raporların arasındaki benzerlik ve farkların gözlenmesi ve raporlama kolaylığının anlatılması amaçlara hizmet etmektedir.

4.9.3. Materyal ve Metot

Örneklerin çözücü içerisinde askıya alınması için metot geliştirilmeden bahsedilecek ve ultrasonik homojenizasyon başta olmak üzere gerekli cihazlarla malzemenin askıya alınması sağlanacaktır.

Hazırlanan askıya alınmış örnekte Malvern Zetasizer Nano ZS cihazında bir “dip cell” tip kuvvet kullanılarak zeta potansiyel ölçümü yapılacaktır. Zeta potansiyel ölçümü sonucu uygun

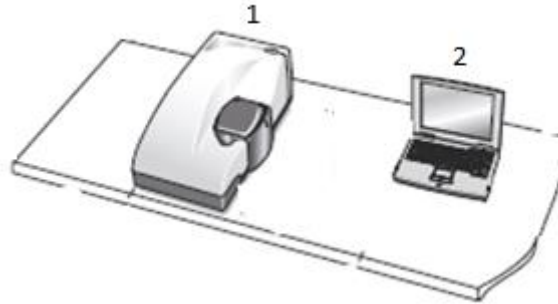
aralıkta alınincaya kadar örnek üzerinde çalışılacak ve uygun aralıkta zeta potansiyel ölçümü sonrasında partikül boyut dağılımı analizi yapılacaktır. Partikül boyut dağılımı ölçümünde “quartz cell” tipi kuvet kullanılacaktır. Üretilen boyut dağılım değerleri ve raporlama sonrasında oluşturulan grafikler öğrenciye dijital olarak aktarılacak ve istenilen hesaplamaları yapmaları istenecektir. Yapılacak hesaplamalar istatistiksel hesaplamalar olacaktır.

4.9.3.1. Hesaplamalar

Deney sonuçlarının istatistiki olarak verilmesi bölümünden faydalanılarak istenilen hesaplama ve grafikler yapılacaktır.

4.9.4. Deney Sistemi

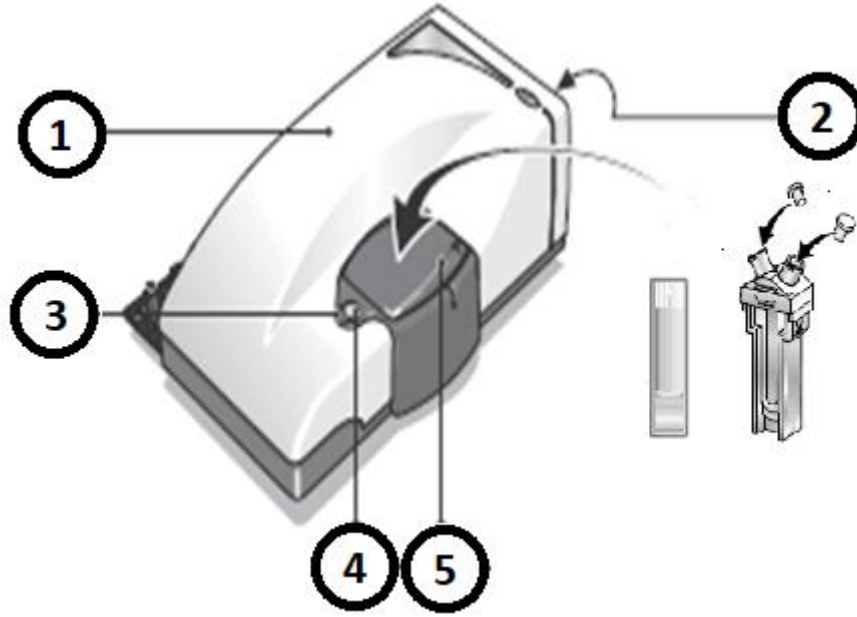
Malvern Zetasizer cihazı, süspansiyon ya da emülsiyon halindeki hammadde ya da ürünlerin partikül boyut ve zeta potansiyel değerlerinin belirlenmesi için kullanılmaktadır. Cihaz tek başına kullanılmayıp operasyon ve raporlama için bilgisayar ile birlikte kullanılmaktadır (Şekil 4.9.7).



Şekil 4.9.7. Zetasizer cihazı (1. Zetasizer cihazı, 2. Bilgisayar)

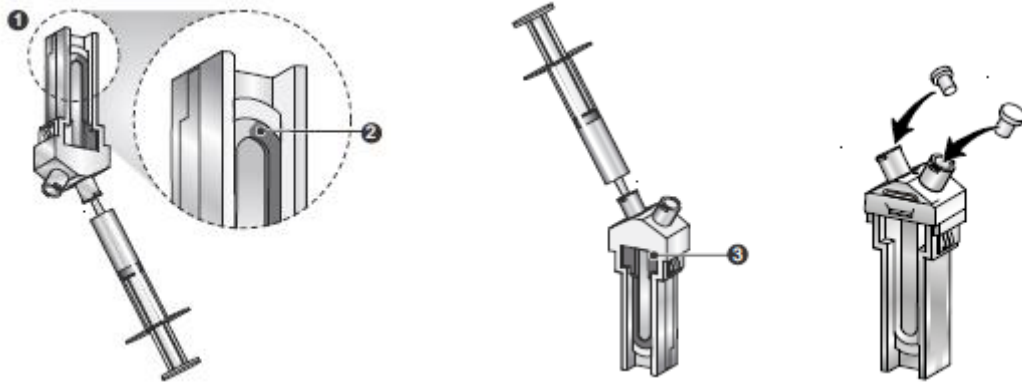
Cihazda ölçüm işlemine başlamadan önce Şekil 4.9.4’te görülen kısımların herbirinin ayrı ayrı açılması gerekir. Daha sonra bilgisayar ekranında kullanıma hazır olan zetasizer ikonu tıklanarak program çalıştırılır. Şekil 4.9.8’de zetasizer cihazının kısımları gösterilmektedir. Kısımlar sırasıyla şöyledir:

1. Optik kısım
2. Panel
3. Hücre erişim düğmesi
4. Durumu bildirme ışığı
5. Hücre alanı



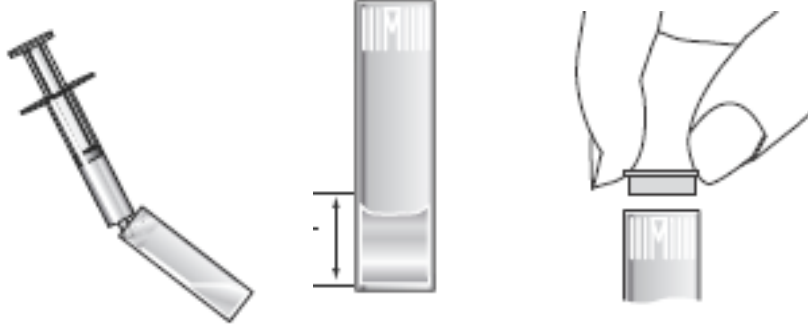
Şekil 4.9.8. Zetasizer cihazının kısımları

Eğer zeta potansiyeli ölçümü yapılacaksa “Dip cell” tipi hücre kullanılmalıdır. Şekil 4.9.3’te ilgili hücre gösterilmektedir. Zeta potansiyeli ölçümü için kullanılan hücrenin nasıl doldurulması gerektiği Şekil 4.9.9’da gösterilmektedir. İçerisinde hiç balon kalmayacak şekilde yarısına kadar aşağıya doğru tutularak doldurulan hücre yarısından sonra çevrilip tepeden tamamlanarak doldurulmakta ve tıpları kapatılmaktadır.



Şekil 4.9.9. Zeta potansiyeli ölçümüne hücrenin doldurulması

Cihazda boyut analizi yapılacaksa “Quartz cell” hücre tipi seçilmelidir. Şekil 4.9.10’da ilgili hücre gösterilmektedir.

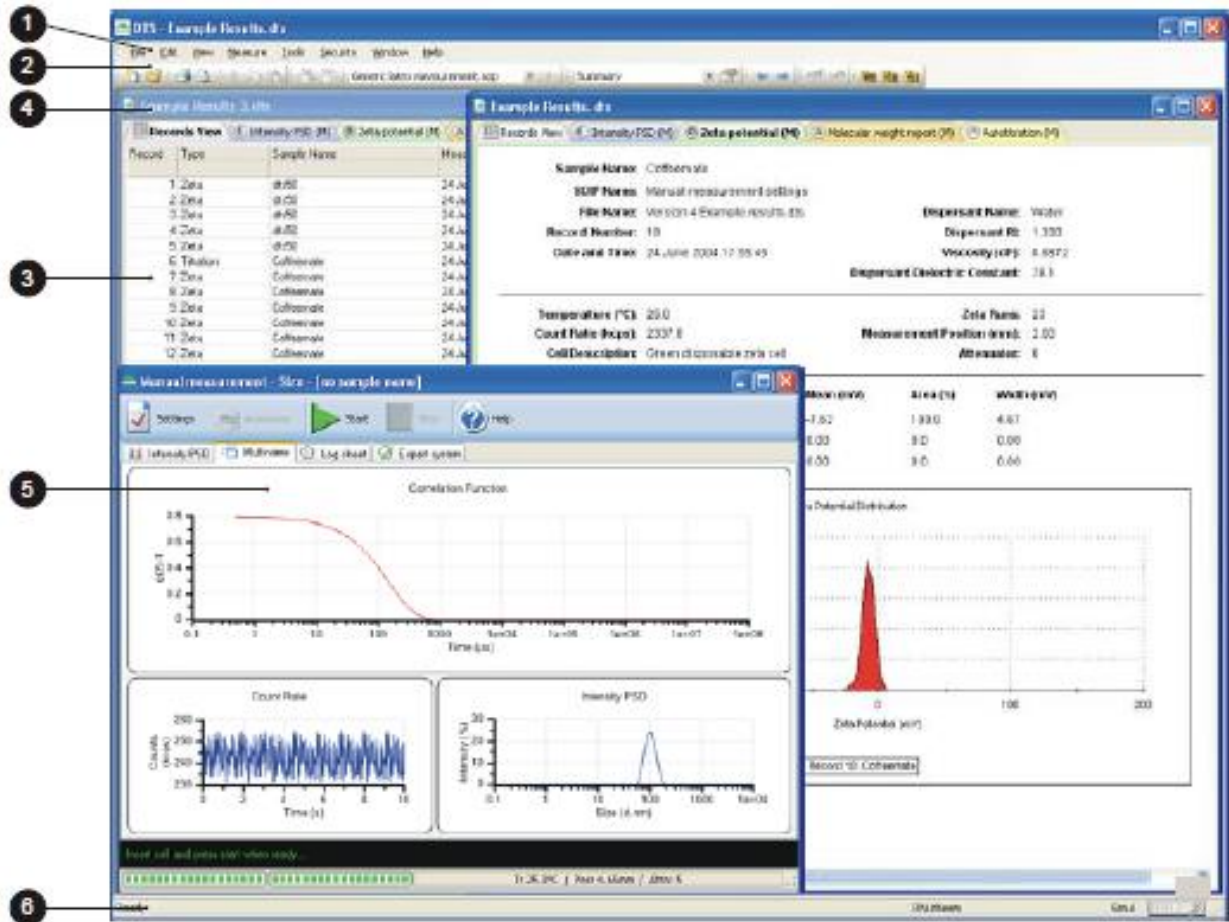


Şekil 4.9.10. Boyut analizi için hücrenin doldurulması

Boyut analizi için kullanılan hücre, Şekil 4.9.10’da görüldüğü gibi hiç balon kalmayacak şekilde hafif eğimli ve yavaş yavaş doldurulmalıdır. Doldurma sonrasında kapağı kapatılır.

Şekil 4.9.8’de görülen hücre erişim butonuna basılarak hücre alanı kapağı açılır ve hücre cihaza yerleştirilir. Ardından hücre erişim alanı kapağı kapatılır. Şekil 4.9.11’de zetasizer yazılım ekran görünümü görülmektedir. İlk açıldığında sadece 3 numaralı kısım olan ölçüm dosyası penceresi açılır.

- Ölçüm yapılabilmesi için Standart Operasyon Prosedürü (Standart Operating Procedure-SOP) denilen çalışma alanının oluşturulması gereklidir. 1 numaralı kısımdaki file kısmı yeni SOP oluşturma ve kaydetme amacı için kullanılır. Eğer bir SOP varsa “measurement” kısmından “Start SOP” butonuna basılır. SOP seçilir ve 5 numaralı pencere açılmaktadır.
- Eğer manuel ölçüm yapılacaksa “measurement” kısmındaki “manual” kısmını tıklayarak gerekli parametreler girilir ve 5 numaralı pencere açılmaktadır.
- 5 numaralı pencereden “start” tuşuna basılarak ölçümü başlamaktadır. 6 numaralı kısımda analiz devam ederken durum izlenebilmekte ve analizin hangi kısmında olduğu görülebilmektedir.
- Analiz devam ederken 5 numaralı pencereden log sheet, intensty PSD+ summary gibi ikonlar tıklanarak analiz sonuçları görülebilmektedir.
- Analiz bittiğinde 4 numaralı pencereden raporlanmak istenilen numuneler seçilmekte, intensty PSD, Zeta Quality Report gibi kısımlar tıklanmak suretiyle analiz sonuçları görülebilmekte ve print butonuna basarak çıktı alınabilmektedir.



Şekil 4.9.11. Zetasizer yazılım ekran görünümü

Metot Geliştirme Adımları

Önce maddenin çözünmediği uygun bir dağıtıcı seçilmelidir. Söz konusu dağıtıcı kullanılarak arzu edilen seyreltmelerle numuneler hazırlanır. Yapılan analizin doğru olması “Quality report”ın verdiği uygunluğa bağlıdır. Bu kısım uygun değilse farklı seyreltmeler kullanılarak numuneler hazırlanır ve ölçüm yapılarak “Quality report” uygun olan aranmalıdır.

Metot Validasyonu İşlemi

Özgünlük: Zeta potansiyeli cihazların yapılan analizleri için seçiciliği uygulamanın kesin bir kuralı yoktur. Metot uzmanı metot geliştirme esnasında yapılan işlemlere göre karar vermektedir.

Aralık: İdeal olarak cihazın aralığı numunenin boyut ve zeta potansiyel aralığını kapsayacak şekilde olmalıdır. Malvern Zetasizer Nano ZS cihazında boyut aralığı 0.3 nm ile 6000 nm arası, zetapotansiyeli için boyut aralığı 5 nm ile 10000 nm ve moleküler ağırlık için aralık 1000 Da ile 2×10^7 Da olup ilaç sektörü için yeterli bir aralıktır.

Kesinlik: Boyut içinde zeta potansiyeli içinde aynı örnekten homojen bir şekilde yapılan 6 adet numuneden her biri ikişer kez ölçülerek elde edilen sonuçların ortalamasını alarak değerlendirme yapılmalıdır.

Laboratuvar içi kesinlik: Cihaz ile yapılan boyut ve zeta potansiyel analizlerinde aynı örneğin farklı analistler tarafından farklı günde çalışılması ile elde edilen sonuçların birbirine yakın olması gerekir. Aynı örnekten hazırlanan 6 adet numune için her bir numune 2 kez okutularak elde edilen sonuçların ortalamasını alarak değerlendirme yapılmalıdır. Ölçülen 6 adet numunenin sonuçlarının % Relatif Standart Sapma (Relative Standard Deviation-RSD) değeri % 2.0 olmalıdır. Kesinlikte elde edilen 6 adet numunenin sonuçlarını ortalaması ile Laboratuvar İçi Kesinlik analizinde elde edilen 6 adet numunenin sonuçlarının ortalaması arasındaki fark % 2.0'dan az olmalıdır.

Sağlamlık: Hazırlanan numunenin ultrasonik homojenizasyon süresi, numune hazırlanırken karıştırma süresi gibi küçük değişimlerle aynı örnekten hazırlanan numuneler analiz edilmelidir. Her bir numuneden 3 kez ölçüm yapılarak sonuçlar değerlendirilmelidir.

Çözelti stabilitesi: Laboratuvar koşulları altında, test süresince (24 saat), numune çözeltisinin stabil olup olmadığı kanıtlanmalıdır. Aynı miktar/yığından başlangıçta belirlenen şekilde hazırlanan numune ile farklı zaman aralıklarında tekrarlanan 5 ölçüm alınması önerilmektedir.

Sistem uygunluğu: Zeta potansiyeli cihazları kalibre edilemez. Bunların doğru ölçtüklerini kanıtlamak için zeta potansiyeli standartları ile ölçüm yapılmaktadır. Bu parametre için zeta potansiyeli standardı okutularak sistem uygunluğunu kontrol edilmelidir.

Final raporu: Çalışmanın bitiminde bütün çalışmaların sonuçlarını içeren ayrıntılı bir validasyon raporu hazırlanamalıdır.

Cihazın Temizliği, Bakım ve Kalibrasyonu

Cihaz sadece dış bölümünü nemli bir bez yardımı ile temizlenmelidir. Temizlik esnasında cihazın ana gövdesi yerinden oynatılmamalı veya kaydırılmamalıdır. Temizlik işlemi yapılırken cihaz çalıştırılmamalıdır.

Ölçüm sonrasında kullanılan hücre önce dispersant, sonra alkol ve su geçirilerek iyice temizlenmeli ve kuru bir şekilde kapağı kapatılarak saklandığı yere konulmalıdır.

Cihazın periyodik bakım ve kalibrasyon işlemleri ilgili firma tarafından yapılır. Herhangi bir arıza durumunda da ilgili firma bilgilendirilmez.

4.9.5. Hazırlık Soruları

1. DLS nedir? Açıklayınız.
2. Zeta potansiyel ne işe yarar?
3. Zeta potansiyeli tarif ediniz.
4. Partikül dağılımı nedir? Önemi nedir?
5. Ultrasonik homojenizasyon nedir?
6. RSD nedir?
7. PSD nedir?
8. Özgünlük nedir?
9. SOP nedir?
10. Brownian hareketi nedir?
11. Elektroforez nedir?

4.9.6. Kaynaklar

- [1] Zetasizer Nano ZS, User Manual, Malvern, 2017.
- [2] Water and wastewater Engineering, Mackenzie L. Davis, McGraw Hill..
- [3] <http://www.malvern.com>
- [4] Yalçın, Yalaz, “pH duyarlı latekslerin sentezi ve florometrik karakterizasyonu”, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Danışman: Prof. Dr. Ali Tuncel, Ankara, 2006.
- [5] Akın, M. Bora, “Çinko oksit kristalizasyonunun polielektrolitlerle kontrolü”, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Danışman: Prof. Dr. Mualla Öner, İstanbul, 2011.
- [6] <http://biyokure.org>
- [7] <http://www.americanpharmaceuticalreview.com/Featured-Articles/139288-An-Overview-of-the-Zeta-Potential-Part-3-Uses-and-Applications/>
- [8] <https://www.britannica.com/biography/Jan-Ingenhousz>

4.10 Alev Fotometresi ile Element Tayini

4.10.1. Genel Bilgiler

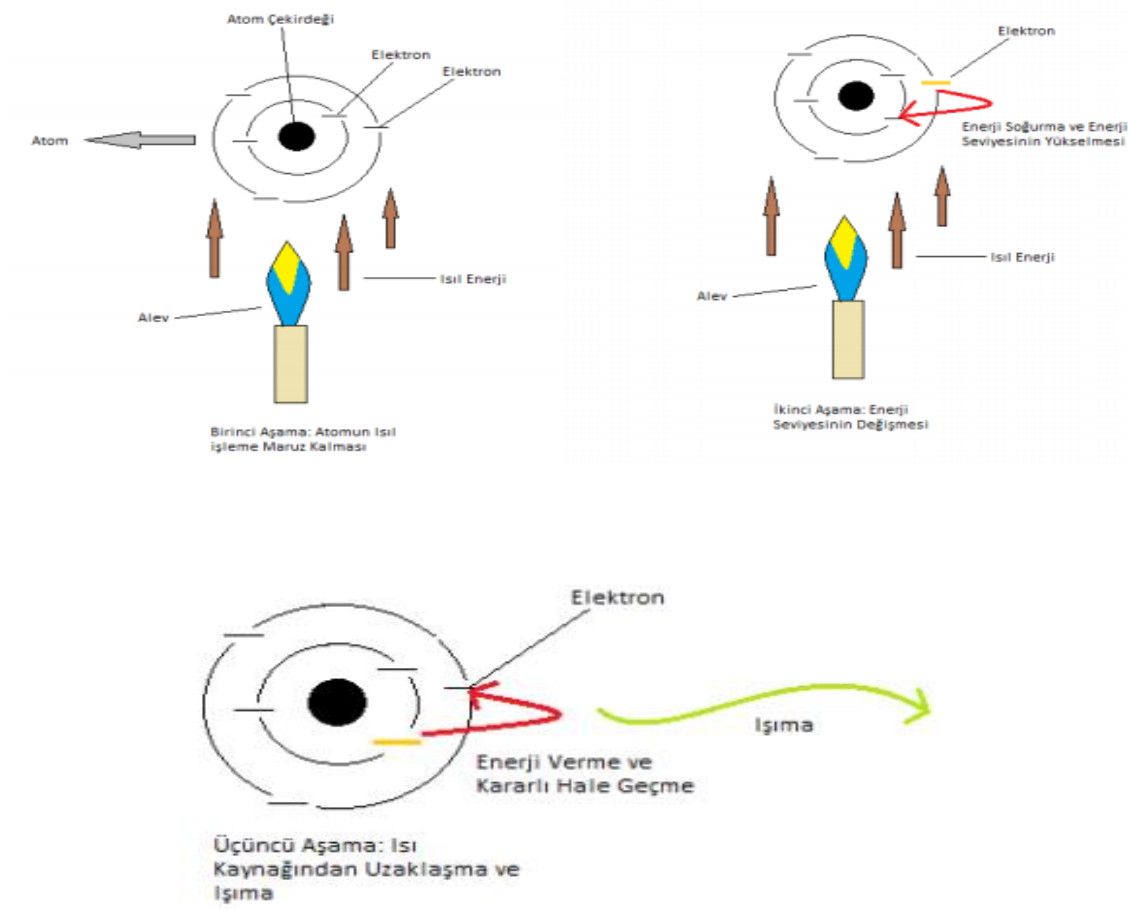
Alev atomik emisyon spektrofotometresi olarak adlandırılan alev fotometresi nispeten eski analiz yöntemlerinden birisidir. Analitik yöntem olarak, atomik emisyon, çözeltideki eser metal iyonlarının belirlenmesi için hızlı, basit ve hassas bir yöntemdir. Alev plazmadaki gaz-faz atomlarından yayılan emisyon (ışınım) kendine özgü doğasından dolayı, bu yöntem diğer ölçümü bozacak dış etkenlerden (girişim) çok fazla etkilenmez. Yöntem birçok metalik element için uygundur. Özellikle, Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , ve Ba^{2+} gibi alevin nispeten düşük sıcaklıklarında kolaylıkla ışıma yapabilen yüksek enerji seviyelerine sahip metalik elementler için uygundur. Metal özelliği göstermeyen elementler alev fotometresinde belirlenemezler. Alev fotometrisi kesin sonuçlardan çok o andaki deneysel şartlara bağlı olarak elde edilmiş değerler verir. Yani, elde edilen değerlerin doğruluğunda aletin kalibrasyonun iyi yapılmış olması temeldir. Çok farklı deneysel değişkenler alevden yayılan ışığın yoğunluğunu etkiler. Bu yüzden, doğru sonuçlar elde edebilmek için kalibrasyon çözeltilerin dikkatli hazırlanması ve aletin kalibrasyonun da dikkatlice ve sıklıkla yapılması önerilir. Aşağıdaki şekilde bir alev emisyon fotometresi görülmektedir



Şekil.4.10.1 Alev Emisyon Fotometresi

Atomik emisyon oda sıcaklığındaki bir maddenin atomlarının çoğu temel hâldedir. Temel hâldeki atomlar bir alev üzerine çözelti çok küçük damlacıklar halinde (sis şeklinde) püskürtülür. Alevin ısı etkisiyle, çözeltideki madde atomlarının elektronları uyarılır ve bu şekilde daha üst bir enerji seviyesine çıkar. Uyarılmış hâl kararsız hâldir ve uyarılmış atomun ömrü kısadır; kararsız olan bu elektronlar, kararlı hale gelmek için eski enerji düzeylerine dönerken aradaki enerji farkını kendi atom numaralarına özgü dalga boyunda ışık olarak dışarı salarlar. Bu ışık, çözeltideki madde konsantrasyonu ile orantılıdır ve alev fotometresinde filtreler yardımıyla ölçülür. Temel hâldeki atomlar bir kaynak ile uyarılarak

uyarılmış enerji düzeyine çıkarlar. Atom veya molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir ve böylece sistemden bir ışık yayılması (ışık emisyonu) gözlenir[1].



Şekil 4.10.2. Temel Halden Uyarılmış Hâl, Uyarılmış Halden Temel Hâle Dönen elektronlar

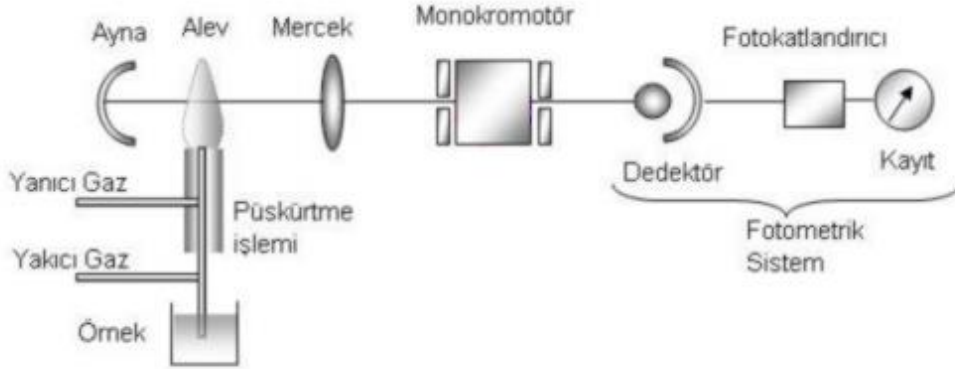
Element	Dalga Boyu [nm]					Alev Rengi
	800	700	600	500	400	
Lityum						kırmızı
Sodyum						sarı
Potasyum						menekşe
Kalsiyum						kırmızı
Stronsyum						kırmızı
Baryum						yeşil

Enerji, Frekans ve Dalga Sayısında Artış

Şekil 4.10.3. Elementle ilgili olarak elde edilen alev renkleri

4.10.2. Kullanılan cihaz

Emisyon frekansını ölçerek atomun türünü belirleyebiliriz. Emisyon şiddetini ölçerek o atomun incelenen materyaldeki konsantrasyonunu belirleyebiliriz

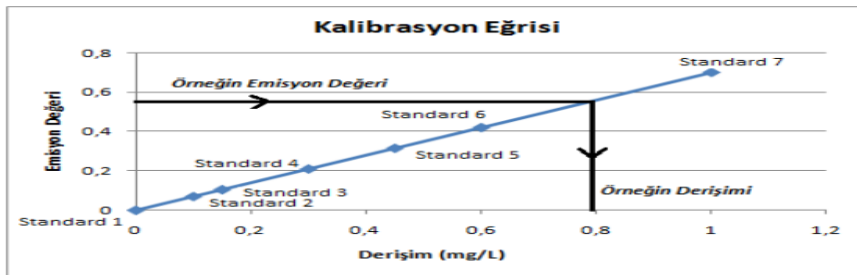


Şekil 4.10.4. Alev fotometresinin genel şeması

Teknik açıdan numunenin aleve verilmesi, (numune uygulanması) uygun alevin oluşturulması ve emisyonun ölçülmesi gibi basamaklar önemlidir.

4.10.3. Cihaz ile ölçüm

Alev fotometresi çalıştırılır ve filtre ayarı istenilen elemente getirilir. Çok nokta kalibrasyonu için alev fotometresinin kılcal borusunun içi saf su ile tamamen temizlendikten sonra 100 mL'lik balon joje içine konulan ilk standart okutulur ve ekranda görülen emisyon değeri kaydedilir. Tekrar kılcal boru saf su ile temizlendikten sonra ikinci standart okutulur. Bu işleme standartların tamamı okutuluncaya kadar devam edilir ve kalibrasyon eğrisi çizilir. En son derişimi bilinmeyen numune alev fotometresinde ölçülerek emisyon değeri okunur ve kalibrasyon eğrisine yerleştirilerek derişimi belirlenir. İki nokta yada üç noktaya göre cihaz kalibre edilebilirse, kalibrasyon eğrisi çizdirmeden de okuma yapmak mümkün olacaktır.



Şekil 4.10.5. Kalibrasyon Eğrisi

Alev fotometrisinde alev son derece stabil olmalıdır. Zaman içinde alevin ısısı ya da yapısı değişecek olursa numunenin vereceği emisyonunda değişecektir. Alev hızlı iniş çıkışlar göstermemelidir. Alevin ısısı incelenecek atomları uyarabilecek kadar yüksek olmalıdır. Ne kadar yüksek olursa uyarılan atomların total atom sayısına oranı o kadar yüksek olacaktır. Ancak çok sıcak olursa uyarılma derecesi çok fazla olur ve elektronlar tümüyle atomdan koparılıp iyonizasyonla sonuçlanabilir[2].

Alev oluşturmada genel olarak propan, bütan, asetilen ve hidrojen yakıtları kullanılır. Hidrojen yakıt olarak kullanıldığında oksidan oksijen diğerlerinde havadır. Çeşitli gazlar ve ısı dereceleri çizelge 4.10.1’de verilmiştir[3].

Çizelge 4.10.1. Alev fotometrelerinde kullanılabilen yanıcı ve yakıcı gazlar ve ısı dereceleri

Gaz Karışım	Alev Isısı(°C)
Doğal Gaz-Hava	1840
Propan-Hava	1925
Hidrojen-Hava	2115
Asetilen-Hava	2250
Hidrojen-Oksijen	2700
Doğal gaz-Oksijen	2800
Propan-Oksijen	2850
Asetilen-Oksijen	3110

4.10.4. Amaç

Alev fotometresinin temel ilkelerinin incelenmesi ve standart katma yöntemi ile verilen bir örnekteki elementlerin derişiminin bulunması

4.10.5. Cihazla çalışırken şu hususlara dikkat edilmelidir

- Cihaz üzerindeki açma-kapama düğmesi açıldıktan sonra 1-2 dakika beklenip sistemin çalışması sağlanmalı, daha sonra gaz dedantörü açılarak yakılmalıdır.
- Cihazın verimli bir şekilde çalışabilmesi ve doğru sonuçlar verebilmesi için 15 dakika önceden yakılarak ısınması gereklidir.

- Cihaz çalışırken baca ünitesinin üst kısmına dokunulmamalı, bacaya bir metreden yakın mesafeye hiçbir şey konulmamalı ve bacadan aşağıya kesinlikle bakılmamalıdır.
- Kompresörden gelen hava hortumunda oluşacak nem, yoğunlaşma, yağ veya toz kararsız okumalara neden olacaktır. Böyle durumlarda, kullanma kılavuzunda belirtilen uygun bir filtre veya su separatörü kullanılmalıdır.
- Kararsız okumalar, gazın kirli oluşundan kaynaklanabilir. Eğer bu tür bir şüphe varsa ya uygun bir filtre kullanılmalı veya gaz değiştirilmelidir.
- Alev, hem kompresörden gelen hem de ortamda bulunan oksijen ile yanmaktadır. Ortamda oluşacak herhangi bir kirlilik, cihazın performansını etkiler. Ortamda buharlaşabilen hidrokarbonların mevcudiyetinden kaçınılmalıdır. Çok düşük seviyelerde bile olsa ortamda alkol, boya, parfüm ve sigara dumanı bulunması problemlere neden olacaktır.
- Numune, daima numune kabının üst yarısından emdirilmelidir. Kabin alt kısmında oluşabilecek tortu veya parçacıklar, nebulizerin ucuna takılan kılcal boruda tıkanmalara neden olabilir. Herhangi bir şekilde zedelenen veya tıkanan kılcal boru değiştirilmelidir
- Standartların hazırlanmasında gereken titizlik gösterilmelidir. Cihazın performansı kalibrasyon standartlarının saflığına ve doğruluğuna bağlıdır.
- Cihaza, tuz konsantrasyonu yüksek solüsyonlar emdirildiğinde kapatma işleminden önce daha uzun süre saf su verilmeli ve iyi bir temizleme sağlanmalıdır. Cihaz kapatılmadan önce en az 5 dakika saf su kullanılarak çalıştırılmalıdır.
- Cihaz kısa süre için kapatılacaksa açma-kapama düğmesine basarak kapatmak yeterli olacaktır. Ancak uzun süreli kapatmalarda mutlaka önce gaz tüpünün vanasının kapatılması ve ondan sonra açma-kapama düğmesinin kapatılması gerekir.
- Cihazın periyodik bakımları mutlaka zamanında ve yetkili teknik servislerce yapılmalı, standartlara uygun yedek parçalar kullanılmalıdır[5].

4.10.6 . Hazırlık Soruları

6. Alev Fotometresinde hangi elementlerin analizi yapılabilir

7. Cihazla çalışırken dikkat etmeniz gereken hususlardan beş tanesini yazınız?
8. Alev Fotometresinin genel şemasını çiziniz?
9. Alev fotometresinin çalışma mantığını açıklayınız ?
10. Kalibrasyon eğrisini oluşturmanın amacı nedir
11. 1000 ppm stok Na çözeltisinden, 100 ml balon jojelere 1-5-10 ppm stok Na çözeltisi nasıl hazırlarsınız?
12. Saf NaCl ile, 1 litrelik balon jojeye 1000 ppm stok Na çözeltisi nasıl hazırlarsınız?(Na=23 , Cl=35)

4.10.7. Kaynaklar

- [1] Milli Eğitim Bakanlığı 2012 , Kimya Teknolojisi, Alev Fotometresi 524KI0266
- [2] Çevre Mühendisliği Bölümü Deney Föyü 2016, Bülent Ecevit Üniversitesi
- [3] Aktaş Ö, Kirman A, Genel Kimya -2 Laboratuvarı Deneyleri, KİMYA -II LABORATUARI DENEYLERİ Kafkas Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği, Kars
- [4] D.A.Skoog, D.M. West, II. Ed. 1981, Principles of Instrumental Analysis
- [5] Gümüştas M.K., Biyokimya Spektroskopik Teknikler İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Biyokimya Anabilim Dalı, Fatih-İSTANBUL