

YIL : 7 CİLT : 3 SAYI : 30 AĞUSTOS 1968

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

SÜMERBANK

SÜMERBANK

SÜMERBANK

SÜMERBANK

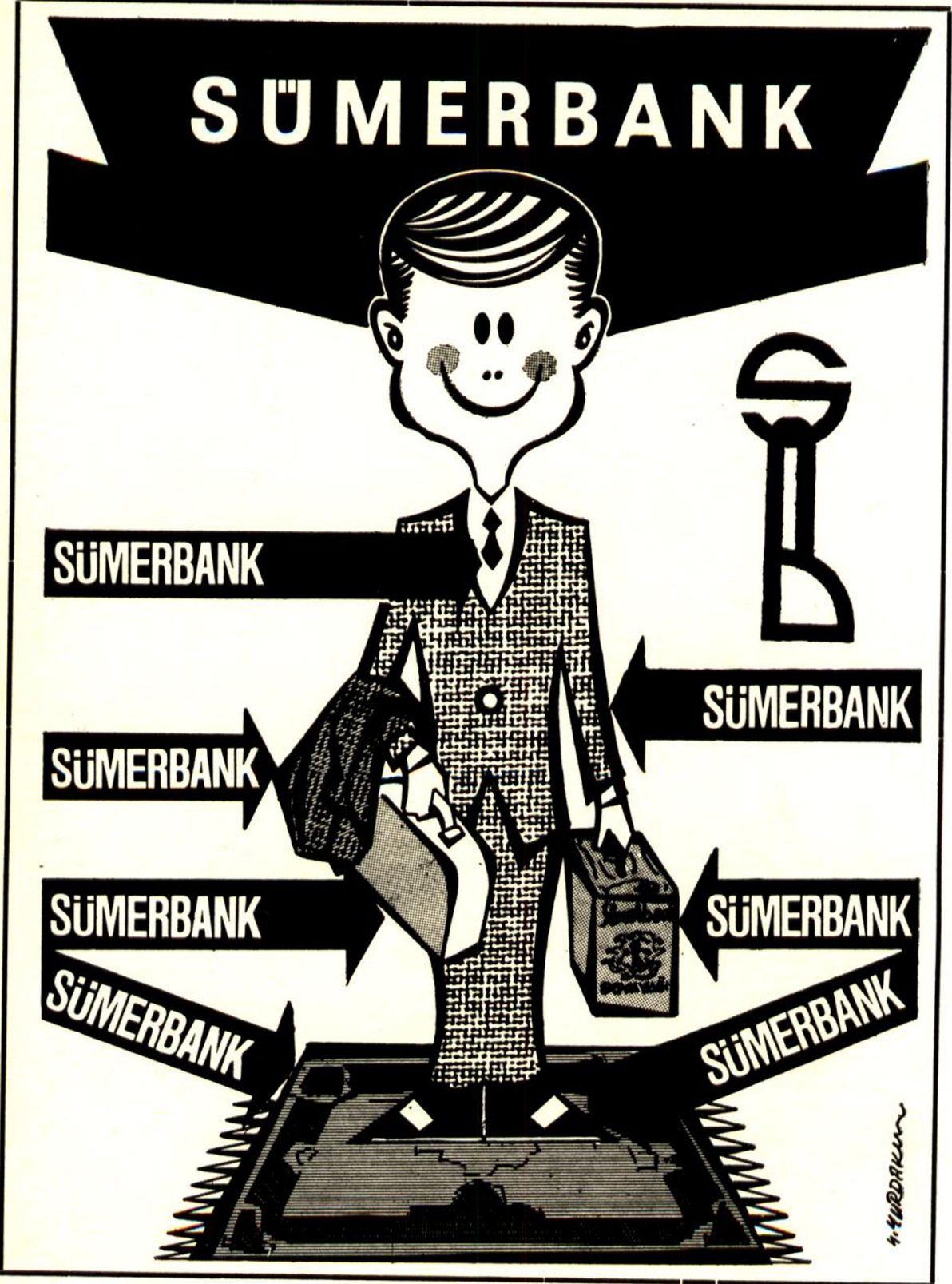
SÜMERBANK

SÜMERBANK

SÜMERBANK

SÜMERBANK

MURAT KURBAN



KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUASI

ENDÜSTRİYEL — EKONOMİK — TEKNİK
T.M.M.O.B KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI YAYIN ORGANI

TURKISH CHEMICAL ENGINEERING REVIEW
INDUSTRIAL, ECONOMICAL AND TECHNICAL TOPICS

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

MECMUASI

T.M.M.O.B.

KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI adına

İmtiyaz Sahibi

Başkan

Hicri YALÇINSOY

★

Yazı İşleri Sorumlu Müdürü

Doç. Dr. Aral OLCAY

★

Kimya Mühendisliği Mecmuası

Yayın Kurulu :

Yurdanur SARAY

Cem TÜRKMEN

Hami ÖZ

★

İdare Merkezi :

Karanfil Sok. 40/3 Yenışehir - Ankara

Tel. : 12 79 28

★

Dizilip Basıldığı Yer :

Başnur Matbaası

★

Kişiler :

Kişicilik K.

★

Abone Bedeli :

Sayısı 5 TL.

Yıllık (6 sayı hesabı) 30 TL.

★

İlan Tarifesi :

Dış kapak tam sahife (Renkli) 1000

Dış kapak yarım sahife (Renkli) 600

İç kapaklar tam sahife tek renk 700

İç kapaklar yarım sahife tek renk 400

İç kapak 1/4 sahife tek renk 200

Metin sahifeleri tek sütun cm². 20

Devamlı ilânlardan %20 indirme yapılır.

★

★ Yayınlanan bütün yazılara telif ve tercüme bedeli ödenir.

★ Gönderilen yazılar neşredilsin veya edilmesin iade edilmez.

★ İki ayda bir çıkar.

★ Yazılardaki düşünce ve kanaatlar ve bunlardan doğacak sorumluluk yazarlarına aittir.

★ Dergimizdeki yazılar izinsiz ve kaynak gösterilmeden aktarılamaz.

★ KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUAMIZ'da çıkan ilânlardan yazı işleri ve sorumlu müdür mesul değildir.

İÇİNDEKİLER

Gürkan TAYLAN

Furfurol Sanayii ve Türkiye 3

Hicri BAYSAL

Şeker Fabrikalarında Difüzyon Suyunun Kükürtlenmesi ve Belli Miktardaki Suyu Verilecek Kükürt Dioksit Miktarının Hesaplanması 7

Ateş TANERİ

Kimyasal Harp 11

Aydın GENÇOSMANOĞLU

Kimyasal Enerjiden Doğrudan Doğruya Elektrik Enerjisi Elde Edilmesi 15

Ayşe CEYHAN

«Biodegradable» Deterjanları 19

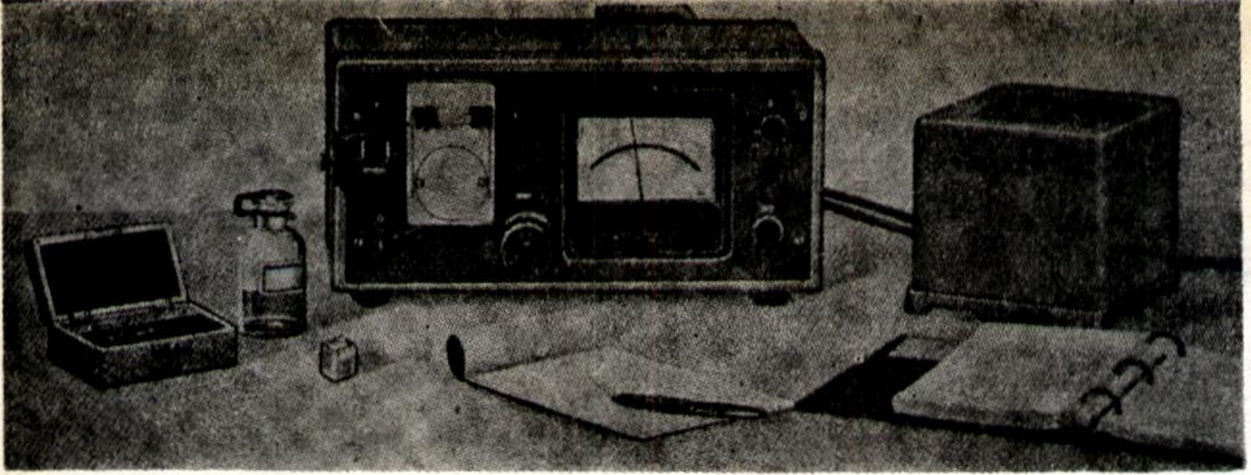
Dr. Muammer ÇETİNÇELİK

Kimya Mühendisliği Avrupa Federasyonu 25

Kongre Haberleri 29

Odadan Haberler 30

Üyelerimizi Tanıyalım 34



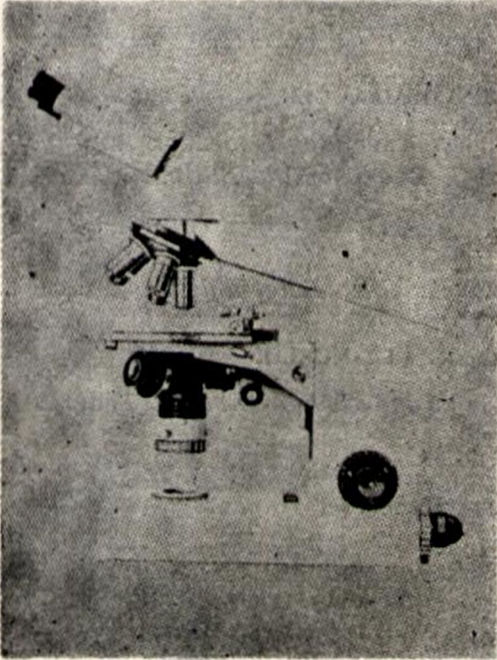
MAKİNA OPTİK

TİCARET LTD. ŞTİ.

VEB — CARL — ZEİSS — JENA

Türkiye Umumi Mümessilliği

VEB - Carl - Zeiss - JENA mamulleri, Tıbbi cihazlar, Mikroskop, Fiziki,
Kimyevi ölçme aletleri, Jeodezi, Fotogrametri cihazları ve bilûmum
Optik cihazlar



MERKEZ :

İstiklâl Caddesi 186/8 Telgraf : TURNUR

Beyoğlu - İSTANBUL Telefon : 44 01 16

ŞUBE :

Yenişehir İzmir Cad. Telgraf : MEKOP

No. 31/11 - ANKARA Telefon : 12 26 67

FURFUROL SANAYİİ ve TÜRKİYE

Gürkan TAYLAN

Kimya Y. Mühendisi

Haldor Topsøe

Ankara

1 — Furfurolun Tarihçesi ve Özellikleri :

Furfurol 1832 de DOBEREINER tarafından keşfedilmiştir. 1922 yılına kadar yapılan Furfurol çalışmaları akademik alanda kalmıştır. 1922 yılında The QUAKER OATS COMPANY Cedar Rapids-Iowa'da ilk furfurol tesisini kurmuş ve üretime başlamıştır. Bundan sonra furfurol üretimi yıldan yıla artmağa devam etmiştir. Bugünkü üretim 110.000 — 120.000 Ton/Yıl civarındadır.

Furfurolun formül ağırlığı 96.08 dir. 161.7°C de kaynayan ve 20°C de 1.161 gr/cm³ özgül ağırlığında olan bir sıvıdır. Oksijenin mevcudiyetinde oksitlenerek rengi koyulaşır. Genellikle ticari furfurol, % 99 ve daha yüksek nisbette furfurol ihtiva etmelidir. İhtiva edeceği rutubet, asidlik ve metil furfurol kalitesini düşüren unsurlardır. Sağlık bakımından tehlikeli değildir. Aynı zamanda karakteristik kokusu ile derhal kendini belli eder.

2 — Üretim Ham Maddeleri ve Metodları :

Ham Maddeler :

Furfurol, genel olarak pentozan havi bütün organik maddelerden elde edilebilir. Ancak ekonomi bakımından yüksek miktarda pentozan havi maddeler tercih edilir. Bu maddelerin başlıcaları aşağıda verilmiştir :

Yulaf Kabukları kuru maddede	% 22	pentozan
Mısır Koçanı	»	» %22 »
Mısır Sapı	»	» %16,5 »
Pamuk Tohumu		
Kabukları	»	» %20 »
Karabuğday		
Kabukları	»	» %17 »
Şeker Kamışı	»	» %17 »
Pirinç Kabuğu	»	» %12 »
Fıstık Kabuğu	»	» %12 »

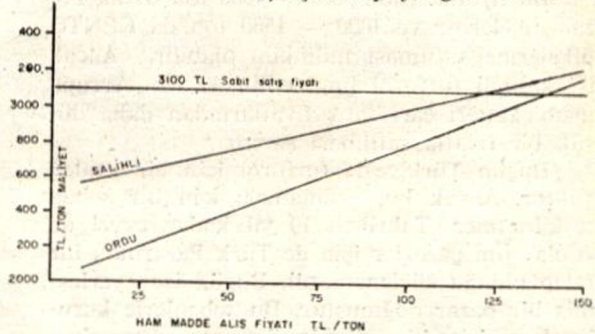
Ayrıca yalnız Türkiye'ye münhasır olarak, Fındık kabuğu ve meşe palamudu küspesinde de % 20 nin üzerinde pentozan mevcuttur.

Pratikte, yukarıda belirtilen pentozan miktarlarının ancak yarısı kadar furfurolun bahis konusu ham maddelerden üretimi mümkün olabilmektedir.

Üretim Metodu :

Azami % 20 — 25 rutubeti haiz ve öğütülmüş ham madde pnömatik olarak reaktör bes-

leme bunkerlerine yüklenir. Reaktöre girerken % 10 — 15 H₂SO₄ veya seyreltik soda çözeltisi ile karıştırılır. Bu karışım bir regülatör ile hassas bir şekilde ayarlanır ve otomatik olarak reaktörlere yüklenir. Reaktörlerin içinde daimi karıştırma esnasında 13 — 14 Ata kuru buhar ile ham maddenin hidrolizi sağlanır. Daimi buhar enjeksiyonu ile meydana gelen furfurol ve diğer yan ürünler reaktörden dışarı alınır. Çıkan gaz halindeki ürünlerin ısı ile bir çürük ısı kazanında buhar elde edilir. Çürük ısı kazanından çıkan ve su buharı, organik asitler, metanol ve furfurolu havi olan gaz karışımı kireç sütü ile muamele edilerek organik asitlerden ayrılır. Soğutucularda furfurol kondanse olur ve bu karışımın bir rektifikasyon kolonunda furfurolu ayrılır. Su havi furfurol bir su giderme kolonunda suyundan ayrılır. Bir filtreden süzülerek temizlenen ticari furfurol satış için depoya gönderilir.



Bu tesisin emniyetli şekilde çalışabilmesi ve iyi kaliteli furfurol üretimini sağlayabilmesi için tam bir merkezi kumanda sistemini havi olması şarttır.

3 — Pazar Durumu :

Bugün için dünyada toplam üretim yılda 110 — 120,000 ton civarındadır. Bu üretimin 70 — 80,000 tonu Amerika'da, 2000 tonu Fransa'da 4000 tonu İtalya'da takriben 15.000 tonu Doğu ülkelerinde üretilir. Geri kalan üretim İsveç, İspanya ve diğer ülkelerden sağlanır.

Amerika üretiminin takriben % 75 i Sınai ilk furfurol tesisini işletmeye açan QUAKER OATS Co. % 25 i de PORTO — RICO SUGAR Co. tarafından sağlanır.

Bugün için furfurola olan talep her geçen gün durmadan artmaktadır. Bu sebeple Ame-

rika'da 20.000 Ton/Yıl Furfurol kapasiteli yeni bir tesisin kurulması için halen çalışmalar yapılmaktadır.

Muhtelif memleketlerdeki satış fiyatları aşağıdaki gibidir.

U.S.A.	2.90 TL/Kg.
Belçika	4.00 »
Fransa	3.40 »
Almanya	4.30 »
İtalya	4.40 »
İngiltere	3.00 »

Bu değerler «European Chemical News»'in 17 Mayıs 1968 tarihli sayısında verilen fiyatlarla dayanılarak hesaplanmıştır.

Furfurol'un Türkiye'de imâl edilmesi halinde iç ve dış satış fiyatı ne olmalıdır? Yukarıdaki değerlerin incelenmesi neticesinde, ortalama satış fiyatının 4.00 TL/Kg. seviyesinde olması öngörülebilir. Ancak yukarıdaki memleketlere 4.00 TL/Kg.a Furfurol satılabilmesi için Türkiye ihraç fiyatının daha düşük olması gerekecektir. Bu arada Ortak Pazar lükelerinde cari olan % 11.2 nisbetindeki gümrüğü de dikkate almak gerekir.

Bu durumda 0.40 TL/Kg. gümrük için, 0.43 TL/Kg. kara nakliyesi, perakendeci kârı ve iskontolar için, 0.07 TL/Kg. deniz navlunu için düşülmüşse, ihraç fiyatı 3.10 TL/Kg. olacaktır.

Bu fiyatla, yılda 3000 — 4000 ton Ortak Pazar ülkelerine ve 1000 — 1500 ton da CENTO ülkelerine satılması mümkün olabilir. Ancak iyi kaliteli furfurol imal edilmesi ve Avrupa memleketleri cari satış fiyatlarından daha düşük bir fiyatla satılması şarttır.

Bugün Türkiye'de furfurol için bir talep yoktur. Ancak bu, olmaması için bir sebep teşkil etmez. Takriben 10 yıl kadar evvel de «Cola» tipi gazozlar için de Türk Pazarında bir talep olduğu söylenemezdi. Bugün ise yerleşmiş bir pazar doğmuştur. Bu sebeplerle kurulacak tesisin ilk yıllarda ihracata ehemmiyet vermesi ve geçen zaman zarfında gerekli tanıma çalışmalarının yapılarak furfurola iç talebin yaratılması faydalı olur. Türkiye içi satışlar için düşünülecek satış fiyatı Avrupa memleketleri cari satış fiyatı civarında, yani bugün için 4.00 TL/Kg. kabul edilebilir.

Yukarıda kabaca anlatılmağa çalışılan iç ve dış pazarların, tesisin kurulmasına karar verilmesi zamanında sıhhatli ve detaylı bir etüdünün yaptırılması şarttır. Aksi halde, önemli kimyevi ham maddelerden birini üretecek olan furfurol tesisi, zararlı çalışan bir tesis haline kolayca gelebilir. Zira 5000 Ton/Yıl kapasiteli olarak kurulması ön görülen ilk tesisin 20.000 Ton/Yıl kapasiteli tesislerle ekonomik bakımdan rekabet gücü zayıftır.

4 — Kullanma Yerleri :

Furfurol muhtelif yerlerde kullanılabilen bir kimyevi maddedir.

En önemli kullanış yerleri aşağıda anlatılmıştır:

4. 1 — Naylon — 6 tuzu imalâtında ham madde olarak kullanılır. Bugün için Naylon - 6 tuzunun kondenzasyonu ile meydana gelen Naylon ipliği Türkiye'de tekstil ve otomobil lastiği imalâtında kullanılabilir. Ancak Naylon - 6 tuzunun üretimi diğer metodlarla da yapılabilir. Türkiyede de kaprolaktam ve kaprolaktamdan Naylon - 6 tuzu üretimi üzerinde muhtelif çalışmalar yapılmaktadır. Bu sebeple furfurol Türkiye için bir Naylon - 6 ham maddesi olarak düşünülemez.

4. 2 — Fenol - Furfurol sentetik reçineleri ve benzeri furfurolu plastikler imalâtı için furfurol iyi bir ham madde olabilir. Son yıllarda Türkiye'de en çok gelişen ve iyi kâr getiren sanayi kollarından biri de sentetik reçineler imalâtıdır. Ancak Fenol - Furfurol sentetik reçineleri için Türkiye içi kullanma yerlerinin iyi bir etüdü lüzumludur.

4. 3 — Petrol rafinelerinde yağlama yağlarının rafinasyonunda selektif, çözücü olarak kullanılabilir. Bu şekilde furfurol kullanma, Türkiye'de yağlama yağı da imâl edecek olan İzmir — Aliğa rafinerisinde olabilir. Ayrıca Petrokimya tesislerinde butadien ekstraksiyonunda da kullanılması mümkündür.

4. 4 — Furfurol'den gidilerek elde edilen diğer kimyevi organik maddelerin imali de diğer bir tüketim sahasıdır.

Furfurol muhtelif katalizatörlerin karşısında muhtelif ürünler verir. Önemlileri aşağıda verilmiştir:

Temperatür	Baskı—Atü	Katalizatör	Reaksiyon Ürünü
H ₂ 175 C°	70—100	Bakır Kromit	Furfurol alkol
H ₂ 170—180 C°	70—100	Raney—Ni	Tetrahidrofurfuril alkol
H ₂ 200—250 C°	—	Ni veya Bakır Kromit	Metil furan
H ₂ O —	70	Sulu asit	1,4 Pentan diol ve
H ₂			1, 2, 5 pentan triol.
H ₂ 330—350 C°	150	Molibden trisülfür	Parafin ve naftalin.

Yukarıdakilerin en önemlilerinden biri furfural alkolüdür. Furfural alkol, sanayi tatbikatta termosetting reçinelerin imalinde fenol reçineleri için çözücü olarak, Tekstil sanayiinde boya çözücü olarak mühim bir yer tutar. Satış fiyatı Ortak pazarda 4.15—5.00 TL/Kg. civarındadır.

5 — Türkiye'de Furfural Sanayi için kuruluş imkânları :

5.1 — Ham madde kaynakları : Türkiye'de furfural üretimi için öngörülen ham maddeler sırasıyla, mısır koçanı ve sapı, pamuk tohumu kabuğu, fındık kabuğu ve palamut küspesidir.

Bölgeler itibarıyla durum incelendiğinde, Mısır ve Fındığın Karadeniz bölgesinde, Pamuk Akdeniz bölgesinde, Palamut küspesinin ise Ege'de toplandığı görülür.

— Karadeniz bölgesinde 4 vilâyette toplanarak 185.000 Ton/Yıl Mısır koçanı ve sapı ile 75.000 Ton/Yıl Fındık kabuğu potansiyeli vardır.

— Ege bölgesinde, ham maddeler daha geniş bir alana dağılmıştır. Burada potansiyel ağırlığı Palamut küspesi (30.000 Ton/Yıl) ve Mısır koçanı (56.000 Ton/Yıl) teşkil etmektedir.

— Akdeniz bölgesinde ise pamuk tohumu kabuğu temel ham maddeyi teşkil etmekte ise de (40.000 Ton/Yıl) 6 ayrı vilâyete dengeli dağılmış olması ham madde temin imkânlarını zorlaştırmaktadır.

5.2 — Muhtemel Tesis yerleri :

Karadeniz'de kurulacak tesis için en uygun yer, ham madde imkânları yönünden, ORDU vilâyeti olmaktadır.

Ege'de ise durum biraz daha değişiktir. Ham maddelerin toplanma bölgelerine göre,

— BANDIRMA, Mısır koçanı ve sapı (55.000 Ton/Yıl potansiyel) bakımından,

— SALİHLİ, Palamut küspesi (23.000 Ton/Yıl) bakımından,

2 ayrı tesis yeri olarak ortaya çıkmaktadır.

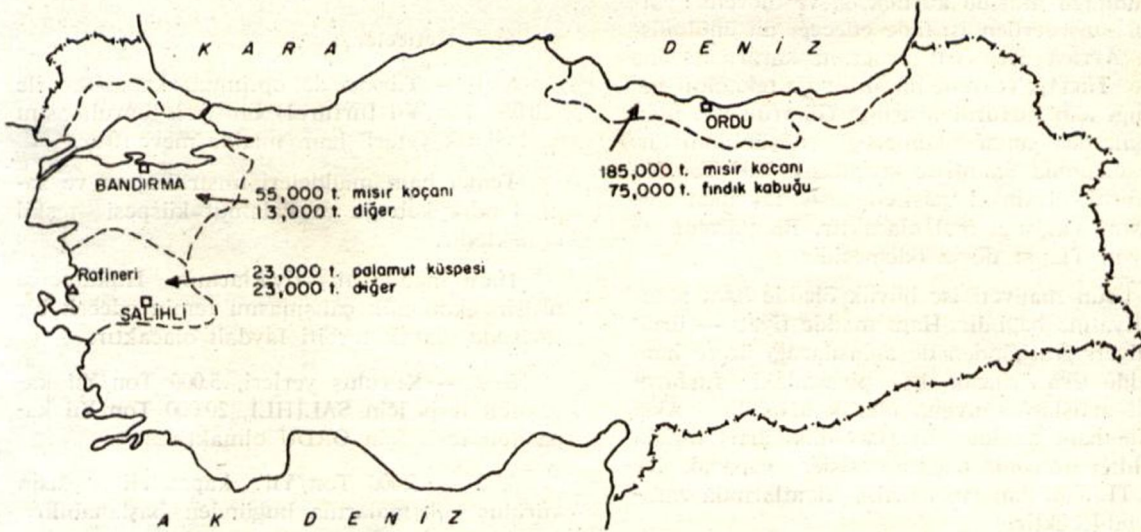
Akdenizde, ham madde temini bakımından ADANA vilâyeti ağır basmaktadır. (31.500 Ton/Yıl muhtelif ham madde potansiyeli)

Netice olarak;

Karadeniz ORDU tesisi ihracat için en kolay ve ucuz ham madde temin edebilecek ve en büyük kapasiteli tesis olarak ortaya çıkmaktadır.

Ege'de, SALİHLİ tesisi diğer ham maddelerle birlikte yılda 46.000 ton ham madde işleyebilecek ve elde edeceği furfural İzmir rafinerisinin yağlama yağı tesislerinde kullanılabilir. BANDIRMA tesisinin ise, Türkiye'de Furfural pazarının teessüs etmesi ile furfural reçineleri, furfural alkol ve türevlerinin imali için gerekli furfuralı temini uygun olacaktır.

Akdeniz'deki tesis tüketim yerlerine olan uzaklık muhtelif Vilâyetlere dengeli olarak dağılmış olan ham maddelerin teminindeki zor-



TÜRKİYE'DE FURFURAL ÜRETİMİ İÇİN
HAM MADDELERİN TEMİN BÖLGE'LERİ VE
MUHTEMEL TESİS YERLERİ

1966 yılı üretim istatistiklerine
göre hesaplanmıştır

luk ve temin edilebilecek ham madde miktarının azlığı sebebiyle, ekonomik olmayacak ve diğer tesislerle rekabet imkânı bulunmayacaktır.

5.3 — Tesis Kapasiteleri :

Düşünülebilecek ilk tesis, 5000 Ton/Yıl kapasite ile Salihli tesisi olabilir.

Furfurol tesisinin kurulması ile ilgili olarak ilk yapılacak işlerden biri olan Furfurol dış pazar etüdünün neticelerinin uygun olması halinde, dünya furfurol pazarına ihracat imkânları bu tesis ile araştırılabilir. Eğer yapılan ihracat Karadeniz bölgesinde kurulması öngörülen tesisi gerektirecek bir gelişme gösterirse, ozaman 20.000 Ton/Yıl furfurol kapasiteli ORDU tesisinin kurulması için çalışmalara başlanabilir. İhracatın yeterli şekilde gelişmemesi halinde ise Salihli tesisi üreteceği furfurolu kısmen veya tamamen İzmir rafinerisinin yağlama yağı tesislerine tahsis edebilir.

Bandırma tesisi için bugünkü ham madde miktarlarına dayanılarak öngörülecek kapasite 7.500 Ton/yıl Furfuroldür. Ancak bu tesis iç pazarın gelişmesine bağlı olarak kurulacağından bugünden kuruluş tarihinin tesbiti mümkün görülmemektedir.

5.4 — SALİHLİ ve ORDU fabrikaları tesis ve ürün maliyetleri :

Salihli Fabrikası :

Bu fabrikanın mevcut Valeks tesislerinin bulunduğu arazide kurulacağı ve mevcut yardımcı tesislerden istifade edeceği düşünülmüştür. Ayrıca 1968 yılı program kararnameğine göre, Türkiye'ye yeni bir ürün ve teknoloji getirdiği için furfurol tesisinin Gümrük ve ilgili vergilerden muaf olabileceği düşünülmüştür. Bu durumda Salihli'de kurulacak 5000 Ton/Yıl furfurol üretim kapasiteli tesis takriben 60 Milyon TL. sına mal olacaktır. Bu paranın 37 milyon TL. sı döviz ödemesidir.

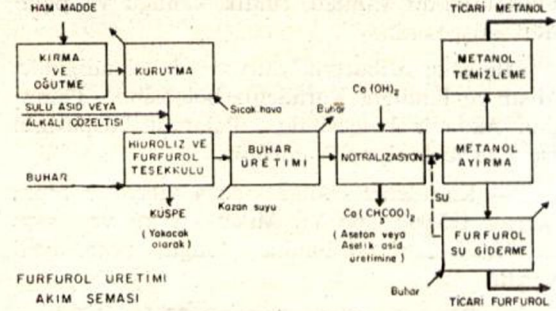
Ürün maliyeti ise büyük ölçüde ham madde fiyatına bağlıdır. Ham madde fiyatı — ürün maliyeti grafiğinden de anlaşılacağı üzere ham madde fiyatı ancak dış piyasadaki furfurol fiyat artışlarına uygun olarak artabilir. Aksi halde ham madde fiyatlarındaki artış tesisin kârlılığı üzerinde negatif tesirler yapacak ve 120 TL/Tın. dan yukarı alış fiyatlarında zarara gidilecektir.

Ordu Fabrikası :

Ordu fabrikasının bugün mevcut Soya Fabrikası sahasında kurulması ve mevcut imkânlar ve idarî teşkilâtın istifade etmesi tesis

maliyetini düşürecektir. Bu tesisin de Gümrük vergi ve resimlerinden muaf olabileceği düşünülmüştür. Bu durumda 20.000 Ton/Yıl kapasiteli tesis takriben 138 milyon TL. sına mal olacaktır. Bu miktarın 69 Milyon TL. sı döviz ödemesidir.

Ürün maliyetleri ham madde temin fiyatlarına Salihli tesisinden daha büyük ölçüde bağlıdır. Ham madde fiyatları hakkında Salihli için söylenen hususlar bu tesis için de vartir. Ancak 140 TL/Ton ham madde fiyatı zarara geçiş noktasını teşkil etmektedir.



5.6 — Kârlılık durumu :

Sabit ham madde fiyatları ve dolayısıyla sabit ürün maliyetleri belli olmadığından, kârlılık hakkında kat'î bir rakam vermek mümkün olamamıştır. Bu tesislerin kurulması halinde, ham madde fiyatlarının hükümetçe tesbit edileceği tahmin edilmektedir. Bu yol bir çok anlaşmazlıkları halledecek ve adil bir ham madde satın alma politikasını sağlayacaktır.

6 — Neticeler :

6.1 — Türkiye'de optimum kapasite ile (20.000 Ton/Yıl furfurol) bir tesis kurulmasını sağlayacak yeterli ham madde mevcuttur.

Temel ham maddeleri mısır koçanı ve sapı, Fındık kabuğu ve Palamut küspesi teşkil etmektedir.

Ham madde alış fiyatlarının Hükümetçe tesisin ekonomik çalışmasını temin edecek bir seviyede olarak tesbiti faydalı olacaktır.

6.2 — Kuruluş yerleri, 5.000 Ton/Yıl kapasiteli tesis için SALİHLİ, 20.000 Ton/Yıl kapasiteli tesis için ORDU olmaktadır.

6.3 — 5.000 Ton/Yıl kapasiteli tesisin kuruluş çalışmalarına bugünden başlanabilir.

6.4 — Tesislerin kârlılığı büyük ölçüde ham madde alış fiyatına bağlıdır.

6.5 — Yukarıdaki değerlendirmelerde yan ürünler (Metanol, Kalsiyum Asetat, küspe v.s.) dikkate alınmamıştır.

Şeker Fabrikalarında Difüzyon suyunun kükürtlenmesi ve belli bir miktardaki suya verilecek Kükürt Dioksit miktarının hesaplanması

Hicri BAYSAL

Kimya Y. Mühendisi

Gerek pancar, gerekse pancarla sürüklenen su ile fabrikasyona giren mikroorganizmler, sakkarozu parçalama işini, en kesif şekilde difüzyonda yapmaktadırlar.

Bilhassa mütemadi çalışan difüzyonlarda, difüzyon içindeki küspe ve şerbet karışımı; bir istikamete doğru ağır ağır hareket ederken, mukabil yönden sıcak su seyrederek ve bu iş mütemadi olarak, kampanya sonuna kadar, böylece devam eder.

Maddenin yürüyüşü, difüzyon içinde, her yerde aynı süratte değildir; bazı yerlerde, diğer yerlere göre, çok ağır hareket olur. Difüzyonun yapılaşına ve kuruluşuna göre hareketi ağırlaştıran ölü yerler, az veya çok olabilir. Sür'atin az olduğu böyle yerler, mikro-organizmlerin toplanıp faaliyet göstermeleri için en uygun yerler olmaktadır. Bu faaliyetin az veya çok oluşuna göre de şeker zayıfatı az veya çok olarak kendisini gösterir.

Bunun önüne geçmek için; difüzyona, mikro organizmlerin faaliyetini durduracak veya onları yok edecek maddeler verilir. Bunlardan biri de, difüzyona verilecek sıcak suyu, SO₂ ile muamele etmektir.

SO₂, mikropları öldürmekle beraber renk giderici hassaya da maliktir. Bu yüzden, kükürtlenmiş difüzyon suyu ile çalışan difüzyonlardan elde edilen ham şerbet ve şekersiz küspe rengi, açıktır.

Difüzyon suyunun kükürtlenmesi :

Kükürt ocağından, kükürdün yakılması ile, elde edilen SO₂ gazı; kurşun, pik veya plastik bir boru ile difüzyon suyuna verilir. Belli bir P_H ya erişen su, daima bu P_H da olmak üzere, difüzyona sevk edilir ve kükürtlenmeden istediğimiz iş böylece temin edilmiş olur.

Difüzyon suyu P_H sının yüksek veya düşük oluşu oldukça önemlidir.

P_H yüksek olduğu zamanlar, mikro organizmlerin faaliyetini durdurmuş olamayız. Yani bu faaliyetin durması için P_H nin belli bir miktarı bulması icabeder.

P_H düşük olduğu zamanlar ise; sakkaroz, inversiyona uğrıyarak yine parçalanır.

Böylece, P_H yı muayyen bir seviyede tutmak, bu seviyeden aşağıda veya yukarıda tutmamak, mecburiyeti karşısındayız demektir.

Biz bu P_H yı 5 olarak kabul ederiz.

Belli bir miktar suda, belli bir P_H yı, ancak belli bir miktar SO₂ gazı dolayısıyla belli bir miktar kükürt temin edecektir. Biz şimdi; Günlük kapasitesi belli bir şeker fabrikasında, difüzyon suyunu kükürtlemek üzere, günde ne miktar kükürt yakmamız icabedeceğini hesap etmeye çalışacağız.

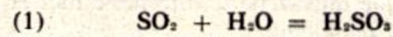
SO₂ gazı soğuk suda, sıcak sudan daha fazla çözünür; bunu cetvel I de rakamlı olarak göstereyim.

Cetvel I

Su Suhu °C	SO ₂ gr.
	100 gr H ₂ O
10	15,0
20	10
30	7
40	5
50	3,5
60	2,5
70	1,5
80	1
90	0,5

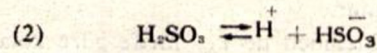
Tazyik arttıkça, tabiatıyla SO₂ gazının çözünürlüğüde de artar (1).

Suya SO₂ gazı verildiği zaman;



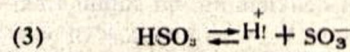
denkleminde göre sülfite asidi teşekkül eder.

Diğer taraftan H₂SO₃ sulu çözeltide;



$$18^\circ\text{C} \text{ de } K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$$

$$25^\circ\text{C} \text{ de } K_1 = 1,72 \cdot 10^{-2}$$



$$18^\circ\text{C} \text{ de } K_2 = 1,0 \cdot 10^{-7}$$

$$25^\circ\text{C} \text{ de } K_2 = 6,24 \cdot 10^{-8}$$

Denklemlerine göre iyonlarına ayrılarak dissosiyasyon olurlar. Hizalarındaki K₁ ve K₂ işaretlemleri, denklemlerin 18 ve 25°C deki dissosiyasyon sabitleridir.

Sülfat asidinin belli suhunetteki sulu bir çözeltisi, bulunduğu suhunete göre, bir enerji ihtiva etmektedir. Bu suhunette yani bu enerji kademesinde H_2SO_4 ün bir kısmı dissosiyasyon olarak H^+ ve HSO_3^- iyonlarına ayrılacak ve neticede bu üç madde arasında :

Köşeli parantez içindeki maddeler litredeki mol adedini ifade etmek üzere;

$$(4) \quad \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_4]} = K_1 \quad 10181a$$

denkleminde göre bir muvazenet teessüs edecektir.

(3) denkleminin dissosiyasyonu için fazla bir enerjiye ihtiyaç olduğu $K_1 < K_2$ olmasından anlaşılmaktadır.

Tabiatında bir enerji sarfıyla olacak birçok hadiselerden, en evvela olacak olan hadise, en az iş daha doğrusu en az enerji isteyen hadisedir. Bu umumi bir prensiptir.

Mesela; Havaya atılan bir cisim, nihayet birçok istikametler arasında arzın merkezine olan yönü tercih eder.

Sıvılar daima aşağı doğru akar.

Bir kapta bulunan sıvı yüzeyi, inişli yokmuşlu şekilde düzgündür.

Herhangi bir vasıttan fırlatılan bir cisim gideceği yere en kısa yolu tercih ederek gider.

Kırılan bir cisim en zayıf yerinden kırılır gibi kendi kendine olan hadiseler, en az enerji sarfı ile olan hadiselerdir.

Bu prensibe göre, H_2SO_4 ün sulu çözeltisi evvela (2) denkleminde göre hareket etmeye mecbur kalacaktır. H_2SO_4 kalmayınca HSO_3^- ün dissosiyasyonu yani (3) denklemini kendini göstermeye başlayacaktır.

(2) denkleminin P_H sını bulalım;

$pH = -L_g [H^+]$ olarak tarif edilir. Dissosiyasyon olan her mol H_2SO_4 den; eşit sayıda H^+ ve HSO_3^- elde edilir. K_1 sabitini verecek şekilde muvazenette, litrede, c mol H_2SO_4 var ise (4) denklemini;

$\frac{H^2}{C - H^+} = K_1$ şeklini alır. Burdan H için; değeri bulunur.

Bu denklemden de P_H tarife göre kolayca bulunur.

Biz SO_2 gazını, $80^\circ C$ deki sıcak suya veriyoruz. Kükürt veya SO_2 miktarını hesabedebilmemiz için (2) denkleminin bu suhunetteki dissosiyasyon sabiti K_1 i bilmemiz icap eder.

Bunu hesabedebilmemiz için de Van't Hoff izokorundan (11).

$$(5) \lg \frac{K_1}{K_2} = \frac{R}{Q} \cdot \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \text{ istifade edeceğiz.}$$

(5) denkleminde; K_1 ; K_2 Muhtelif iki suhunette (T_1 , T_2) e ait dissosiyasyon sabiti.

T_1 , T_2 ; (2) denkleminin muvazenette bulunacağı mutlak suhunetlerdir.

Q; (2) denkleminin muvazenet halinde verdiği kaloridir (denklemin ekzoterm veya endoterm oluşu).

R; 2 Cal. (gaz sabiti)'ni ifade ederler.

Evvela Q yu bulalım;

$$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$$

$$K_2 = 1,72 \cdot 10^{-2}$$

$$T_1 = 273 + 18 = 291$$

$$T_2 = 273 + 25 = 298$$

$$R = 2$$

$$\lg \frac{1,72 \cdot 10^{-2}}{1,6 \cdot 10^{-2}} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{298 - 291}{298 \cdot 291}$$

$$Q = 778,23 \text{ bulunur.}$$

Şimdi, $80^\circ C$ deki dissosiyasyon sabitine K_2 diyerek (5) denklemindeki bilinileri işaret edelim;

$$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$$

$$K_2 = ?$$

$$T_1 = 273 + 18 = 291$$

$$T_2 = 273 + 80 = 353$$

$$Q = 778,23$$

$$R = 2$$

ve bunları (5) denkleminde yerine koyarak K_2 için;

$$\lg \frac{K_2}{1,6 \cdot 10^{-2}} = \frac{778,23}{2} \cdot \frac{353 - 291}{353 \cdot 291}$$

$$K_2 = 2,748 \cdot 10^{-2} \text{ elde edilir.}$$

Bu bilgilerden sonra esas mes'elenin çözümüne geçelim :

$80^\circ C$ de H_2SO_4 ün dissosiyasyon muvazeneti;

$$(6) \quad \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_4]} = K_1 = 2,748 \cdot 10^{-2} \text{ dir.}$$

Biz ortamı yani difüzyona verilecek suyun pH sını 5 de tutmak istiyoruz.

pH'nın 5 olması için H_2SO_4 ün sulu çözeltisindeki mollu tekâsüfiyeti (litredeki mol adedi) X olsun.

= 5 demek H^+ ve HSO_3^- iyonlarının mollü tekâsüfiyeti; 10^{-5} demektir.

Mes'eleyi rakam kalabalığından kurtarmak için; $10^{-5} = C$ diyelim,

X mol H_2SO_4 den C mol ayrılırsa geriye (X - C) mol H_2SO_4 kalır. bunları (6) da yerine koyarak :

$$\frac{C \cdot C}{X - C} = \frac{C^2}{X - C} = K_1 \text{ bulunur.}$$

buradan X çözersek;

$$(7) \quad X = \frac{C^2}{K_1} + C \text{ elde edilir.}$$

$K_1 = 2,748 \cdot 10^{-2}$ ve $C = 10^{-5}$ değerlerini (7) denkleminde yerine koyarak;

$$X = \frac{10^{-10}}{2,748 \cdot 10^{-2}} + 10^{-5}$$

İlk terim çok küçük olduğu için 10^{-5} yanında ihmal edilebilir ve $X = 10^{-5}$ değeri bulunur.

Yani H_2SO_4 çözeltisinin bir litresinde, 10^{-5} mol H_2SO_4 veya $32 \cdot 10^{-5}$ gram kükürt var demektir.

Bir günde Ankara Şeker Fabrikasında lâzım olan kükürdü hesabedelim.

Günde 1800 ton pancar işlediğine göre, bu pancarın şekerini almak için, en az 2000 ton su lâzımdır.

1 kilo su için $32 \cdot 10^{-5}$ gram kükürde ihtiyaç varken 2.000.000 kilo için; $2.000.000 \cdot 32 \cdot 10^{-5} = 640$ gr. kükürde ihtiyaç olacaktır.

640 gr. kükürdün yanmasından elde edilen ve su tarafından tamamıyla massedilen, SO_2 gazı ile, difüzyonda istediğimiz P_H tutulabilmektedir.

80°C de 100 gr. suda, 1 gr. SO_2 gazı çözüldüğünü Cetvel I den biliyoruz.

1 gr. SO_2 de 0,5 gr. kükürt olduğuna göre bir litre suda çözünecek SO_2 nin kükürdü 5 gr. olur.

Görülüyor ki 80°C deki su; $P_H = 5$ i temin etmek için lâzım olan kükürttten çok fazlasını (SO_2 halinde) massedebilmektedir.

Ankara Şeker Fabrikasında günde 50-100 Kg. arasında kükürt sarfedilmektedir. Halbuki

ki hesaba göre 640 gr. kükürt bizim işimizi görüyordu. Bu netice bize, elde edilen SO_2 nin, çok büyük bir kısmının iş görmeden havaya atıldığı hakikatını ortaya koymaktadır.

O halde mesele, SO_2 nin su ile çok güzel karışmasını temin etmekten ibaret kalıyor; su ile güzel karışmayan SO_2 , havaya atılıyor demektir.

Su içine verilen SO_2 gazı, ufak habbeler halinde verildiği ve bu habbelere su içinde çok uzun yol yürütüldüğü takdirde istenen iyi karışım temin edilebilir, ve neticede; SO_2 , ince delikleri bulunan bir borudan su içine verilmeli ve bu suyun bulunduğu kapta, birbirinden aralıklı fakat birbiri üzerine taşmış raflar bulunmalıdır, ki bu gaz uzun yoldan su yüzüne çıkmak mecburiyetinde kalsın.

Bizim yaptığımız hesapta hiç SO_2 sarfiyatı yoktur. Halbuki; Difüzyona verilen sudaki SO_2 ; küspe ve ham şerbetle temasa geçer geçmez sarfolmaya başlayacaktır. Bu sarfiyat ise 640 gr. dan fazla olan sarfiyattır ve miktarı; tamamıyla pancar bünyesinin özelliğine bağlıdır.

SO_2 gazı su ile ne kadar güzel karıştırılırsa daha doğrusu SO_2 gazı suya ne kadar güzel yedirilirse kükürttten o kadar tasarruf edilecektir.

REFERANSLAR

- (I). Cetvel I deki neticeler; Chemical Engineers Handbook kitabının 1950 senesindeki III. kısmının 187 nci sahifesinden alınmıştır.
- (II). İstanbul Üniversitesinin 389 sayılı yayını olan Prof. William C. McC. Levis'in yazdığı ve Dr. Ali Rıza Berkem'in dilimize çevirdiği Fiziko Kimya adlı eserinin 122 nci sahifesinde buna ait geniş bilgi vardır.

TÜRKİYE ÇİMENTO SANAYİİ T. A. Ş.

★ ADANA

★ AFYON

★ BALIKESİR

★ BARTIN

★ ÇORUM

★ ELAZIĞ

★ GAZİANTEP

★ NİĞDE

★ PINARHİSAR

★ SÖKE

★ TRABZON

ÇİMENTO FABRİKALARI HALKIMIZIN

HİZMETİNDEDİR.



MEMNUN!

ÇÜNKİ,
*Biriktirdiği Paraları
T. Vakıflar Bankasına
Yatırıyor...*



Türkiye Vakıflar Bankası

HİSMEYİNDE
ÇİMENTO FABRİKALARI HALKIMIZIN
TRABZON ★
SÖKE ★
PINARHISAR ★
NİĞDE ★
GAZİANTEP ★
ELAZIĞ ★
GÖRÜM ★
BARTIN ★

KİMYASAL HARP

Ateş TANERİ

Kimya Y. Mühendisi

1915 Yılı'nın 22 Nisanında ilk defa Almanlar Fransızlara karşı zehirli gaz kullandılar. Sabahın ilk saatlerinde ve uygun meteorolojik şartlarla karbon monoksit (CO) gazı, püskürtme suretiyle kullanıldı ve Fransızlar 15000 kişi civarında zayıf verdiler. Almanların bu yeni muharebe şekli bütün dünyanın dikkatini çekti. Ashnda bu çeşit harp «yeni» değildi. Zira Lahay'de 1899 tarihinde toplanan bir konferansta içinde boğucu nitelikte kimyasal madde bulunan mermilerin savaş alanlarında kullanılmasını men eden bir karar alınmıştı. O halde 1899 dan önce de bu çeşit imha usullerine baş vurulmuştur.

Nitekim, kimyasal savaşa ilk defa M. Ö. 428 tarihinde rastlıyoruz. Bu tarihte Atinalılar İspartalılar arasında Plataea'nın muhasarasında boğucu nitelikte gaz kullanılmış, şehrin kale duvarlarının altında kükürt ve katranla doyurulmuş odunlar yerleştirilerek ateşlenmiş belki de meteorolojik şartların uygunsuzluğundan başarı elde edilememiştir. Fakat 5 sene sonra Delium muhasarasında bu ameliyenin muvaffakiyetle sonuçlandığını tarihten öğreniyoruz.

Daha sonraları İstanbul'un muhasarası esnasında tarihlerimize geçen «Rum Ateşi» de bilinen bir kimya savaş maddesidir. Bileşimi tam olarak bilinmemekle beraber boğucu gaz neşreden ve suda da yanabilen bu cismin nafa, küherçile, kükürt, reçine ve sönmemiş kireç vs. karışımında olduğu tahmin edilebilir.

Bu gün NBC (Nuclear, Biologie, Chemistry) harbi olarak isimlendirilen bir harp şekli geliştirilmiştir. Nükleer harbin eriştiği merhale malumdur. Nükleer harpte ayrıca, yarılma süresi kısa olan ve öldürücü gama ışınları veren radyoaktif maddeler de düşman arazisi üzerine serpilir. Böylece doğrudan doğruya kitleler veya ele geçmesi istenmeyen kritik arazi parçaları radyasyonla kirletilmiş olur.

Biyolojik harp, isminden de anlaşılacağı gibi insan hayatını tehlikeye düşüren mikropların kütleler üzerine atılması veya püskürtülmesiyle yapılan harp şeklidir.

Üzerinde duracağımız Kimyasal Harp, hiçbir engel tanımaması, hedefini kolayca bulması ve sürekli olması dolayısıyla en az Nükleer ve Biyolojik Harp kadar tehlikelidir.

Birinci ve ikinci dünya savaşları bu harp şeklinin gelişmesi ve yerleşmesi için bir laboratuvar rolü oynamıştır. İlk olarak kullanılan CO gazının çok uçucu olduğu, müessir olabilmesi için çok büyük konsantrasyonda kullanılması gerektiği görülmüş, daha kalıcı daha tesirli olanlar aranmış bulunmuş ve kullanılmıştır. Kimyasal harp maddeleri normal şartlarda katı, sıvı ve gaz halinde bulunmalarına rağmen genel olarak «harp gazları» ismi altında toplanırlar. Taktik alanda kullanımına, kalıcı olup olmamasına ve fizyolojik tesirlerine göre sınıflandırılırlar.

Taktik alanda kullanımına göre :

- 1 — Saf dışı edici gazlar: ağır yaralayıcı veya öldürücüdür.
- 2 — Taciz edici gazlar: maske taktirip savaş hareketine zorlar.
- 3 — Sisler: gizleme ve işaret için kullanılır.
- 4 — Yangın maddeleri: yangın çıkartmak ve zarar vermek için kullanılır.

Kalıcı olup olmamasına göre :

- 1 — Kalıcı gazlar 10 dakikadan 12 saate kadar tesirini sürdürebilen ve arazi üzerinde tutunabilen gazlardır.
- 2 — Kalıcı olmayan gazlar, atıldıktan sonra 10 dakikadan fazla tesirlerini sürdüremiyen gazlardır.

Fizyolojik tesirlerine göre :

- 1 — Göz yaşartıcı
- 2 — Kusturucu
- 3 — Yakıcı
- 4 — Kan zehirleyici
- 5 — Boğucu
- 6 — Sinir gazlarıdır.

Bu gazlar çeşitli yollarla atılırlar.

1 — Gaz mancınıkları: 20 cm. çapında yivi seti olmayan namlu ile atılan, mermisi 15 Kg. sıvı gaz alan mancınıklar, ilk olarak 4 Nisan 1917 yılında İngilizler tarafından Almanlara karşı kullanılmıştır. Daha sonraları Almanlar bunu geliştirerek yivli - setli, menzili 3500 metre olan 60 kiloluk mermi atan mancınıklar yapmışlardır.

2 — Havan topları ile: İlk defa 1916 da Almanlar 24 havanlık bataryalarla Fransız, Rus ve İtalyan cephelerinde gaz atışı yapmışlardır.

3 — Toplarla: 10.5 mm. den yukarı çapta ve birden fazla bataryanın bir araya getirilmesiyle yapılır.

4 — Uçaklarla :

a) Uçaktan püskürtme ile

b) Büyük gaz bombaları kullanılarak yapılır.

5 — Püskürtme ile: İçine basınçlı gaz doldurulmuş tüplerin düşman cephesine doğru ve rüzgâr istikametinde yerleştirilmesiyle yapılır.

Püskürtme usulü haricinde kullanılan mermiler genel olarak tupa, paralama hakkı, çelik gövde ve hazneden teşekkül eder. Tapanın ateşlemesi ve paralama hakkıyla gövde parçalanır, içinde bulunan basınçlı gaz veya sıvı etrafa yayılır. Kimyasal maddelerin aerosol halindeki tesirleri havanın stabil oluşuna, rüzgâr sür'atine, ısıya, rutubet ve yağışa tabidir. Ayrıca toprak sathı ve sath üzerindeki ağaç ve nebatların bulunması gazın kalıcılığında, dolayısıyla müessir oluşunda büyük rol oynar.

Kimyasal maddelerin taktik alanda nasıl ve hangi vasıtalarla kullanıldığına böylece bir göz attıktan sonra, kullanılan maddelerin bir kısmının kimyasal yapıları ve özellikleri üzerinde durulur.

Göz Yaşartıcı Gazlar :

Klor Asetofenon: $C_6H_5CO CH_2 Cl$

1869 yılında bir Alman kimyacı tarafından bulunmuştur.

E.n. 59°C

K.n. 247°C

Buhar basıncı: 0°C de 0.0017 mm Hg., 20°C de 0.012 mm Hg.

Uçuculuğu: 0°C de 30 mg/m³, 20°C de 105 mg/m³

Fizyolojik tesiri: Kuvvetli göz yaşartıcıdır. Ayrıca üst teneffüs yolunu da tahriş eder.

Brom benzil siyanür: $C_6H_5 CH Br CN$

İlk olarak Temmuz 1918 de Fransızlar tarafından kullanılmıştır.

E.n. 25°C

K.n.143°C (bozularak)

Buhar basıncı: 20°C de 0.011 mm Hg.

Uçuculuğu: 0°C de 22 mg/m³, 20°C de 130 mg/m³

Metallere tesiri: Kurşundan başka bütün diğer metaller üzerinde şiddetli korozif tesiri vardır.

Fizyolojik tesiri: Mukozaz üzerinde yanma hissi uyandırır, gözlerde şiddetli tahriş ve göz-yaşı meydana getirir.

Brom aseton: $CH_3CO CH_2Br$

1863 yılında Alman kimyacı Linneman tarafından bulunmuş olup 1915 temmuzunda yine Almanlar tarafından kullanılmıştır. Şiddetli korozif olduğundan cam veya porselen astar-

lı mermilerde muhafaza edilir. Bu bakımdan kullanılması güçtür.

K.n. 137°C

Fizyolojik tesiri: Çok şiddetli göz yaşartıcıdır. Bir dakikada 30 mg. alındığında öldürücüdür.

Kusturucu Gazlar :

Difenil klorarsin: $(C_6H_5)_2 As Cl$

İlk olarak Almanlar tarafından maskelerin filtresinden kolayca nüfuz edebilmesi ve gazı alanın maskeyi çıkartmaya mecbur kalması dolayısıyla kullanılmıştır. Daha sonra bu gaz için mekanik filtreler kullanılmıştır.

E.n. 44°C

K.n. 332°C (bozularak)

Uçuculuğu: İhmal edilecek kadar azdır. İnce dağıldığı zaman çok çabuk hidroliz olur.

Fizyolojik tesiri: Mukozanın tahrişi, bulantı ve kusma meydana getirir.

Difenil siyanoarsin: $(C_6H_5)_2 As CN$

1918 Mayısında Almanlar tarafından diğer türevleriyle CLARK I ve CLARK II adı altında kullanılmıştır. Bu gaz da o yıllardaki gaz maskelerinden kolayca nüfuz ederek maskeyi çıkartmaya zorlamaktaydı. Hemen arkasından atılan öldürücü gazlarla itilaf devletleri büyük zayıat vermişlerdir. Japonlar II nci dünya savaşında bu maddeden çok miktarda hazırlamışlarsa da sonradan kullanmamışlardır.

E.n. 30.5°C

K.n. 350°C (bozularak)

Uçuculuğu: 20°C de 0.15 mg/m³

Fizyolojik tesiri: Mukozanın şiddetli tahrişi, bulantı ve kusma hissi verir. Yüksek konsantrasyonda 30 sn içinde dayanılmaz olur.

Yakıcı Gazlar :

İperit: $(Cl CH_2CH_2)_2C$ «Bis (2-kloretil) sülfür»

E.n. 14°C

K.n. 227°C

Uçuculuğu: 20°C de 958 mg/m³

12 Temmuz 1917 de Almanlar ilk olarak Ypres civarında iperiti kullanmışlar ve itilaf devletlerini büyük şaşkınlığa uğratmışlardı. Topçu mermilerinden yayılan bu gaza karşı harp sonuna kadar esaslı bir korunma çaresi bulunamamıştır. Daha sonra kireç kaymağı ve diğer yükseltgenlerin iperiti bozdukları ve sülfür gurubunu sülfon gurubuna yükselttikleri görülmüş, koruyucu olarak kireç kaymağı kullanılmıştır. İperitin benzendeki çözeltisi bir iğne ucu kadar cilde değerse 24 saat zarfında acı veren büyük bir kabarcık meydana gelir. Ayrıca uçuculuğu dolayısıyla havayı da zehirler. Resmi kayıtlara göre 21 Temmuz 1917 ile 23 Kasım 1918 tarihleri arasında gaz mermileri

ile saf dışı kalanların sayısı 160.970 kişidir, bunun % 77 si ipeyle saf dışı bırakılmıştır.

Levizit: H Cl C CH-As Cl₂ «Diklor (2-klorvinil) arsin» 1917 yılında Dr. W. L. Lewis tarafından bulunmuştur. Amerikalılar 1918 yılında harp için 150 ton kadar hazırlamışlarsa da mütarekenin imzalanmasından sonra denizde imha etmişlerdir.

K.n. 190°C

Uçuculuğu: 20°C de 4702 mg/m³

Fizyolojik tesiri: Genel zehirleyicidir, ishal, yorgunluk, zafiyet, ateş ve tansiyon düşüklüğü meydana getirir. Yüksek konsantrasyonda teneffüs edilmişse 10 dak. zarfında öldürür. Cilde temas etmişse koruyucu olarak BAL (British Anti Lewisit) merhemi kullanılır.

Kan zehirleyici gazlar :

Siyanhidrik Asit: HCN

En şiddetli zehirlerden olan bu madde, ilk defa 1 Temmuz 1916 da Fransızlar tarafından Almanlara karşı Somme cephesinde kullanılmıştı. Fakat Alman istihbaratı bu gazın kullanılacağını daha önceden haber almış ve başta HABER olmak üzere bütün Alman kimyacıları seferber olarak ıslak gümüş oksitli filtrelerin bu gazı tesirsiz hale getirdiğini bulmuşlar ve bütün birlikler bu filtrelerle teçhiz edilmişlerdir. Bundan dolayı Fransızlar I. Cihan Harbi boyunca 4000 tondan fazla siyanhidrik asit kullanmalarına rağmen pek az zayıt verdirmişlerdir.

K.n. 26°C

Buhar basıncı: 20°C de 607 mm Hg.

Uçuculuğu: çok fazladır. Tutuşma noktası düşük olduğundan mermilerle atıldığında takriben yarısı tutuşarak yanar.

Fizyolojik tesiri: Kanın hemoglobini ile kompleks teşkil ederek oksijen alınmasına mani olur.

Siyan klorür: CN Cl

I. Dünya Savaşında Fransızlar tarafından dayanıklılığını arttırmak için AsCl₃ ilavesiyle Vitrit adı altında kullanılmıştır.

K.n. 15°C

Buhar basıncı: 20°C de 1010 mm Hg.

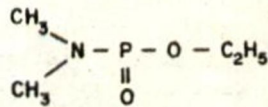
Uçuculuğu: 25°C de 6.132.000 mg m³

Fizyolojik tesiri: Siyanhidrik aside benzer, uçucu olduğundan kalıcılığı, dolayısıyla tesiri az olur.

Sinir Gazları :

Tabun: N(CH₃)₂CN PO C₂H₅O

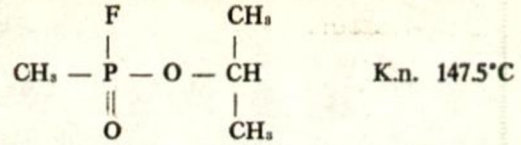
«Siyano dimetilamino etoksi fosfin oksit»



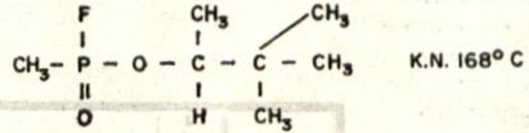
Kaynama noktası altında 237°C de bozunur.

Sarin: F (CH₃)₂CH O P O CH₃

«Fluoro izopropoksi metil fosfin oksit»



Soman: F CH₃ PO-O CH₃ CH C (CH₃)₂



«Fluorometilpinakoil oksifosfin oksit»

I inci Dünya Savaşından sonra Alman kimyacıları tesirli bir haşarat öldürücü bulmaya çalışıyorlardı. 1937 de Elberfeld şehrinde hazırlanan çok zehirli bir bileşiğe tabun ismi verilmiş, daha sonra diğer Alman alimleri sarin adını verdikleri bir bileşiği hazırlamışlardı. II. Dünya Savaşında bu maddelerden harp gazı olarak faydalanılmak istenmiş ve 1944 yılında Heidelberg'de bulunan ve soman adı verilen üçüncü bir zehirli bileşikle büyük miktarda harp için hazırlanmaya başlanmıştı. Almanya'nın yenik düşmesinden sonra cam cidarlı bombalarda muhafaza edilmiş olan bu maddeler ele geçerek Amerika Birleşik Devletlerinde analiz edilmiş ve molekül yapıları ile fizyolojik tesirleri anlaşılmıştı.

Bu üç bileşiğin molekül yapıları birbirinden farklı olmakla beraber fizyolojik tesirleri hemen aynıdır. Sempatik ve para sempatik sinir sistemi arasındaki dengeyi yok ederek para sempatik sinir sistemini devamlı tembih ederler.

Buharları teneffüs edilirse, göz bebeğini ufaltır ve zayıf ışıkta görmeyi zorlaştırır. Cilt üzerine damlarsa cilt üzerini tahriş etmeden içeri nüfuz eder ve 0.2 gr. 1 70 Kg. ağırlığındaki bir insanı 10-15 dakika içinde öldürür. Tesirini asgariye indirmek için atropin tuzları kullanılır.

Su ile yavaş, asidik veya bazik vasatta hızlı hidroliz olurlar. Mesela tabun kuvvetli asit ve alkalilerde oldukça hızlı hidroliz olur. pH 4 ile 5 arasında kendi kendini tamponlar bu pH da yarı ömrü 7 saattir. Fosfat hidrolizi katalizler. Sarin'de hidroliz hızı pH ile değişir. % 5 lik NaOH ile 5 dakikada hidroliz olur. Sarinin düşük konsantrasyonlarda da fizyolojik tesiri diğerlerinden daha kuvvetlidir.

Sonuç olarak, bu korkunç harp silâhlarının hiç bir zaman insanlara karşı kullanılmayıp, ziraatla ve sıhate zararlı haşaratlara karşı kullanılması en büyük temennimiz olacaktır.

**YENİ BİR
RAFİNERİ
KURUYORUZ....**

TÜRKİYE PETROLLERİ A.Ö. ARTAN YURT TÜKETİM TALEBİ KASINDA PETROL ÜRÜNLERİ ÜRETİM GÜCÜNÜ İZMİRDE KURMAKTA OLDUĞU ÜÇÜNCÜ ULUSAL RAFİNERİ İLE ARTIRACAKTIR. YILDA 3 MİLYON TON HAMPETROL İŞLEYECEK OLAN BU RAFİNERİ, AKARYAKIT İHTİYAÇLARIMIZI KARŞILAYARAK, MAKİNE YAĞLARI ANA MADDELERİNİ DE ÜRETECEKTİR. 2,8 MİLYON TON PETROL ÜRÜNÜ ÜRETECEK OLAN İZMİR RAFİNERİSİ 580 MİLYON LİRAYA MAL OLACAK VE 1970 YILINDA ÇALIŞMAGA BAŞLIYACAKTIR.




TÜRKİYE PETROLLERİ

KİMYASAL ENERJİDEN DOĞRUDAN DOĞRUYA ELEKTRİK ENERJİSİ ELDE EDİLMESİ

Çeviren (1) : Aydın GENÇOSMANOĞLU

Kimya Y. Mühendisi

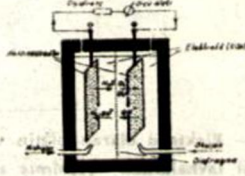
nüştümü genellikle dolaylı bir yol üzerinden vuku bulur. Önce kimyasal enerjiden ısı makineleri yardımıyla mekanik enerji elde edilir. Fakat son yıllarda enerji dönüşümünü doğrudan doğruya temin eden metodlar önem kazanmıştır ve bunların arasında sıvı veya gaz halindeki yakıtların kimyasal enerjisini sürekli olarak elektrik akımına çeviren galvanik elementler özellikle çok ilgi çekicidir. Bu düzeneklere yakıt hücreleri de denilmektedir.

Hidrojen — Oksijen Elementleri

Yakıt olarak kömür, hidrokarbonlar, alkol, aldehytlar veya karbon monoksit ve hidrojen kullanılabilir. Oksidasyon aracı olarak hemen hemen yalnız oksijen, hidrojen peroksit veya nitrik asit gibi fazla oksijen ihtiva eden bileşikler kullanılır.

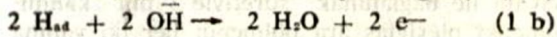
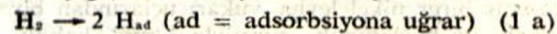
En fazla geliştirilmiş olan hidrojen - oksijen hücresidir. Önce bu düzenek yardımıyla, anlatılacak örnek modele de temel olan, bir yakıt hücresinin prensibi açıklanacaktır.

En basit şekliyle bir hidrojen - oksijen elementi, içine iki plâtin elektrodun daldığı iletkenliği yüksek bir elektrolitten (örneğin sulfat asidi veya potasyum hidroksit) meydana gelir. Bu elektrodlardan biri hidrojen, öteki oksijen gazıyla yalanmaktadır. Gazların ayrı bölmelerde bulunmasını sağlamak için elektrodlar poröz bir cidar (diafragma) yardımıyla birbirinden ayrılmıştır (Şekil 1 e bakınız)

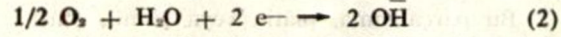


Şekil 1 — Bir hidrojen - oksijen yakıt elementinin prensip şeması. Oklar çözeltilerden elektrod ve elektrod yüzeyinden çözeltiye doğru hareket eden madde akımını göstermektedir

Alkalik elektrolitlerde hidrojen elektrodunda aşağıdaki reaksiyonlar cereyan eder.



Plâtin katalitik bakımdan aktif olan yüzeyinde atomlara dissosiyeye olmuş hidrojen, iki hidroksit iyonu ile birleşerek, geriye iki elektron bırakır. Elektronlar dış direnç ve ölçü aleti üzerinden oksijen elektroduna akarlar ve burada aynı şekilde plâtin tarafından katalize edilen reaksiyon (2) ye göre tekrar hidroksit iyonları meydana getirirler :

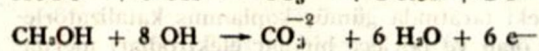
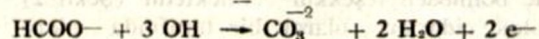
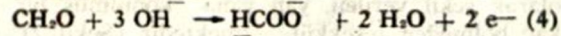
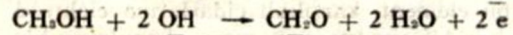


Böylece, bir hidrojen - oksijen hücresinin çalışmasına su elektrolizinin tersi olarak bakılabilir. Standart şartlar altında hücre tarafından temin edilen elektromotör kuvveti (EMK), 3 numaralı reaksiyonun serbest entalpisinden 25° C de 1,23 volt olarak hesaplanır.

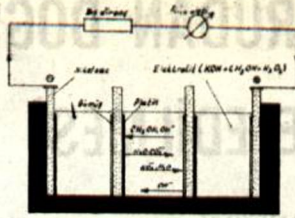
Bu bilgilere basitleştirilmiş açıklamalar gözüyle bakılmalıdır. Münasebetler, özellikle oksijen elektrodunda cereyan eden yan reaksiyonlar dolayısıyla, daha komplike bir şekil alır ve bu da EMK nin yaklaşık olarak ancak 1,0 volta erişmesine sebebiyet verir. (2)

Metanol ve Hidrojen Peroksit Elektrodları

Metanol da plâtin üzerinde elektrokimyasal olarak okside olabilir. Alkalik çözeltilerdeki brüt reaksiyon seyri aşağıdaki şemaya göre verilebilir. Reaksiyonun her kademesinde iki adet olmak üzere, formül miktarındaki dönüşüm başına, elektrodun toplam olarak altı elektron verir.

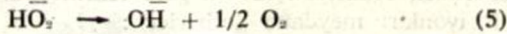


Her ne kadar bu reaksiyonların cereyan şeklindeki mekanizmalar kısmen tartışılmakta ise de, muhtemelen her reaksiyon kademesinde, metanol, formaldehit ve formiyattan, önce katalitik olarak hidrojen ayrılmakta ve bu hidrojen (1) numaralı eşitliğe göre hareket etmektedir. Her şeyden önce, oda sıcaklığının biraz yukarısında bulunan sıcaklıklarda, bir metanol elektrodunun potansiyelinin hidrojen elektrodununkine yaklaşması, olayın bu şekilde cereyan ettiğini göstermektedir.

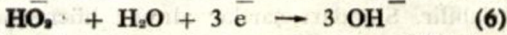


Şekil 2 — Bipolar elektrotlu bir metanol /KOH/H₂O₂ elementinin prensip şeması. Oklar çözeltilerden elektrotta ve elektrot yüzeyinden çözülyene doğru hareket eden madde akımını göstermektedir

Alkali ortamda hidrojen peroksitin hemen hemen bütünü HO₂⁻ olarak mevcut olup oda sıcaklığında bile hidroksit iyonları ve oksijene ayrılmaktadır.



Bu parçalanma, platin veya gümüş yardımıyla, daha da çabuklaşmaktadır. Alkali ortamda peroksitin elektrokimyasal redüksiyonu



denklemine göre çok yavaş cereyan ettiğiinden, peroksit platin veya gümüş elektrodlar üzerinde daha ziyade (5) numaralı denkleme göre dönüşür ve meydana gelen moleküler veya kimyasal olarak emilmiş oksijen (2) numaralı denkleme göre hareket eder. Biraz basitleştirerek, metanol ve hidrojen peroksit ile çalışan bir sistemde, tıpkı bir hidrojen — oksijen hücresine benzer şekilde, elektrik akımı veren olayların cereyan ettiği söylenebilir. Bu nedenle bir metanol — hidrojen peroksit elementinin temin ettiği elektromotor kuvveti de yine yaklaşık olarak 1 volt civarında bulunmaktadır.

Metanol — Hidrojen Peroksit Gösteri Elementi

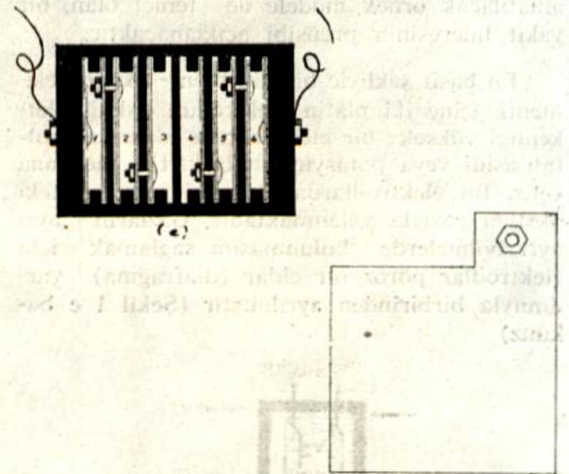
Burada tarif edilen element Grimes, Fiedler ve Adam'a kadar uzanmaktadır. Prensip olarak bu element, karşılıklı cidarlarına elektrot olarak şekil verilen, yan yana konulmuş bir kaç bölmeden teşekkül etmektedir (Şekil 2). Bölme cidarları olarak bir tarafında platin öteki tarafında gümüş kaplanmış katalizatörleri olan ve böylece bipolar elektrodları meydana getiren nikel levhalar kullanılmaktadır. Böyle bir tertip münferit hücrelerin en basit şekilde seri bağlanması imkânını vermektedir.

Bölmeler elektrolit, alkol ve hidrojen peroksitten yapılmış bir karışımla (Örneğin 6 M KOH + 1 M CH₃OH + % 0,2 H₂O₂) doldurulacak olursa, gümüş her iki reaksiyon için iyi bir katalizatör olduğundan, bu durumda peroksit, gümüşle kaplanmış elektrod tarafında, (2) numaralı denkleme göre elektrokimyasal olarak tesir eden oksijene parçalanır. Diğer taraftan

gümüş, (4) numaralı eşitlikte olduğu gibi, metanol dönüşmesini kataliz etmez ve elektrodların bu tarafı anod olur. Buna karşılık platin, hem CH₃OH ve hem de HO₂⁻ dönüşecek şekilde, metanol ve peroksit dönüşümünü katalize eder. Bu nedenle elektrolitin bileşimine bağlı bulunan ve gümüş elektrodun geriliminden yaklaşık olarak 600 mV daha negatif olan bir karma gerilim elde edilir.

Böyle bir düzende peroksit gümüş elektrod üzerinde hızla bozunur ve oksijen, kendisinden istifade edilmeden, kaçar. Bundan başka platin elektrod tarafından CH₃OH ve HO₂⁻ nun aynı zamanda dönüşmesi, düzeneğin EMK ve randıman derecesini aşağı düşürür. Anodla katod arasında bir diafragmanın konulması ve iki çeşit elektrolit kullanılması (Katod bölgesinde KOH + metanol, anod bölgesinde KOH + H₂O₂) suretiyle buna engel olunabilirse de, bu şekilde düzeneğin basitliği kaybolmaktadır.

Şekil 3 plexiglas'dan yapılmış altı hücreli bir bataryayı göstermektedir. Batarya bloğunun boyutları, 9 cm genişlik 7 cm yükseklik ve aynı şekilde 7 cm uzunlukta olup, her bir hücrenin genişliği 1 cm.dir ve beheri 30 ml elektrolit almaktadır. 5,5 x 5,5 cm boyutunda olan elektrodların yüzeyi yaklaşık olarak 30 cm² büyüklüğündedir.

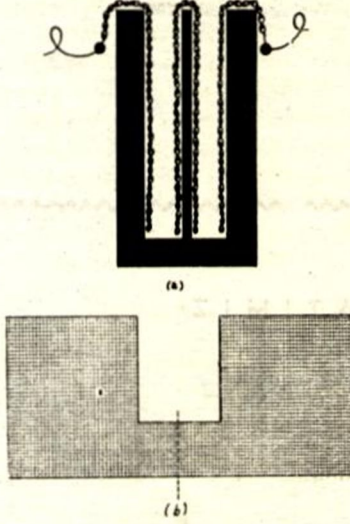


Şekil 3 a ve b — Elektrod olarak platin ve gümüş kaplanmış sinter nikel levhalardan yapılmış altı hücreli bir pösteri modeli. Elektrodların şekli hakkında bir fikir vermek maksadı ile 3 ve 4 hücreler arasında çıkarılmış olan elektrod çifti şekil 3 b de pösterilmiştir

Bu bataryada elektrodlar sinter nikel levhalardan imâl edilmiştir. Platin ve gümüş kaplanmış birer nikel levha, yukarı uçlarından bir civata ile bağlanmak suretiyle 3 mm kalınlığındaki plexiglas ara bölmenin her iki yanına

yapışacak şekilde yarıklara geçirilerek hücrenin içine doğru bastırılır. Eğer hücreler elektrolit karışımıyla doldurulacak olursa, bataryaya bağlı bir oyuncak motor hemen çalışmaya başlar.

Şekil 4 de benzer yapıda ve hücre boyutları aynı olan bir gösteri elementinin şeması verilmiştir. 24 cm² lik bir yüzeye sahip olan elektrodlar bükülebilir nikel tel kafesten yapılmıştır. Bunun sağladığı avantaj ise, her bir



Şekil 4 a ve b — Elektrodları nikel tel kafesten yapılmış iki hücreli bir gösteri elementi. Şekil 4 z elektrodların açılış şeklini göstermektedir

elektrod çiftinin yekpare olarak imâl edilebilmesi ve katlanarak hücre ara bölmesi üzerine oturtulabilmesidir.

Tarifi yapılan bu ikinci bataryaya yardımcıla, 9 M KOH, 4 M CH₃OH ve % 0,2 H₂O₂ dan meydana gelen bir karışım kullanarak (hidrojen peroksit % 10 luk sulu çözeltisinden hücrelere bir kaç damla akıtmak suretiyle katılır), aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir :

Dirençsiz çalışma gerilimi : her bir hücre için 0,75 V

100 mA lik bir akımın çekilmesindeki gerilim : her bir hücre için 0,6 V

200 mM lik bir akımın çekilmesindeki gerilim : her bir hücre için 0,52 V

Kısa süreli maksimum yük: 0,5 Ampere kadar

Bu kadar küçük bir elektrolit hacminde mevcut bulunan peroksit hızla sarf olacağından, tabiatıyla, burada tarif edilen gösteri hücrelerine uzun süre ile yük tatbik edilemez. Teknik olarak işe yarıyan hücreler, bu sebeple,

sirkülasyon yaptırılan elektrolit çözeltisine, sürekli olarak metanol ve peroksit ilâvesi suretiyle çalışırlar. Daha şimdiden bu prensibe göre çalışan, 12 voltluk klemens geriliminde 32,5 amper, takatinde hücreler inşa edilmiştir. (40 müstakl hücre ve 650 cm² lik büyük bipolar elektrodlar).

Metanol yerine, diğer maddeler arasında, glikol veya metanol dönüşmesi sırasında meydana gelen ara ürünlerinden formaldehit ve formiatlar da, yakıt olarak kullanılabilir. Gösterinin daha etkili olabilmesi için, hücrelere önce yakıt ve elektrolit karışımı konup daha sonra peroksit damlatılabilir.

Elektrodların Hazırlanması

Burada tarif edilen yakıt hücrelerini başarıyla imâl edebilmek için, her şeyden önce, katalitik aktivitesi yüksek olan elektrodların hazırlanması gereklidir. Elektrod taşıyıcı malzeme olarak, ya nikel levha veya nikel tel kafes veya sinterleştirilmiş nikelden yapılmış levhalar kullanılır. Nikel levha ve nikel tel kafes, katalizatörün galvanik olarak kaplanmasından önce, yüzeyin büyütülmesi maksadıyla, mekanik olarak pürüzlendirilir. Sinterleştirilmiş nikel ile daha iyi sonuçlar alınmıştır. Galvanoteknikte olduğu gibi burada da daima temiz ve yağsız çalışması lâzımdır. Levhalar ya organik çözücülerle veya yüzde onluk sodyum hidrok-sit çözeltisi ile yağdan temizlenmelidir.

Yakıt elektrodlarının imâlinde, iyi katalitik aktivite elde etmek için, her cm² lik geometrik yüzey üzerinde 2 ilâ 5 mg plâtin çökmüş olmalıdır. Bunun için hekza klor plâtin —(IV)— asidinin sulu çözeltisi kullanılır.

Heksa klor plâtin asidi % 10 luk çözelti hâlinde piyasada satılmaktadır. (Fa. Merck, sipariş numarası 7341). Bu çözelti ağırlık olarak % 3,9 plâtin ihtiva etmektedir ve bunun 25 ml sinin ihtiva ettiği yaklaşık olarak 1 g plâtin, 200 ilâ 500 cm² lik bir elektrod yüzeyinin kaplanması için yeter.

Hücrelerin konstrüksiyon şeklinden dolayı elektrodların yalnız bir yüzünün plâtinle kaplanmasına ihtiyaç vardır. Bu en basit şekilde, ayrılması gereken kadar plâtin ihtiva eden çözeltiler içinde her bir elektrodun ayrı ayrı hazırlanması suretiyle olur. Hacim olarak küçük miktarda elektrolit ile çalışmak mecburiyetinde olduğu için, çözelti pek fazla seyreltik olmamalıdır. Plâtin miktarına bağlı olmaksızın, çözeltiye ağırlıkça % 0,05 kurşun asetat ilâvesi plâtinin bağlanma sağlığını arttırmaktadır. Plâtin kaplama esnasında anod olarak, kaplanacak elektrodun büyüklüğüne uygun boyutlarda bir plâtin elektrod kullanılır. Plâ-

tin levha yerine ince bir platin tel kafes de kullanılabilir. Teşekkül eden platin tabaka koyu siyah renkte ve kumaş havına benzer şekilde olmalıdır. Uygun akım yoğunluğu, kaplama çözeltisinin konsantrasyonuna bağlıdır ve en iyisi bir kaplama tecrübesi ile tayin edilmelidir. Genel olarak 5 — 6 Voltluk bir ayırılma gerilimine ihtiyaç olacaktır.

Gümüş litresinde 46 g [KAg (CN)₂] (Fa. Riedel de—Haen, sipariş numarası 10201) 110 g [KCN] ve 40 g [Na OH] ihtiva eden (2 ilâ 5 mA/cm² lik bir akım yoğunluğunda 0,8 ilâ 1

voltluk bir gerilim) bir banyo kullanılarak kaplanır. Anod olarak, kaplanacak elektrodun büyüklüğünde olan saf gümüş levha kullanılır. Kaplama tabakası hafif sarı bir renk gösteren beyazlıkta olmalıdır.

- (1) Karl H. Hamann, Wolf Vielstich ve Ulrich Vogel, Chemie in unserer Zeit, Mayıs 1967 sayısından Türkçeye çevrilmiştir.
- (2) Yakıt hücreleri konusunda derinliğine bilgi için bağ vurulacak eser : W. Vielstich, Brennstoffelemente, Verlag Chemie 1965.



İHRACATIMIZ

KİMYEVİ MADDELER :

Soda külü
Amonyum Bikarbonat
Boraks
Kalsiyum Karbid
Çökeltilmiş Kalsiyum Karbonat
Kolofonl
Kırmızı Kurşun
Litarj
Çinko Oksit
Sodyum Bikarbonat
Sodyum Fluorsilikat
Sodyum Nitrat
Terebentin

KİMYEVİ GÜBRELER :

Üre
Amonyum Nitrat

Katalog, Nülmune temin etmek ve fiyatları öğrenmek için Müracaat SCE «Chimimport», 2 Stefan Karadia, SOFIA, BULGARIA, Cables: Chimimport, Sofia Telex : 522

Basın : 30559