

Yüksek Alışımli «Paslanmaz» Çeliklerin Spektrografik Analizlerinde Yeni Bir Hesaplama Sistemi

Dr. Yz. Ertuğrul HORASAN

Pacific Naval Laboratory-Victoria,
CANADA

A new computing system for spectrographic analysis of stainless steel by using point-to-plane technique is suggested by the author. Iron concentration in the stainless steel varies from 50 to 90 percent depending on the quantities of other constituent elements which are mainly chromium and nickel. In this respect, the intensities of the iron spectral lines change and these Lines can not to be use directly as internal reference lines. We assume the average iron concentration for known samples. The correction factor can be determined by taking the ratio of the average concentration to the actual concentration of iron. The intensity ratios of spectral lines of constituent elements to the iron reference lines at the average concentration of iron can be determined by using the concentration correction factor. Now, the working curves can be plotted on new intensity ratio bases. The quantities of the elements in unknown sample can be determined by using these curves as described blow.

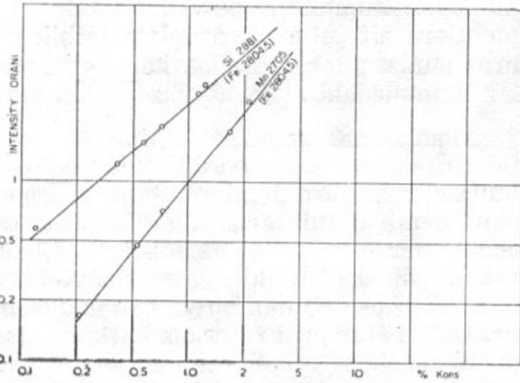
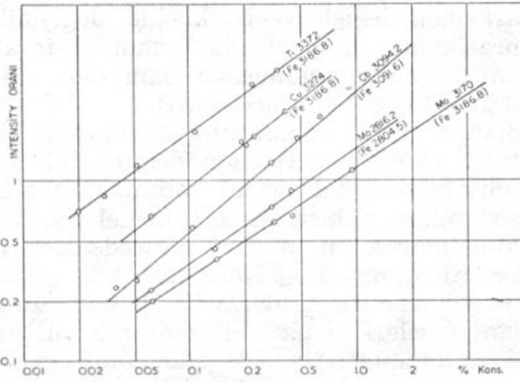
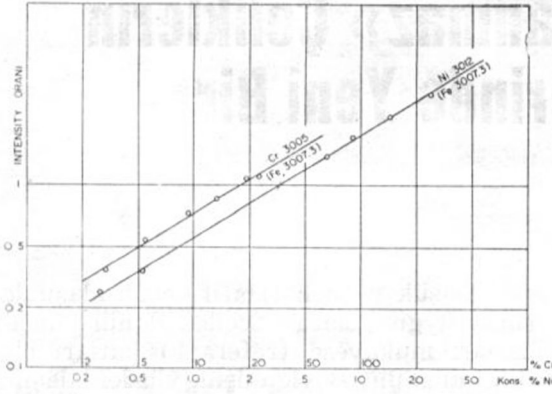
Takdim: Çubuk - düzlem (point - to-plane) tekniği kullanılarak paslanmaz çeliklerin spektrografik analizlerinde aşağıda teferruatı verilen hesaplama sistemi tatmin edici neticeler vermiştir.

Düşük yüzdeli (Hafif) çelik alaşımlarında uygun olarak seçilen dahili demir hatları mukayese (referans) hatları olarak kullanılır. Böyle düşük yüzdeli alaşımlarda demir miktarı genel olarak % 95-99 arasında değişir ve bu küçük değişimler pratik olarak demir hatlarının referans hat olarak kullanılmasına mani olmaz. Fotoğraf plâğı üzerine spektrumları alınmış olan bu nevi alaşımların içindeki tayin edilecek element hatlarının demir referans hatlarına olan intensiti oranları malûm sistemlerden biri, meselâ Seidel sistemi kullanılarak bulunur ve neticede Log Intensiti oranı - Log Konsantrasyon arasındaki lineer bağıntıdan istifade edilerek işlem eğrileri çizilir. Bileşimi bilinen standard numunelerle elde edilen bu eğrilere aynı fotoğraf plâğı üzerinde bileşimi bilinmeyen numune spektrumundaki elementlere ait intensiti oranları tatbik edilirse bunlara tekabül eden konsantrasyonlar numunedeki element yüzdelerini verir.

Paslanmaz çelikler (stainless steel) takdirinde ise bu metod doğrudan doğruya kullanılmaz. Zira bunlarda ana element olan demirin miktarı, diğer başlıca esas elementler olan krom ve nikel bağli olarak büyük değişiklikler gösterir. Neticede demir yüzdesi 90 dan 50 ye kadar düşebilir. Dahili standard referans hatları olarak demir hatları kullanıldığında bu büyük konsantrasyon değişimi hatların transmittans diğerlerinin (ışık geçirgenliklerinin) değişimine ve dolayısı ile değişik intensiti oranlarının bulunmasına sebep olur. Bu yüzden çeliği teşkil eden elementlerin konsantrasyonları ile spektrografik olarak bulunan intensiti oranları arasında lineer bağıntı bozulur. İşte bu hesaplama sistemi konsantrasyon, dolayısı ile intensiti oranı tashih yaparak bu mahzuru ortadan kaldırır.

Metod :

Bileşimi tayin edilecek numune ve uygun olarak seçilmiş standard paslanmaz çelik numuneleri aynı büyüklük ve şekilde olmalıdır. 1,2 cm. çapında ve 5 cm. bo-



yunda çubuklar halinde hazırlanmış numuneler maksada kifayet eder. Bu çubukların dairesel kesit halinde olan uçları evvelâ taşa tutulmak sonra da sıfırdan dört sifıra kadar incelikte zımpara kâğıtlarına sürtülmek suretiyle gayet iyi parlatılır. Bu yüzey homojenliğini temin etmek ve düzgün bir spektrum elde etmek bakımından önemlidir. Bundan sonra parlatılmış yüzeyler, asetonla ıslatılmış kurutma kâğıdı ile silinerek nihai kirler ve yağlı maddeler giderilir. Bu numuneler alt elektrod (plane), grafik çubuklar da üst elektrod (point) olarak kullanılarak yüksek voltaj (15.000 volt) şerasesi (spark) altında her bir numuneden iki poz spektrum, fotoğraf

plâğı üzerine tesbit edilir. İki poz alınmasının sebebi eğer spektrumlardan biri herhangi bir emülsiyon hatâsı yüzünden kullanılmazsa diğerini kullanmak içindir.

Kullanılan spektrograf ve şartları:

a) Elektrodlar : Üst : National carbon L 3966 preformed counter elektrodları,
Alt : Hazırlanmış çelik numuneleri.

b) Eksitasyon ünitesi (kaynak) : Applied Research Laboratories High Precision, Mültisource Unit, No. 4100 High Voltage Spark.

Kaynak şartları: Primary voltage: 150 V.

Deşarj akımı: 4,5 Amper R. F.
Primary akım : 1,9 Amper.

c) Spektrograf : Hilger and Watts Large littrow type.

Disperision : 3200 A° de 5 A°/mm.

Dalga boyu hudutları: 2450 - 3500 A° (arası kullanıldı.)

Slit (spektrograf yarık genişliği) : 25 mikron

Slit yüksekliği : 2 mm.

Önpoz : 10 saniye

Poz : 20 saniye

d) Fotoğraf işlemleri: Kullanılan plâk ve emülsiyon tipi: 10x4 inch. Kodak S.A. No: 1.

Development: 70°F da 3 dak. Kodak D-19 banyosu. Durdurma banyosu : % 1 aset asidinde 10 saniye.

Tesbit banyosu : Edwal's Quick - Fix de 3 dakika.

Kurutma : Ilık hava akımında 15 dakika.

e) Kalibrasyon şartları : 2 kademeli sektör kullanılarak demir ark spektrumu tesbit edildi. Bu spektrumun şartları bundan evvelki yazımızda belirtilen hafif demir alaşımlarında kullanılan demir ark spektrumunun aynıdır.

f) Densitometer : Applied Research Laboratories projection comparator - Densitometer No. 2250

Bileşimin Bulunması :

Bileşimin bulunması için aşağıdaki üç işlem sırası ile tatbik edilir:

- 1.) Plâk kalibrasyon eğrileri çizilir.
- 2.) Bileşimi bilinen standard numunelerle lok' intensiti oranı - log

% konsantrasyon eğrileri (işlem eğrileri) çizilir.

- 3.) Meçhul numunelerdeki elementlerin intensiti oranları bu eğrilere tatbik edilerek % miktarları bulunur.

Şimdi bu ameliyeleri ayrı ayrı izah edelim :

1.) Plâk kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi: 2 kademeli step sektör vasıtası ile alınmış saf demir spektrumlarından bilinen bir sisteme göre, meselâ Seidel sisteme göre eğriler çizilir. Bu sistemler spektrokimya kitaplarında teferruatlı olarak izah edildiğinden burada fazla olarak üzerinde durulmayacaktır.

2.) İşlem eğrilerinin çizilmesi : Konumuzun en önemli kısmını teşkil eder. Eğer bütün standard çelik numunelerinde demir yüzdeleri aynı olsaydı dahili referans hattı olarak kullanılan demir hatlarının komparatorda okunan transmittans değerlerine tekabül eden intensiti'leri kullanılan sistemde birim olarak alınır ve diğer elementlerin komparatorda okunan transmittans değerlerine tekabül eden intensiti'leri bu birim değere oranlanarak intensiti oranları bulunur. Ve Log intensiti oranı - log konsantrasyon işlem eğrileri çizilirdi. Halbuki paslanmaz çeliklerde ve bunlara ait standard numunelerde demir miktarları değişiktir. Meselâ aynı miktarda krom ihtiva eden ve fakat içindeki nikel ve diğer element miktarları farklı olduğu için demir miktarları da farklı olan iki stainless steel numunesinde krom miktarları aynı olduğu halde aynı krom hattının demir hattına göre intensiti oranları farklı olur. Neticede log intensiti oranı - log kons. arasındaki lineer bağıntı kaybolur. Ve farklı krom miktarları bulunur. Bu mahzur şu şekilde ortadan kaldırmak mümkündür:

Paslanmaz çeliklerde en fazla müşteri olan demir konsantrasyonu «itibari ortalama konsantrasyon» olarak kabul edilir.

Numunedeki hakiki demir konsantrasyonu A ise, bu konsantrasyondaki demir referans hattının intensiti'si :

$$1. \quad I_a = f_a A \text{ dır.}$$

Eğer aynı numunede demir konsantrasyonu kabul edilen «itibari ortalama konsantrasyon» da olsaydı $S =$ itibari ortalama konsantrasyonu gösterdiğine göre) bu takdirde demir referans hattının intensiti'si :

$$2. \quad I_s = f_s S \text{ olurdu.}$$

Spektrografik şartlar tamamen aynı tutulduktaki 1 ve 2 eşitliği taraf tarafa bölünebilir :

$$I_S = I_A \frac{f_s S}{f_a A} \text{ bulunur.}$$

Aynı numune üzerinde ve aynı spektrografik şartlar tatbik edildiğinden bu fonksiyonlar lineer olarak kabul edilebilir ve buna göre eşitliğin mânası; I_s , yani ortalama demir konsantrasyonuna tekabül eden demir referans hattının intensiti'si, A konsantrasyonundaki intensiti'nin demir konsantrasyonları ile doğru orantılı olarak değişimi demektir. $I_a =$ birim yani 1 olduğundan, tatbikatta I_s olarak doğrudan doğruya S/A alınabilir.

Buna göre ortalama demir konsantrasyonundaki diğer elementlerin referans demir hatlarının birim intensiti'si olmuş elementlerin intensiti'lerinin, I_s 'e yani S/A ya oranı olarak bulunur. Bu takdirde S/A itibari ortalama konsantrasyonda demir hatlarının birim intensiti'si olmuş olur.

Elementlerin bu sabit I_s birim demir hattı intensiti'sine göre intensiti oranlarının bulunması demir konsantrasyonu değişse bile intensiti oranlarının sabit bir demir ortalama konsantrasyonu üzerine istinat ettirilmesini mümkün kılar ve böylece log intensiti oranı - log konsantrasyon eğrileri lineerliğini yeniden kazanmış olur.

Şimdi bu hususları bir misâl ile izah edelim:

Standard numunede % demir konsantrasyonu $A = 61$ ise ve ortalama demir konsantrasyonu Stainless steel'ler için % 84 olarak kabul edilmişse konsantrasyon düzeltme faktörü $S/A = 84/61 = 1.38$ dir. 1.38 değeri aynı zamanda referans demir hattının ortalama demir konsantrasyonu 84 olduğuna göre intensiti'sidir. Ve diğer elementin intensiti'sinin demir referans hattına intensity oranı, element intensity'sinin 1.38 değerinin birim olarak alındığı değere oranıdır. Bunu Seidel sistemi kullandığımız göre krom elementine tatbik edelim: %61 demir ihtiva eden paslanmaz çelikte ($3005 A^\circ$) Cr hattına ait

komparatorda okunan transmittans değeri 15.2 olsun. Bu Cr hattına en yakın uygun demir referans hatının (3007.3 A°) transmittans değeri de 35 olsun. Seidel kalibrasyon eğrisinde bu 35 değerine tekabül eden demir intensity'si 1 dir. Nüme %84 demir ihtiva etseydi bu intensity $I_s = 84/61 = 1,38$ olacaktı. Şimdi Seidel kalibrasyon eğrisinde 1.38 değerinin bulunduğu nokta 1, yani başlangıç noktası olarak alınır ve Cr hattının 15,2 transmittansına tekabül eden intensity oranı bu noktaya göre okunursa ortalama demir esasına göre krom hattının intensity oranı $I_{Cr}/I_{Fe} = 1.47$ bulunmuş olur. Eğer düzeltme yapılmadan okunsaydı 1.98 bulunurdu.

Bileşimi belli standard numunelerdeki diğer elementler için de aynı işlem tatbik edilerek ortalama demir konsantrasyonuna göre intensity oranları bulunur. Log-intensity oranları ordinat, log konsantrasyonlar da absis alınarak işlem eğrileri çizilir. Ameliye sıhhatli ise bu eğriler tamamen birer doğru şeklindedir.

3.) Bileşimi bilinmeyen Stainless steel numunelerindeki element miktarının bu işlem eğrilerinden bulunması:

Bunu için iki yol takip edilebilir:

I — Bileşimi bilinmeyen numunedeki demir miktarı yukarda kabul edilmiş olan ortalama konsantrasyona geçici olarak eşit farz edilir. Ve herbir element için intensity oranı bulunur. Bu oran miktarları elde edilmiş olan işlem eğrilerine ordinat olarak tatbik edilirse absisler o elementin itibari konsantrasyonunu verir. Hakiki konsantrasyonları A, B, C, D, E... X, ve itibari konsantrasyonları da $A_1, B_1, C_1, D_1, E_1, \dots, X_1$, ile gösterirsek:

$$\begin{array}{l} \frac{Fe}{100} = \frac{84}{123,15} \rightarrow Fe = 68,2 \% \\ \frac{Cr}{100} = \frac{22}{123,15} \rightarrow Cr = 17,9 \\ \frac{Ni}{100} = \frac{12,6}{123,15} \rightarrow Ni = 10,2 \\ \frac{Mn}{100} = \frac{0,96}{123,15} \rightarrow Mn = 0,76 \\ \frac{Mo}{100} = \frac{0,59}{123,15} \rightarrow Mo = 0,48 \end{array}$$

$A + B + C + D + E + \dots + X = 100$ dür.
 $A_1 + B_1 + C_1 + D_1 + E_1 + \dots + X_1 = M$ gibi bir miktardır.

$$\begin{array}{l} \text{Burada : } \frac{A}{100} = \frac{A_1}{M} \rightarrow A = \frac{A_1}{M} \times 100 \\ \frac{B}{100} = \frac{B_1}{M} \rightarrow B = \frac{B_1}{M} \times 100 \\ \frac{C}{100} = \frac{C_1}{M} \rightarrow C = \frac{C_1}{M} \times 100 \\ \frac{X}{100} = \frac{X_1}{M} \rightarrow X = \frac{X_1}{M} \times 100 \end{array}$$

Eğrilerden bulduğumuz $A_1, B_1, C_1, \dots, X_1$ değerlerini toplarsak M miktarını bulmuş oluruz. Bu değerleri yukardaki formüllere tatbik edersek A, B, C, ... X hakiki element miktarlarını buluruz.

N B S (Notional Bureau of Standards-U.S.A.) Standard stainless steel 845-850 seri numaralı altı adet numune ile yukarda izah edilen esaslar dahilinde çalışıldı. Ve bunlardan ikisinin No. 846 ile 849 un bileşimleri bilinmeyen numuneler olarak tâyin edildi. Elde edilen işlem eğrileri şekilde görülmektedir.

Fe = $A_1 = 84$	Cu = $F_1 = 0.19$
Cr = $B_1 = 22$	Cb = $G_1 = 0.89$
Ni = $C_1 = 12.6$	Ti = $H_1 = 0.44$
Mn = $D_1 = 0.94$	Si = $K_1 = 1.50$
Mo = $E_1 = 0.59$	Toplam = 123.15

bulunmuştur.

Buradan hakiki değerler yukardaki formüller vasıtası ile elde edilir:

$$\begin{array}{l} \frac{Cu}{100} = \frac{0.19}{123.15} \rightarrow Cu = 0.16 \% \\ \frac{Cb}{100} = \frac{0.89}{123.15} \rightarrow Cb = 0.72 \\ \frac{Ti}{100} = \frac{0.44}{123.15} \rightarrow Ti = 0.36 \\ \frac{Si}{100} = \frac{1.50}{123.15} \rightarrow Si = 1.21 \end{array}$$

Element	İtibari konsantrasyon	Hakiki Konsantrasyon	Element	İtibari Kons.	Hakiki Kons.
Fe	84.00	84.5	Cu	0.125	0.216
Cr	5.75	5.78	Cb	0.295	0.297
Ni	6.60	6.64	Ti	0.088	0.089
Mn	1.53	1.54	Si	0.675	0.68
Mo	0.147	0.148	değerleri elde edilmiştir.		

Tablo : I
Paslanmaz Çelik numunelerindeki elementlerin spektragrafik ve kimyasal analiz neticeleri

Numune No.	Element	Spektragrafik%	Kimyasal%	Numune No.	Element	Spektragrafik%	Kimyasal%
846	Cr	17,9	18,35	849	Cr	5.78	5.48
	Ni	10.2	9.11		Ni	6.64	6.62
	Mn	0.76	0.53		Mn	1.54	1.63
	Mo	0.48	0.43		Mo	0.148	0.15
	Cu	0.16	0.19		Cu	0.216	0.21
	Cb	0.72	0.60		Cb	0.297	0.31
	Ti	0.36	0.34		Ti	0.089	0.11
	Si	1.21	1.19		Si	0.68	0.68

Aynı işlem 849 No. lu standard numuneye tatbik edildikte:

Her iki numuneye ait bu şekilde elde edilen spektragrafik analiz neticeleri ile kimyasal olarak elde edilmiş analiz neticeleri toplu olarak Tablo: I de verilmiştir.

I. Bileşimi bilinmeyen paslanmaz çelik numunelerindeki element miktarlarının işlem eğrilerinden ikinci yolla bulunması:

Yine bu arada da bileşimi bilinmeyen numunedeki demir miktarı ortalama konsantrasyonda (çalışmamızda 84 kabul edilmişti.) itibar edilir. Buna göre çeliğin esas elementleri olan krom, nikel ve (varsa) mangan'ın intensiti oranları bulunarak işlem eğrilerine tatbik edilir. Elde edilen Cr, Ni ve Mn değerleri bu elementlerin itibari değerleridir. Fe için itibari değer = A₁ = 84 tür. Cr = B₁, Ni = C₁ ve Mn = D₁ dir. Eğer bu dört değer hakiki değerler olmuş olsaydı toplamları: A₁ + B₁ + C₁ + D₁ = 98 olurdu. Burada % 2 diğer elementler payı olarak düşünülmüştür. Şayet komparatör göz muayenesinde diğer elementler payını daha az gösteriyorsa yukardaki toplam takriben 99 alınabilir. Eğer bu değerler toplamı, kabul edilen bu toplam değerden farklı ise hakiki element miktarları:

Fe=A, Cr=B, Ni=C ve Mn=D ile gösterildikte,

$$A = \frac{84}{98} \times \frac{84}{84 + B_1 + C_1 + D_1} \times 98$$

$$B = \frac{B_1}{98} \times \frac{B_1}{84 + B_1 + C_1 + D_1} \times 98$$

$$C = \frac{C_1}{98} \times \frac{C_1}{84 + B_1 + C_1 + D_1} \times 98$$

$$D = \frac{D_1}{98} \times \frac{D_1}{84 + B_1 + C_1 + D_1} \times 98$$

formüllerinden hesaplanabilir. B, C ve D miktarlarını bulduktan sonra demir hakiki miktarını şu formülle de hesaplamak mümkündür: Fe=A=98— (B+C+D)

Eğer numunede tayini istenilen önemli miktarda beşinci bir X elementi varsa bu takdirde toplama da bu ilâve edilir ve miktarı:

$$X = \frac{X_1}{84 + B_1 + C_1 + D_1 + X_1} \times 99$$

den bulunur.

Ana elementler böylece bulunduktan sonra tali elementlerin de tayini iste-

niyorsa şu şekilde hareket edilir. Demir miktarı A artık bilinmekte olduğundan S — oranı bizce malûmdur. Zira S= 84 ka-
A

S
bul edilmişti. — = birim intensiti alınır
A

ve diğer tâli element hatlarının intensitelerinin demir referans hatlarının intensity'sine oranı bu değere göre bulunur ve işlem eğrilerine tatbik edilirse doğrudan doğruya talî element miktarları % konsantrasyon ekseninden okunur.

Çalışmamızda yukarda adı geçen altı adet NBS standard numunelerinden herbiri bilinmeyen olarak kabul edildi ve ikinci yolla ana elementler olan krom ve nikelin miktarları tayin edildi. Tablo: II. de bu iki elementin spektrografik olarak bu şekilde bulunan miktarları ile kimyasal analiz neticeleri görülmektedir.

Tablo II. Cr ve Ni in spektrografik ve kimyasal analiz neticeleri.

Element	Spektrografik %	Kimyasal %	Element	Spektrografik %	Kimyasal %
Cr	2.82	2.99	Ni	0.279	0.280
	5.85	5.48		0.478	0.520
	9.60	9.09		6.73	6.62
	13.60	13.31		10.50	9.11
	18.17	18.35		13.70	13.26
	23.78	23.72		23.35	24.8

Çalışmalar esnasında kullanılan spektral hatlar ve tayin hudutları Tablo : III. de verilmiştir.

Tablo : III

Spektrografik analizde kullanılan analitik hatlar ve tayin hudutları

Element	Analitik hat	Referans Fe hatı	Konsantrasyon Index'i %	Tayin hudutları %
Cr	3005 A°	3007.3 A°	14.2	2.5—24
Ni	3012	3007.3	2.5	0,25—25
Mn	2705.7	2804.5	0.97	0.2-2.5

Mo	2816.6	2804.5	0.51	0.05-1
Mo	3170	3186.8	0.71	0.05-1
Cu	3274	3186,8	0.095	0.05-0.4
Cb	3094,2	3091.6	0.23	0.05-0.6
Ti	3372	3186.8	0.034	0,02-0.35
Si	2881	2804,5	0.43	0.1-1.5

Metodun Hassasiyeti (Precision) :

NBS — 846 ve NBS — 849 paslanmaz çelik standard numuneleri üzerinde 12 şer tayin yapılmış olup, standard sapma miktarı : formülünden hesaplanmıştır.

$$v = \frac{100}{X} \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$$

Burada:

V=Standart sapmayı (değişim katsayısını)

X=Konsantrasyonu

d=Konsantrasyon ile bulunan arasındaki farkı

n=Tayin sayısını gösterir.

Elde edilen neticeler Tablo: IV de gösterilmiştir.

Tablo : IV.

Metodla tayini yapılan elementlerin Değişim katsayıları

NBS — 846

Element	Analitik hat çifti Elem/Fe A°	Tayin sayısı	Konsantrasyon %	Değişim katsayısı (Standard sapma) %
Cr	3005/3007.3	12	18.35	1.58
Ni	3012/3007.3	12	9.11	3.2
Mn	2705/2707.1	12	0.53	7.7
Mo	2816/2804.5	12	0.43	2.0
Cu	3274/3186.8	12	0.19	4.3
Cb	3094.2/3091.5	12	0.60	2.3
Ti	3242/3186,8	12	0.34	5.6
Si	2881/2804.5	12	1.19	2.5
NBS—849				
Cr	3005/3007.3	12	5.48	2.7
Ni	3012/3007.3	12	6.62	2.5
Mn	2705/2707.1	12	1.63	0.9
Mo	2816/2804.5	12	0.15	4.3
Cu	3274/3271	12	0.21	4.3
Cb	3094.2/3091.6	12	0.31	3.1
Ti	3242/3271	12	0.11	4.6
Si	2881/2804,5	12	0.68	3.5

Metodun Münakaşası (Discussion) :

Metodun bilhassa demir konsantrasyonunun büyük ölçüde değiştiği yüksek alaşımli paslanmaz çeliklere tatbiki ve point - to - plane tekniğinde dahili mukayese hattı olarak demir referans hatlarının kullanabilmesine imkân sağlaması avantaj teşkil eder. Keza krom ve nikelin geniş konsantrasyon hudutlarında (0.25 - 25 %) tayin imkânları memnuniyet vericidir. Diğer tali elementlerin mutad konsantrasyonları da tamamen metodun tayin hudutları içersine girmektedir. Numunenin doğrudan doğruya yüzeyinin parlatılarak analize vazedebilmesi çözünürleştirme problemini ortadan kaldırmakta ve zaman tasarrufu sağlamaktadır. Solüsyon - döner disk metodunda silisyumun hudutlandırılmış olan tayin kabiliyeti burada çok müsaittir. 0.1 - 1.5 % konsantrasyonları arası rahatlıkla ve doğrulukla tayin edilebilmektedir ki bu da çok iyi bir imkândır.

Hesaplama sistemine gelince literatürde kaydedilmiş olanlardan çok daha kısa ve kolaydır. Birçok yaklaştırma eğrilerinin çizilmesi zaruretini ortadan kaldırdığı gibi neticeler de günlük maksada kifayet edecek derecede sıhhatlidir.

Metodun hassasiyet durumu ise: Değişim katsayıları (standard sapmalar) genellikle $\% \pm 1$ ilâ 4 arasında değişmektedir ki, bu kabil analizler için tabii sayılan hudutlar dahilindedir Mn için değişim katsayısının 0.9 ve 7,7 gibi çok farklı bulunmasının konsantrasyon farkından ve çelik-

lerde ferro-mangan strüktürünün değişiklikler göstermesinden ileri gelmesi muhtemeldir.

Hüküm (Conclusion) :

Metod ve hesaplama sistemi bugün endüstride büyük ölçüde tatbik alanı bulunan yüksek alaşımli çeliklerin (stainless steel) bileşimlerinin tayininde tatminkâr olup, bilhassa rutin maksatlar için elverişli ve zaman tasarrufu sağlamaktadır.

Literatür :

- 1.) M. F. Hasler and J. W. Kemp.
Applied Research Laboratories, Glendale 8.
Calif.
A.S.T.M. methods for Emission Spectrochemical Analysis, 1960
- 2.) J. H. Coulliette. Spectrographic Determination of Ni. and Cr. in stainless steel
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 732 - 4 (1943)
- 3.) M. F. Hosler. Méthode de Calcul Convenant a l'analyse spectrale d'un système a composants multiples.
Colloque International de Spectrographie de Strasbourg - (tenu à L'Université de Strasbourg les 12, 13 et 14) octobre 1950 P: 61-79.
- 4.) J. H. Coulliette. Interpretation of spectra for Analysis of Matter. Eng. Progr. Univer. Florida, 8, No. 9, 19-26 (1954)
- 5.) George Gajda. New spectrol ratio concept for Quantitative petrochemical Analysis.
Quality control Laboratories. Northrop corporation Norair Division, Hawthorne, California EP 63-1 February 1963.

ANKARA ELEKTRİK, HAVAGAZI VE OTOBÜS İŞLETME MÜESSESİ UMUM MÜDÜRLÜĞÜNDEN

KİMYA YÜKSEK MÜHENDİSİ ARANIYOR

Tayin halinde :

- 1 — İşletmemiz Havagazı Fabrikasında İşletme Mühendisi olarak çalıştırılacaktır.
- 2 — 7244 sayılı Kanun gereğince aylık ücret

veya muayyen ve muvakkat müddetli hizmetlerde çalıştırılacak Teknik Personel Talimatnamesi gereğince yevmiye verilecektir.

KOKU GİDERME (De-odorizasyon) İŞLEMİNİN TEORİK TEMELLERİ

Deodorizasyon, yağlara nahos bir koku ve lezzet veren bir takım maddelerin uzaklaştırılması işlemidir. Bazı taze istihsal edilmiş yağların cazip bir kokusu vardır ki, bunların gıda değerini yükseltir. Tereyağı, natürel zeytin yağı, nötral domuz yağı, kakao ve soğuk presleme sureti ile elde edilmiş olan bazı bitkisel yağlar örnek olarak gösterilebilir. Bu cins yağlara deodorizasyon işlemini uygulamaya lüzum yoktur. Fakat, katı ve sıvı yağların çoğunun kendi doğal veya toplama, depolama ve istihsal kademelerinin sebep olduğu bazı nahos kokularının giderilmesi için rafinasyon işleminin son kademesini teşkil eden deodorizasyona tabi tutularak mutbak yağları, salata yağları, sertleştirilmiş yağlar ve margarin olarak tüketilmelerine imkân verecek çok hafif ve tatlı kokulu kalmalarını temin etmek zaruridir.

Asiditeyi giderme ve adsorbe edici maddeler ile beyazlatma, genel olarak bir kısım koku maddelerinin giderilmesini temin etmekle beraber, bu maddelerin çoğu yağda çok kolay çözüldüğünden tamamen uzaklaştırılmaları için ayrıca bir deodorizasyon işlemine ihtiyaç vardır. Bu kalıcı koku maddeleri aşağıdaki guruplardan birine dahil olabilir.

1. Çürümüş ve bozulmuş ham maddelerden elde edilmiş taze yağlara karakteristik bir koku ve lezzet veren maddeler,

2. Yağların veya yağlı tohumların, depolama ve ulaştırma işleri esnasında bozulmasından husule gelen koku maddeleri ve bu kademelerde meydana gelen yabancı maddeler,

Bunlara ilâveten, hidrokarbon, sterol, tokoferol gibi daha bir kısım maddeler bulunursa da bunlara kokusuz nazarı ile bakılabilir ve hemen hepsi deodorizasyon işlemi ile kısmen bertaraf edilebilir.

Birinci guruptaki koku maddeleri, ham maddeden bilhassa sıcak preslemede ve ekstraksiyon işlemi esnasında yağ tarafından ekstrakte edilir. Doymamış hidrokarbonlar, acı tat veren bileşikler, Karotenoid pigmentler, terpenler v. s. bu şekilde ekstrakte edilen maddeler arasındadır. MARCELET, zeytin yağından ve yer fıstığı yağından böyle bir çok doymamış hidrokarbonları izole etmeği başarmıştır. Bun-

Derleyenler :

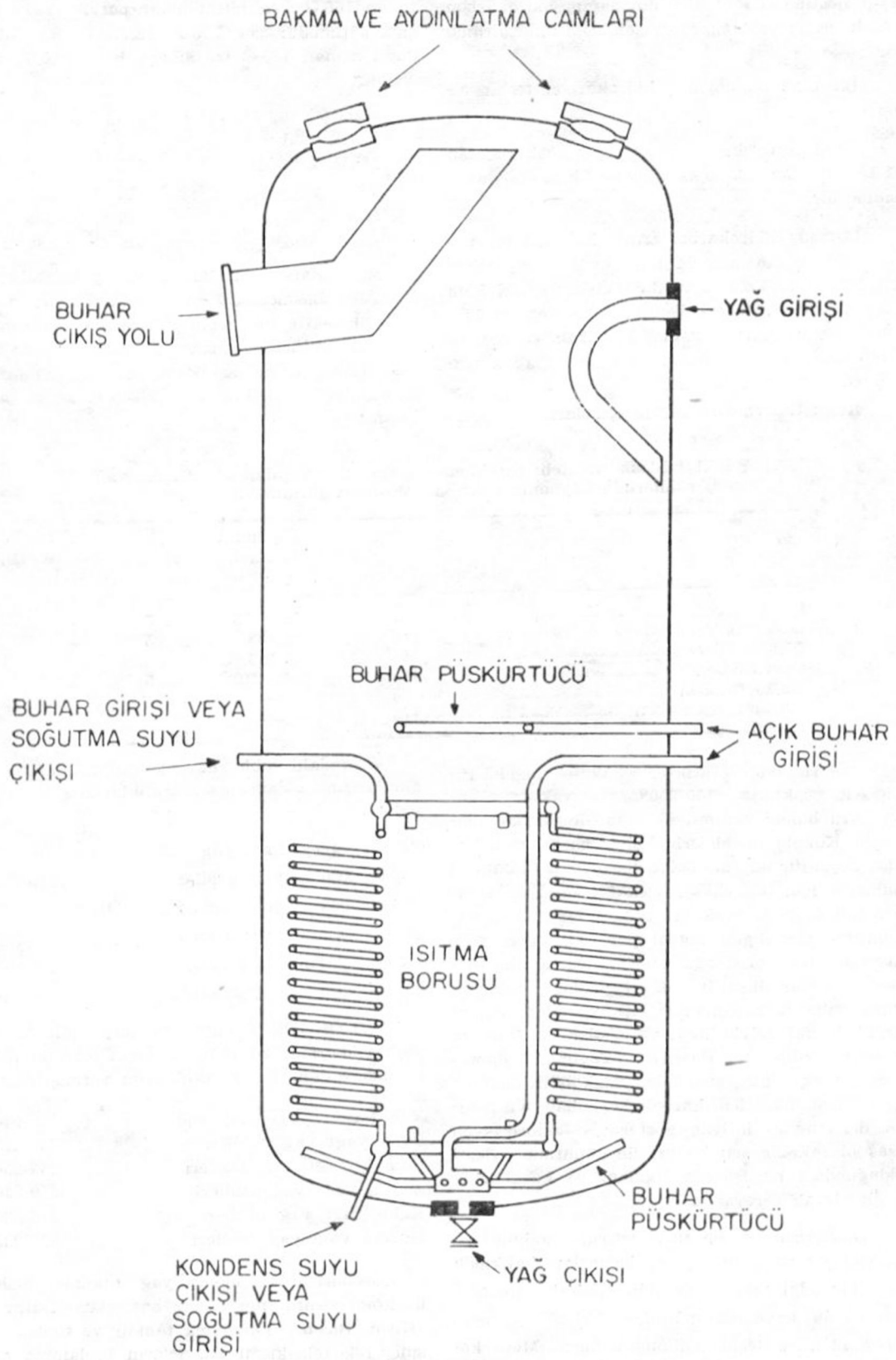
Alâaddin ÖZKIN — İlhan İLKKARACAN
Kimya Y. Müh. Kimya Y. Müh.

lar, bu yağların karakteristik kokularını temin eden maddeler olup alkali ile muamele ve adsorbsiyon ile beyazlatma esnasında giderilemez. Doğal koku bileşikleri arasında kolza ve hardal yağı gibi «Brassica» gurubu yağların keskin kokusuna sebebiyet veren ve bir «Glukosid» mahsulü olan «Allyl thiocyanat» tan bahsetmek lâzımdır. Ham yağların kokularına sebep olan maddelerin tesbiti için başlıca araştırmalar, deodorizasyon işleminden hasil olan damıtma ürünlerinde yapılmıştır. İkinci gurupla adı geçen doğal koku maddelerine ilâveten ayrışma sebebi ile meydana gelen koku maddeleri de tetkik edilmiştir. Bunlar, nötralizasyon, beyazlatma ve hidrojenasyon işlemleri sırasınca ve deodorizasyonda sıcaklık değişmelerinden husule gelen maddelerdir.

Doğal olarak mevcut olan veya ayrışma sebebi ile meydana gelmiş olabilen bazı bileşikler, deodorizasyon işlemi ile giderilebilir. Daha evvelki işlemler ile giderilememiş olan nahos koku bileşikleri, nötral yağ içerisinde vakum altında kuru buhar geçirip bu maddeleri buhar ile birlikte destilat içerisinde yoğunlaştırmak sureti ile pratik olarak tamamen uzaklaştırılabilir. Aynı zamanda, sağlığa zararlı uçucu bileşikler, daha evvelki işlemlerde kurtulup kalan veya asitle aktifleştirilmiş killer ile yapılan beyazlatma esnasında hafif bir hidroliz neticesi hasil olan eser miktarlardaki serbest yağ asitlerini de beraberlerinde sürükler.

Gliseridler, normal dedorizasyon şartları altında uçucu değildir ve buhar basınçları tekaül eden yağ asitlerinden ve diğer uçucu bileşiklerden çok daha düşüktür. (Yaklaşık olarak 1/1000 oranında). Fakat çok az bir miktar yağ, buhar zerrecikleri tarafından sürüklenbilir ise de bu miktar, genel olarak milyonda bir kadardır.

Deodorizasyon destilatı, kokulu bileşiklerin konstitüsyonlarını aydınlatmak için bir çok araştırmacı tarafından tetkik edilmiştir. MARCELET tarafından yapılan son çalışmaları burada



söz konusu etmek faydalıdır. Bu araştırmacı zeytin yağı destilatında 6 adet doymamış hidrokarbon tesbit etmiş ve bunları şu şekilde isimlendirmiştir :

İki tane de doymuş hidrokarbon tesbit etmiştir :

Oleatetracosan $C_{24}H_{50}$ ve Oleahexacosan $C_{26}H_{54}$. Bunlar oda sıcaklığında katı kristaller halindedir.

Doymuş hidrokarbonların kokusuz olmasına rağmen, doymamışlardan birinin çok hoş bir lezzeti ve kokusu vardır. Başlangıçtaki ham yağ miktarına göre hesap edilmiş toplam hidrokarbon miktarı, yaklaşık olarak sadece % 0.007 kadardır ve bundan dolayı hamyağda tesbit edilmesi çok zordur.

Koku Gidermenin Teorik Esasları.

dur. Hurma çekirdeği yağındaki Metil-nonil ketonun $160^{\circ}C$ sıcaklıkta buhar baskısı 230 mm. cıva sütunudur ve % 0.2 oranında mevcut olduğu zaman $160^{\circ}C$ ta buhar baskısı 0,5 mm. civadadır.

Buhar/Yağ asidi Oranı :	2.5/1	1/1
Lorik asid	$191^{\circ}C$	$215^{\circ}C$
Miristik asid	$211^{\circ}C$	$235^{\circ}C$
Palmitik asid	$224^{\circ}C$	$248^{\circ}C$
Stearik asid	$243^{\circ}C$	$265^{\circ}C$
Oleik asid	$239^{\circ}C$	$262^{\circ}C$

Su buharsız bir damıtmada, yağ asidlerinin atmosfer basıncında kaynama noktaları o kadar yüksektir ki, yağın ayrışması vuku bulur. 16 mm. mutlak basınç altında başlıca yağ asidlerinin (Lorik asid'den Stearik aside kadar) kaynama noktaları $182-240^{\circ}C$ arasında sıralanır.

Aşağıdaki tabloda muhtelif su buharı oranları ile yapılan damıtmada yağ asidlerinin kaynama noktaları düşmesi görülmektedir.

Kapalı formül	Kaynama noktası ($^{\circ}C$)	Basınç (mm. cıva)
Oleatridecen	$C_{13}H_{26}$ 83— 85	5
Oleahexadecen	$C_{16}H_{34}$ 133	5
Oleanonadecen	$C_{19}H_{40}$ 155	5
Oleatricosen	$C_{22}H_{46}$ 205—210	5
Oleaotacosen	$C_{25}H_{50}$ —	—
Oleahexatriaconten	$C_{28}H_{58}$ —	—

Dedorizasyon pratikte, kokulu maddelerin yüksek sıcaklıkta ($150-250^{\circ}C$) ve vakum altında kuru buhar yardımı ile damıtılmasından ibarettir. Kokulu maddelerin buhar baskıları o kadar düşüktür ki, atmosfer basıncında damıtılabilmeleri için çok yüksek sıcaklık gerektir. Bundan ötürü, iyi bir vakum ve inert bir gaz akımı, damıtma sıcaklığını nötral yağların zarar görmeyeceği ve ayrışmağa uğramayacağı bir dereceye kadar düşürür. İnert gazlar arasında kuru buharın kullanılması en uygundur; çünkü özgül hacmi büyüktür ve sistemden kolayca yoğunlaştırılıp uzaklaştırılır. Yoğunlaştırılmayan bir inert gaz, sistemden uzaklaştırılmak ve geri kazanılmak için karışık ve pahalı bir pompa donanımına ihtiyaç gösterir. Dedorizasyon esas olarak bir «su buharı ile damıtma» işlemi olduğundan, bu işlemin kanun ve kurallarına bağlı olarak cereyan eder.

Deodorizasyon ile uzaklaştırılan kokulu bileşikler ile bunların buhar basınçları hakkında tam bir bilgi mevcut değildir. Fakat, atmosfer basıncında kaynama noktaları $193-263^{\circ}C$ arasında olan ve teşhis edilmiş bulunan Metil ketonlar ile yaklaşık bir fikir edinmek mümkün-

Aşağıdaki tablo, karışık yağ asidlerinin 5-8 mm. basınçta damıtma sıcaklıklarını göstermektedir :

Yer fıstığı yağının yağ asidleri	$210-220^{\circ}C$
Soya yağının yağ asidleri	$210-220^{\circ}C$
Pamuk çekirdeği yağının yağ asidleri	$215-225^{\circ}C$
Zeytin yağının yağ asidleri	$210-220^{\circ}C$
Hurma yağının yağ asidleri	$210-215^{\circ}C$
Koko yağının yağ asidleri	$200-210^{\circ}C$

SCHOENFELD, aynı yağlara ait karışık yağ asidlerinin 20 mm. basınçta ortalama ve enyüksek damıtma sıcaklıklarını vermiştir :

Yer fıstığı yağı yağ asidleri	$230-240^{\circ}C$
Soya yağı yağ asidleri	$230-245^{\circ}C$
Pamuk yağı yağ asidleri	$235-250^{\circ}C$
Zeytin yağı yağ asidleri	$230-240^{\circ}C$
Koko yağı yağ asidleri	$215-230^{\circ}C$
Hurma yağı yağ asidleri	$225-235^{\circ}C$

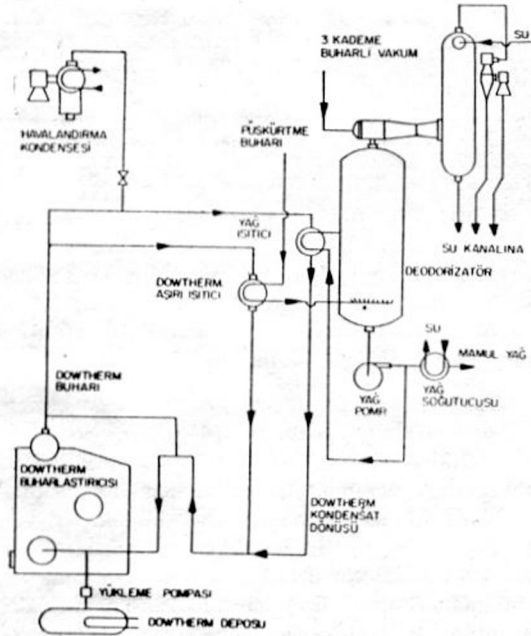
Deodorizatör içindeki yağ yükünün muhtelif komponentlerinin buhar basınçları, Dalton'un «Kısmi Basınç» kanununa tâbidir ve toplam basınç, tek tek kısmi basınçların toplamına eşittir. Deodorizatör içindeki yağdan açık buhar

geçirmek ile buharın ve uçucu komponentlerin buhar basınçları toplamı, yağ üzerindeki basınca eşit olduğu zaman damıtma başlayacaktır. Böylece, açık buhar verilmeden yapılan damıtmadan daha düşük sıcaklıkta damıtma yapılması mümkün olmaktadır.

Uçucu komponentler, buhar fazındaki kısmibasınçlarına tekabül eden molâr miktarları oranında destillenirler. Eğer, W_a , A komponentinin buhar fazındaki ağırlığı; W_b , ikinci B komponentinin buhar fazındaki ağırlığı, p_a ve p_b bunların kısmi basınçları ve M_a ve M_b komponentlerin melokül ağırlıkları ise A ve B komponentlerinin buhar hacimleri oranı, kısmi basınçlarının oranına yani p_a/p_b ye eşittir. Aynı basınç ve sıcaklıkta A ve B komponentlerinin eşit hacimlerinin ağırlıkları, melokül ağırlıkları M_a ve M_b ile oranlı olduğundan iki komponentin buhar fazındaki ağırlıkları oranı :

$$\frac{W_a}{W_b} = \frac{p_b \cdot M_a}{p_a \cdot M_b}$$

DIŞTAN ISITMALI BAC DEODORİZATÖR DIAGRAMI



İleride anlatılacağı üzere çeşitli deodorizatör konstrüksiyonları vardır. Bunlar genel olarak silindirik metal kazanlardan ibaret olup yağları uygun çalışma sıcaklığına getirecek kapalı buhar serpantinlerini haizdir. Açık su buharı yardımı ile uçucu maddelerin yağdan uzaklaştırılması için bir «açık buhar distribütörü» mevcuttur. Kazan, tesirli bir vakum ve damıtma

ürünleri için bir yoğunlaştırma sistemine bağlanmıştır.

Uçucu ve kokulu maddelerin uzaklaştırılması esnasında, yüksek sıcaklık ve su buharının tesiri ile nötral gliseridlerin hidrolizinden az miktarda serbest yağ asidleri meydana gelebilir. Yüksek vakum altında çalışarak buna mani olunmuştur. Beç sistemi çalışan deodorizatörlerde, yağ seviyesinin yüksekliği kazan tabanında, açık buharın girdiği yerde 150-200 mm. cıva sütununa tekabül eden statik bir basınç icra eder. Yüksek deodorizasyon sıcaklığı ile birlikte bu basınç, yağın üst seviyesinde düşük bir basınç olsa bile nötral yağın hidrolizi ve serbest yağ asidleri teşekkülü tehlikesinin artmasına sebep olur. Keza, bazı hallerde yağda mevcut olan kokulu bileşiklerin ısı ayrışması neticesi yeni kokulu maddelerin teşekkülü de mümkünür. Bunlar da deodorizasyon esnasında teşekkül eden serbest yağ asidleri gibi iyi çalışma şartları uygulandığı zaman bertaraf edilebilir.

Sıcaklık, vakum, açık buharın miktarı ve dağılışı v. s. gibi birçok noktalar gözönünde tutularak etkili ve ekonomik bir tarzda doğru çalışma şartları elde edilebilir.

Sıcaklığın yükselmesi, uçucu komponentlerin buhar basınçlarını yükselteceği için pratikte yüksek sıcaklıkta çalışmanın faydaları vardır. Clausius-Clapeyron kanununa göre buhar basıncının logaritması, mutlak sıcaklık (T) ile doğru oranlı olduğundan, sıcaklıkta orta derecede bir yükselme, buhar basıncında büyük bir yükseliş hasil eder. POOL ve RALSTON, bir örnek olarak Palmitik asidin farklı sıcaklıklardaki buhar basınçlarını vererek bu durumu göstermişlerdir :

177°C	1.8 mm.	232°C	25.0 mm.
204°C	7.4 mm.	260°C	72.0 mm.

Sıcaklığın çok yükseltilmemesi için de bazı sebepler vardır. Yüksek sıcaklık, gliseridlerin hidrolizi ile serbest yağ asidlerinin teşekkülünü ve bu suretle işletme kayıplarının yükselmesi tehlikesini artırır. Ayrıca, sıcaklığın 190-200°C a erişmesi ile deodorizatörün imâl edildiği metalin tesirini de göz önünde tutmak lâzımdır. Çelik, yağa metalik bir koku sinmesine sebep olur. Bu bakımdan kazanların paslanmaz çelik veya nikel gibi metallere yapılması tavsiye edilir. Sıcaklığın 200°C a yükselmesi şu olayların vukua gelmesine sebebiyet verir :

- 1) Gliseridlerin melokül yapılarında değişiklikler,
- 2) Herhangi bir hava sızıntısı dolayısı ile oksidasyon tehlikesi,

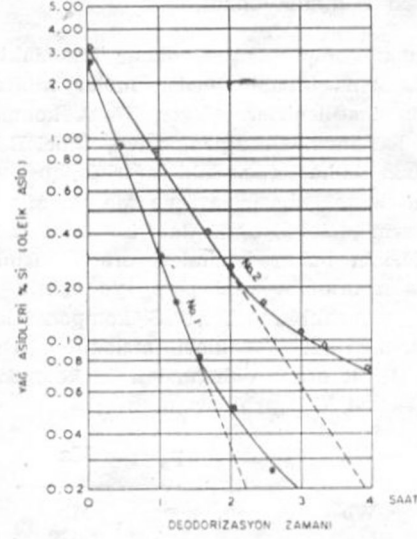
- 3) Çok hafif bir bozunma ile lezzette teshis edilebilecek derecede ürünlerin meydana gelmesi.

Son deneysel çalışmaların gösterdiğine göre, 300°C altındaki sıcaklıklarda hava sızıntısı olmasa bile saf gliseridlerde 3. üncü ihtimal vuku bulunmaktadır. En iyi deodorizasyon şartları altında gliseridlerin, genel olarak uçucu olmaları kabul edilmekle beraber, yüksek sıcaklık ile alçak basıncın birleşmesi, özellikle Lorik ve Miristik asid radikalleri bakımından zengin olan (Koko yağı grubu) nötral gliseridlerin az miktarda kaybına sebebiyet vermektedir.

Düşük sıcaklıkta uçucu componentlerin buharlaşması için açık buharın kullanılmasının tersi ve gerekli buhar miktarı hakkında yukarıda açıklama yapılmıştır. Buhar habbecikleri sıvı yağ içerisinde yükselirken, uçucu componentler ile bunların kısmi buhar basınçlarına bağlı bir konsantrasyonda yüklenirler. Deodorizatördeki buhar fazında bulunan bir componentin kısmi buhar basıncı, bazan yağ fazındaki uçucu componentin denge halindeki kısmi basıncından daha düşük olabilir. Buharlaşma etkinliği E, buhar fazındaki uçucu componentlerin hakiki kısmi buhar basıncının (pvs), yağ fazında denge halinde bulunan uçucu componentlerin kısmi buhar basıncına (pvf) oranı olarak tarif edilir. E, uçucu componentlerin bünyesine, yağ fazında hareket eden buhar kabarcığının seviyesine ve tek tek kabarcıkların boynutuna tâbi

bir fonksiyondur. Şu denklem ile gösterilir :

$$E = \frac{pvs}{pvf} = 1 - e^{-\frac{L}{D}}$$



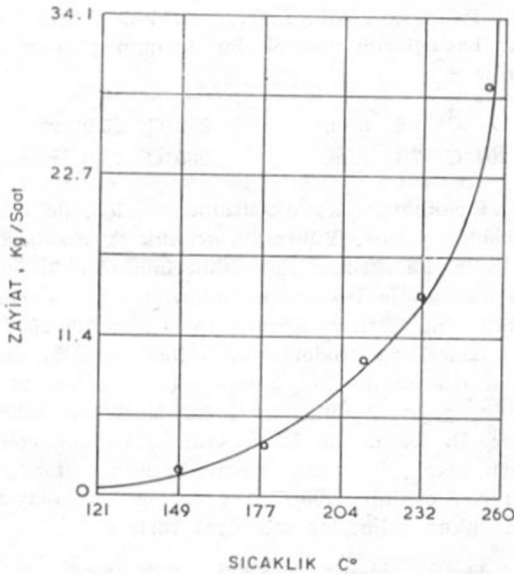
Hurma yağının deodorizasyonu esnasında serbest yağ asitlerinin uzaklaştırılma grafiği.

No. 1 de çalışma şartları : 8600 Kg. yağ, 181.6 Kg. Buhar/saat
238°C sıcaklık, 10 mm. cıva.

No. 2 de çalışma şartları : 8100 Kg. yağ, 363 Kg Buhar/saat
238°C 25 mm. cıva.

Burada, E, pvs ve pvf yukarıda tarif edilmiştir. e, Napierian logaritma tabanıdır, L, habbeciklerin geçtiği yağ yüksekliğidir. D ise buhar habbeciklerinin çapı; K, uçucu componentlere bağlı bir katsayı olup buhar halinde difüzyon hızı ile tayin edilir.

Yüksek bir buharlaşma etkinliği elde etmek için açık buhar, deodorizatördeki yağ içerisine ince deliklerden, çok miktarda küçük buhar habbecikleri verebilecek bir sistem ile püskürtülmelidir ki, ağırlığına nazaran büyük bir yüzey gösterebilir. Pratik sebeplerden ötürü, metal borularda deliklerin uzaklığı 3 mm. den daha az yapılamaz. Fakat, özel seramik difüzyon plâkaları bazan kullanılır. Delikler arasındaki uzaklığın küçük olmasının beç deodorizasyonunda pek büyük tesiri yoktur. Çünkü, burada açık buhar, kazan tabanına yakın bir yerden verildiğinden üzerindeki yağ sütununun statik basıncı ve buhar habbeciklerinin büyük nisbi yüzeyi, yüksek buharlaşma etkinliği için uygun şartlar yaratır. Yağ sütunu içerisinde yükselen habbeciklerin, süratle azalan basıncın tesiri ile tedricen genişlemesi ve hacmine nazaran yüzeyinin azalması, yağ yüzeyine yaklaştıkça buharlaşma



Hidrojene pamuk yağında BAÇ deodorizasyonu esnasında nötral yağ zayıyatı grafiği.

Çalışma şartları : 9.1 ton yağ, 159 Kg. Buhar/saat
10 mm. cıva basıncı.

etkinliğinin azalmasına sebep olur. Bunu önlemek için yardımcı bir enjeksiyon sistemi ile bir kısım buharın yağın yüzeyine yakın bir seviyeden püskürtülmesi tercih edilmelidir.

Pratikte, deodorizasyonda kullanılan buharın, mutlak basınç sınırları arasında uçucu komponentler ile doygun hale gelmesi oldukça süratlidir; fakat âni değildir. Bundan dolayı, yağ ve buhar arasında temas yüzeyi ve temas müddeti yeteri kadar olmalıdır. Beç deodorizatörlerinde ve boyutları doğru olarak seçilmiş sürekli deodorizatörlerde buharlaşma etkinliği, genel olarak 0.75-0.9 değerleri arasındadır.

Deodorizasyon için gerekli buhar miktarı birçok faktörlere bağlıdır :

Yağ miktarına, sıcaklığa, vakuma, uçucu bileşiklerin yapısına ve buhar basınçlarına v. s. Bu konunun teorik incelenmesi ve gaz ve çözeltilere ait fizik kanunlarının deodorizasyona uygulanması, matematiksel olarak petrol endüstrisindeki benzer olaylara bağlı olarak geliştirilmiştir.

Petrol endüstrisinin bu geliştirilmiş işlemlerinin yemeklik yağların deodorizasyonuna uygulanması, BRASH, SINGER BAILEY, BATES, GERBER ve LEAMAN GELPERIN ve diğer araştırmacıların yapmış oldukları yayınlarda tarif edilmiştir. SARKADI tarafından yapılan son yayınlara bilhassa dikkati çekmek isteriz. Bu yayında, buharlaşma etkinliğinin tayini için serbest stearik asidin uzaklaştırılma derecesi bir ölçü olarak alındığı zaman elde edilecek yanlış neticelerin tehlikesi belirtilmektedir. Bu ayrıklık, yağın serbest yağ asidi muhtevasının hidrolitik parçalanmağa sebebiyet vermiş olmasından ileri gelmektedir. Zira, hidrolitik parçalanma, serbest yağ asidlerinin katalitik etkisi altında ve basıncın yükselmesi ile vuku bulur. Hatta bu serbest stearik asid, 180°C ta bile mono- ve Di- gliserid ile denge halinde bulunabilir. Katı ve sıvı yağların bileşimindeki farklar ve ihtiva ettikleri uçucu komponentlerin miktarı ve tiplerinin çeşitli oluşundan ötürü, teoriye uygun olmayan bazı davranışları önceden kestirilebilir. Bundan başka, deodorizasyon daha sonra belirtileceği gibi, standart bileşimli karışımların keskin bir su buharı damıtması işlemi değildir. Teorinin uygulanması, işletmenin ekonomik ve etkin olmasında büyük bir rol oynayan faktörlere klavuzluk eder. Gerekli olan buhar mol miktarı (Ms), aşağıdaki hususlar göz önünde tutularak elde edilebilir :

Deodorizasyon sıcaklık sınırları arasında uçucu maddeler, genel olarak RAOULT kanununa uygun olarak rareket eder. Yağda çözünmüş olan uçucu komponentin buhar basıncının (pvf), saf uçucu komponentin buhar basıncına (Pv) oranı, yağdaki mol kesirleri oranına eşittir.

Pvf Uçucu komponentin mol miktarı (Mv)

Pv Yağ mol mik. (Mf) + Uçucu K. Mol mik. (Mv)
Mv, Mf ye nazaran çok küçük olduğundan ihmal edilebilir ve eşitlik şu şekilde yazılır :

$$\frac{pvf}{Pv} = \frac{Mv}{Mf}$$

Deodorizatörden çıkan buhardaki su buharı ve uçucu komponentin buharının molâr miktarlarının oranı, kendilerinin kısmi buhar basınçlarının oranına eşittir :

$$\frac{d Ms}{d Mv} = \frac{ps}{pvs} \quad (I)$$

Eurada ps, buharın kısmi basıncını; pvs, buhar karışımındaki uçucu komponentin kısmi buhar basıncını göstermektedir. Po, toplam buhar basıncı olup ps+pvs toplamına eşittir ve deodorizatördeki yağ üzerindeki vakum ile aynı değerdedir.

pvs, ps yanında ihmal edilebilecek kadar küçük olduğundan ps nin Po a eşitliği kabul edilerek yukarıdaki denklem şu şekilde yazılabilir :

$$\frac{d Ms}{d Mv} = \frac{Po}{pvs}$$

Buharlaşma etkinliği E, pvs/pvf oranı olarak tarif edildiğinden ve RAOULT kanununa göre :

$$pvf = \frac{Mv \cdot Pv}{Mf}$$

$$E = \frac{pvs}{pvf} \text{ denkleminde yerinde konular ise :}$$

$$E = \frac{pvs \cdot Mf}{Mv \cdot Pv} \text{ olacaktır. Bu denklemden :}$$

$$pvs = \frac{E \cdot Mv \cdot Pv}{Mf} \quad (2) \text{ olduğu bulunur.}$$

(1) ve (2) numaralı eşitliklerden şu denklem elde edilir :

$$\frac{d Ms}{d Mv} = \frac{Po}{E \cdot Mv \cdot Pv} = \frac{Po \cdot Mf}{E \cdot Mv \cdot Pv}$$

Bunun integrali alınır ise :

$$Ms = \frac{Po \cdot Mf}{E \cdot Pv} \cdot \ln \frac{Mv1}{Mv2} \text{ bulunur.}$$

Burada Mv1 ve Mv2, yağdaki uçucu komponentlerin başlangıçtaki ve sondaki konsantrasyonlarını göstermektedir.

Bu denklem, buhar ekonomisine tesir eden faktörleri gösterir. Buharlaşma etkinliğinin azalmasında şu faktörler rol oynar :

- Yağ miktarının (Mf) artması ile yükse- len gerekli buhar miktarı,
- Deodorizatör üzerindeki çalışma basıncı- nın yükselmesi,
- Yağdan uçucu komponentlerin uzaklaştı- rılma miktarı (Mv1 - Mv2),
- Yağdaki saf uçucu komponentlerin uç- culuğu veya buhar basınçlarının (Pv) düşüklüğü.

Bu eşitlik aynı zamanda, yağ miktarı (Mf) ve saf uçucu komponentlerin buhar basıncı (Pv), belirli bir şarjda sabit olarak kabul edilir ise, sabit bir deodorizasyon sıcaklığında çalışıldığı zaman E, yaklaşık olarak sabit tutulursa çalışma basıncında (Po) azalma buhar hacminde bir yükselmeğe tekabül eder ve buhar sarfiya- tında bariz bir ekonomi sağlandığını gösterir.

Eğer, aynı ağırlıkta buhar, düşük buharlaş- ma basıncında püskürtülmüş ise buhar hacmin- deki yükselme, işlemin daha kısa zamanda sona ermesini temin eder. Bundan dolayı, uçucu kom- ponentlerin berteraf edilmesi etkinliği, buhar hacmine bağlı olup, bu da yağın miktarı ile ilgilidir. Teorik olarak, sıcaklık sabit tutulduğu zaman, belirli bir buhar hacminin yağ içerisinden kısa veya uzun bir zaman zarfında geçiril- miş olması önemli değildir. Düşük çalışma basıncının, belirli bir buhar hacminin daha kısa bir zamanda yağ içerisinden geçirilmesi gibi bir avantajı vardır. Bu olay, pratikte aşağıdaki ne- ticeyi hasil etmiştir :

Deodorizasyon esnasında serbest yağ asid- leri gibi endikatör bileşikleri veya «Sesamol» gibi renk reaksiyonu ile teşhis edilen bileşiklerin uzaklaştırılması, uçucu maddelerin uzaklaştı- rılması ile paralel olarak yürür. Şurası anlaşıl- mıştır ki, uçucu komponentlerin uzaklaştırılması oldukça sür'atlidir ve ham yağın kalitesine ve deodorizasyondan evvel yapılan ön-işlemlere bağlıdır. Fakat, dayanıklı ve tatmin edici bir ürün elde etmek için, eser halinde kalabilen uç- cu maddelerin berteraf edilmesinde gereğinden fazla buhar kullanılması zaruridir.

Yağdan geçirilen gerekli buhar hacminin geçirilme hızı, bazı sebebler dolayısı ile sınır- landırılmıştır. Buharın toplam hızı ve buharın şiddetli kaynaması, yağ damlacıklarını dışarıya sürükleyen bir buhar akımına sebep olabilir. Yağ damlacıklarının boyutları belirli bir değe- rden daha küçük olur ise bu buhar akımı, yer çekimi kuvvetini yenerek yağ damlacıklarının geriye akmasına engel olur. SOUDERS ve BROWN'un gösterdiğine göre sıçrama kayıpları, buharın hızı ve yoğunluğu ve damlacıkların çapı ile tayin edilmiştir. Bu damlacıkları süspan- sion halinde ihtiva eden buhar akımının hızı :

$$V = \sqrt{\frac{2 g D (d_1 - d_2)}{3 k d_2}} \quad \text{dir,}$$

Buna da k, deneysel bir katsayı g, yer çeki- mi ivmesidir. Denklem şu şekilde kısaltılabilir :

$$V = K \sqrt{\frac{D (d_1 - d_2)}{d_2}}$$

Burada D, damlacıkların çapı, d1 ve d2 yağ damlacıklarının ve buharın yoğunluklarıdır. Böy- lece, hızlı bir buhar akımı, sıcaklık ve çalışma vakumu sabit olduğu zaman çok miktarda yağ damlacıklarını sürükleyecektir. Deodorizatör kazanında uygun bir boş hacim bırakılarak ve damlacıklar için tesirli bir «sıçrama tabağı» tan- zimi ile iyi bir tesisat ve uygun bir buhar geçir- me hızı tesbit edilmek sureti ile bu kayıplar, milyonda bir mertebesine indirilebilir.

Yukarıdaki teorik esaslar dahilinde hareket edilerek, iyi bir vakuma tekabül eden mutlak düşük basınçta çalışma, uygun bir yüksek sı- caklık ile uçucu komponentlerin damıtılması için gerekli zamanın kısaltılması ile buharda en iyi ekonomi sağlanmış olur.

Teorinin gösterdiğine göre kokulu ve lez- zet verici komponentlerin tam olarak berteraf edilmesi mümkün değildir. Fakat, tatma ve koklama duyguları ile teşhis edilemeyecek bir seviyeye kadar indirilebilir. Ayrıca bazı rafi- nörlerin fikrine göre, deodorizasyon müddeti be- lirlir bir minimum zamandan daha fazla kısaltı- lamaz. Çoğu bilinmeyen ve bir kısmı çalışma sırasında teşekkül eden kokulu maddelerin bu zaman faktörü ile ilgisi vardır.

Faydalanılan eserler :

A. J. C. ANDERSEN, Refining of Oils and Fats for Edible Purposes. (1962)

A. E. BAILEY, Industrial Oil and Fat Pro- ducts (1951)

Istanbul Teknik Üniversite Kimya Fakültesi Dekanlığından

Fakültemiz analitik kimya kürsüsün- de münhal olan öğretim üyelikleri ve yar- dımcıları için istekli bulunan kimya yük- sek mühendislerinin adı geçen fakülteye müracaatları rica olunur .

TERCÜME EDEN:
Emel Özdamar

Gravimetrik sülfat tayini için gereken analizlerin yavaşlığı dolayısıyla birçok yazarlar tam bir hassasiyeti muhafaza etmek suretiyle, daha süratli bir metot bulmağa çalışmışlardır.

İşte bundan dolayı muhtelif tayin metotlarının teklif edildiği muhtelif çalışmalar neşredilmiş bulunmaktadır. Kolloitli veya kolloitsiz nefelometreler direkt veya tetra hidroksi kinonlu ortamda geri dönen volumetri, konduktometri absorpsiyon indikatörü muvacehesinde çökeltme suretiyle yapılan titrasyonlar kısmen J. S. Fritz ve M. Q. Freeland kısmen de J. S. Fritz ve S. Yamamura tarafından tetkik edilen bu son usullerden müsbet neticeler alınmaktadır.

Birinci eserde J. S. Fritz M. Q. Freeland indikatör olarak sodyum alizarin sulfonat veya Thorin (2 hidroksi 3,6 disulfo 1 naftilazo benzen asit arsenat) kullanmışlardır. Fakat 2gr/lt sülfürik asit miktarından aşağı değerler için miktar tayini yapmamışlardır.

Analizi yapılacak nümuneye, suspansiyon halindeki baryum sülfat ilâve edildiği zaman sodyum sulfonatla yapılan tayinin hassasiyeti 1000 defa daha artar.

İkinci eserde J. S. Fritz ve S. Yamamura tayini yapılarak numunenin alkolü, belirli bir miktarda arttırılmak şartıyla Thorin'in çok düşük konsantrasyonlarda da bir dönüm verdiği ifade etmişlerdir.

Biz aşağıdaki sebeplerden dolayı sulu $BaSO_4$ süspansiyonu ile sodyum alizarin sulfonat metodunu muhafaza ediyoruz.

a) $Ba SO_4$ adsorpsiyon desteğimiz muvacehesinde Thorinle (pahalı ve nadir madde) elde edilen dönüm, sodyum alizarin sulfonatla (devamlı kullanılan ve ucuz olan bir reaktif) elde edilenden daha mükemmel değildir.

b) $Ba SO_4$ süspansiyonun olmadığı bir or-

Sularda Sülfatın Volumetrik Tayini

tamda thorinle dengelerin teessüsü yavaş cereyan eder ve eşdeğerlik noktasına tekabül etmez. Grafikte görüldüğü gibi titrasyon çözeltisinin, standard H_2SO_4 ile ayarlanması zaruridir.

Kuvvetli alkolik (% 80) ortamda aynı şekilde alkolü ortamda hazırlanmış olan ve devamlı surette kontrolü gereken $Ba(ClO_4)_2$ titrasyon çözeltisinin kullanılmasını i cabettirir.

$Ba SO_4$ süspansiyonlu veya süspansiyonsuz Thorin'e dair yapılan etüdümüzdeki dönüm, geri dönmeden net, ani ve kuvvetle stoksiyometrik olduğundan daha önce mevcut $BaSO_4$ iyonlarının çökeltmesini parçalayarak süratlendireceği aşikâr olarak görülmektedir.

Metodun Esası : Sodyum alizarin sulfonat pH 3,7 den itibaren rengi sarıdan kırmızıya dönen bir pH indikatördür.

Bu indikatör aynı zamanda bakır, alüminyum, zinkonyum baryum gibi birçok metallerle kırmızı renkli kompleks bileşikler verir pH n

3.2 olduğu $SO_4^{=}$ titrasyonunun yapıldığı alkolik çözeltide alizarin adsorpsiyon indikatörü olarak tesir eder. $Ba SO_4$ çözeltide fazla miktarda bulunan $SO_4^{=}$ iyonlarının adsorbe ettireceğinden çökelek negatif yüklenir ve ortamın rengi sarı olur. Dönüm anında ise fazla mik-

tardaki Ba ++ iyonları adsorbe edilerek çökelek pozitif yüklenir ve negatif yüklü intikatör tarafından çekilerek yüzeyde adsorbe edilen baryum iyonlarından dolayı pembe bir kompleks teşekkül eder.

J. S. Fritz tarafından ortaya konan metotda titrasyondan teşekkül eden BaSO₄ alizarine destek vazifesini görmektedir. SO₄ iyonlarının düşük olduğu konsantrasyonlarda gayet tabii teşekkül edecek BaSO₄ miktarı az olduğundan tatbik edilemez.

Reaktif ve Çözeltiler:

a) BaSO₄ adsorbsiyon desteği

BaSO₄ titrasyon esnasında çökelekten SO₄ iyonlarını toplamağa yarar ve adsorbsiyon desteği rolünü oynar. H₂SO₄ ün aşırı bulunduğu ortamda BaCl₂ den hazırlanır. Meydana gelen çökelek damıtık suyla dekontasyonla peptizasyona kadar yıkanır. 24 saat sonra üstte yüzen sıvı alınır. Hafifçe bulanık beyaz kısım BaSO₄ süspansiyonu teşkil eder. Normal olarak tayin için kullanılan farklı reaktiflerle ve damıtık suyla tayin yapmak ve yıkamanın tesirini kontrol etmek yerinde olur. BaCl₂ veya M/200 Ba(ClO₄)₂ ün bir damlası net bir pembe renk vermelidir.

Sulu çözeltide, yedi aylık bir müddetle, reaktif adsorbsiyon özelliğini kaybetmez fakat baryum sülfat kurutulmamalıdır. Bu takdirde adsorbsiyon özelliğini kaybeder.

Tampon çözelti :

Bu çözelti pH ı belli bir değerde tutmaya yarar. Molar monoklor asetik asitle hazırlanan çözeltiye pH 2,2 olana kadar Sodyum hidroksit ilâve edilir. Çözeltinin 1 cm³ ü numunenin pH ını alkolik ortamda yaklaşık 3,2 ye ayarlar.

c) Sodyum alizarin sülfonat :

0,2 gram indikatör 100 cm³ damıtık suda çözülür.

1° — Önceden mevcut BaSO₄ adsorbsiyon desteği ile ve sodyum alizarin sülfatla elde edilen stokiyometrik doğru

2° — Aynı şartlarda BaSO₄ adsorbsiyon desteği kullanılmadan thorin ile elde edilen ve stokiyometrik olmayan doğru.

Grafik

d°) 96° alkol :

Ba SO₄ süspansiyonu ile dönüm alkolsüz elde edilebilir fakat deneyler alkolün dönüm hasasiyetini artırdığını göstermiştir.

e°) Katyon değiştirici reçine

Alizarinle renkli kompleksler veren metallerden doğacak sapmaları önlemek ve alkalik ortamda az çözünen CaSO₄ teşekkülünü bertaraf etmek için katyonlar Dovex 50 reçinesi vasıtasıyla değiştirilir.

f — Titrasyon çözeltisi.

Ba Cl₂ ve Ba (ClO₄)₂ bu gaye için aynı şekilde kullanılabilir .Bununla beraber Ba(ClO₄)₂ in Ba Cl₂ e nazaran daha az çökelek sürüklediği kabul edilir. Her iki halde çözeltilerin pH ı 2,6 ya ayarlanır. Gravimetrik tahkik edilmiş N/10 çözeltilerden seyretmek suretiyle M/200 lük hazırlanır.

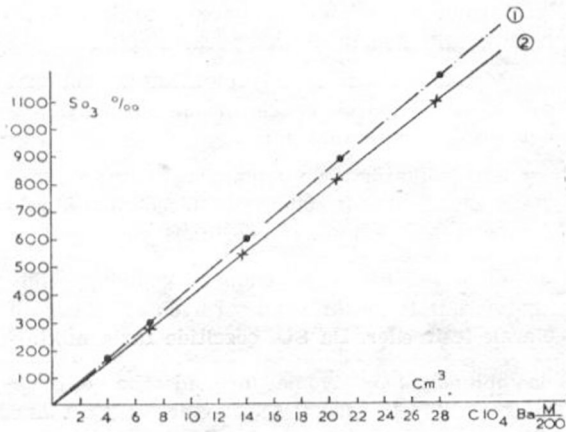
1 cm³ M/200 lük çözelti 0,49 mgr H₂ SO₄ (0,01 meq'a denktir.)

Deneyin yapılışı :

Numune reçine ihtiva eden cam bir kolona muayyen bir debi ile (muslukla ayarlamak suretiyle) huniden boşaltılır. Reçine önce 2-3 defa HCl ile yıkanır, sonra damıtık su ve numune ile çalkalanır. 50 cm³ numune (veya SO₄= miktarına bağlı olarak daha az) bir erlenmayere konur. 96° lük 40 cm³ alkol 1 cm³ tampon, 1-2 cm³ Ba SO₄ süspansiyonu ve 2-3 damla indikatör ilâve edilir. Devamlı ve kuvvetle çalkalanarak titre edilir. Dönüm kesin ve nettir. Titrasyon esnasında rengin başlangıçta hazırlanan bir şahit çözeltinin rengi ile mukayesesi zaruridir. Belli bir zaman kullanıldıktan sonra reçine renksizleşir. Bu takdirde 100 cm³ 2-3 normal HCl i yavaş yavaş akıtmak suretiyle Rejenerasyonunun yapılması lâzımdır. Nadir raslanan fosfatlı sularda deneyden evvel fosfatın magnezyum karbonat'a çöktürülerek bertaraf edilmesi gerekir.

Netice: Bu hususi durumda kullandığımız prensibin daha evvel tatbik edildiğini tahmin etmediğimizden sair analitik tatbikatın bulunması gerektiği kanaatindeyiz.

*) Analitik Kimya 26, 1593 (1954)



öğütülmeye karşı davranışı üzerinde yapılan araştırmalardır. Bu hususta elde edilmiş neticeler bu yazıda belirtilmiştir.

Ana fikirlerin hatırlatılması :

RİTTİNGER Kanununa göre maddenin spesifik sathının artması, öğütme esnasında sarfedilen enerji ile orantılıdır.

Halbuki, bir madde bilyalı bir değirmende öğütülürken, meselâ permeabilite esasına göre, tâyin edilen spesifik sathının sarfedilen enerjiye nazaran daha yavaş arttığı müşahede edilir.

Maddelerin Öğütülebilme Karakteristiklerinin Bilyalı Değirmenlerin Çalışmalarına Tatbiki

Tercüme Eden:
FUAT YEGÜL

GİRİŞ :

Uzun zamandan beri malûm olduğu üzere bilyalı bir değirmene verilen enerjinin çok küçük bir kısmı maddeyi toz haline getirmek için sarfedilir. Bu çeşit makineler üzerinde yapılan araştırmaların gayesi de, esasen, bu sarfedilen enerjinin nispetini çoğaltmaktır.

Dönüş sür'ati ve doldurma nispeti gibi optimum çalışma şartlarının bilinmesi ile bu gayeye kısmen erişilebilir. Bir başka yol da, maddenin

Sathın artması enerji ile orantılı değildir, ve bu hal birçok itirazlara yol açmıştır.

Hakikatte kanun burada da tahakkuk eder, fakat aglomerasyon hâdisesi yüzünden, netice maskelenmiş olur. Bilyalı değirmen esas itibarı ile ezici olarak çalışır, bunun tesiri olarak da maddenin kırılması ve aglomerasyon beraber yürür.

Kırılma kabiliyeti emsali bir tazyik tecrübesi ile tâyin edilir: Madde bir havana yerleştirilir. ve yavaş yavaş artarak 3500 kg/cm² ye erişen bir tazyike maruz bırakılır. Tatbik edilen kuvvete bağlı olan pistonun hareketinin ölçülmesi sarfedilen enerjinin kıymetinin tâyinine yarar. Elde edilen maddenin spesifik sathı, su ile dağıtılıp kurutulduktan ve toz kısmı ayrıldıktan sonra, LEA ve NURSE permeabilimetresi ile tâyin edilir. Bu ameliye aynı madde üzerinde müteaddit defalar tekrar edilir ve elde edilen neticeler spesifik sath sarfedilen enerji koordinat sistemine işaret edilerek bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi «B» emsalinin kıymetini verir. Umumiyetle cm²/ Joule olarak ifade edilen bu emsale «kırılma kabiliyeti» denir.

Homojen bir maddenin bir tek B emsali olduğu halde mesamatlı olan aynı maddenin B₁ ve B₂ gibi iki emsali vardır. Ancak mesamatın ortadan kalkması ile B₁ ve B₂ kıymetleri eşit olabilir.

Homojen olmayan bir maddede ise B nin

kıymetleri B_1, B_2, \dots, B_n gibi muhtelif olabilir, ve umumiyetle $B_1 > B_2 > \dots > B_n$ dir.

B emsali, esas itibarı ile maddeye ve ona tesir eden kuvvetin tatbik tarzına tâbidir. (Bilyalı değirmenlerde tazyike ve maddenin kırılışına)

Aglomerasyon kabiliyetinin «A» emsali doğrudan doğruya tâyin edilemez, zira pratik olarak kırılma vuku bulmadan aglomerasyonu elde etmek imkânsızdır. Ayrıca, A emsali :

a) maddeye,

b) darbe esnasında bu maddeye geçen enerjiye, dolayısıyla bilyaların D boyuna, yoğunluğu-na ve değirmenin \emptyset kutruna, tâbidir.

A emsalinin kıymeti tecrübi olarak, en iyi doldurma nispeti ve dönüş sür'atı ile çalışan bilyalı bir değirmende tâyin edilir.

A emsalinin mevcudiyeti, az çok bilinen birçok faktörlere, ezcümle tanelerin yüzeyindeki engebelerin mevcudiyetine, kırılma veya sürtünmeden mütevellit elektrik yüküne, v.s..... tâbidir.

Aglomerasyondan mütevellit kaybolan satıh nispetini ifade eden A kıymeti daima sıfır ile 1 arasındadır.

Bu mefhumların bilyalı değirmene tatbiki :

En iyi doldurma nispeti ve dönüş sür'atı ile çalışan bir değirmen alalım. Bazı faraziyelere dayanarak, öğütme müddetine tâbi olarak spesifik sathın artması münasebeti şöyledir :

$$Sp = (1-A)^{\alpha t} (Spi + C) - c \quad (1)$$

Bu formülde :

$$\alpha = \frac{40 K \delta}{\alpha \cdot \pi \cdot \rho \sqrt{\emptyset}} \text{ C.G.S. sistemi veya } \frac{1.65 K \delta}{\alpha \sqrt{\emptyset}}$$

$$c = \frac{380 \rho B \emptyset \gamma}{K \text{ Log } (1-A)} \text{ veya } \frac{2900 B \emptyset \gamma}{K \cdot \text{Log } (1-A)}$$

ile

Kullanılan sembollerin mânâları şudur :

$$\alpha = \frac{\text{maddenin ağırlığı}}{\text{bilyaların ağırlığı}}$$

$$\rho = \text{Bilyaların mutlak yoğunluğu}$$

$$\emptyset = \text{Değirmenin iç kutru}$$

$K = q KD^3$ münasebetinden çıkarılan tenasüp emsali; burada q, değirmenin D kutrundaki bilyalara tekabül eden vasatı hacminde bulunan maddenin miktarı. Bu münasebetten de anlaşılacağı veçhile, bilyalı bir değirmende vukubulan öğütme statik bir sistemdir.

B = Tazyik metodu ile ölçülen maddenin

kırılma emsali

$\gamma =$ Enerji transferi emsali; ki bunun mevcudiyeti, muhtemelen, darbe esnasında vasatı öğütme hacmi nispetine bağlıdır.

$Spi =$ Maddenin iptidai spesifik sathı

$\delta =$ Değirmen cidarının bilyalara tesiri emsali. Küçük lâboratuar değirmenlerinde hissedilecek kadar fazla olan bu tesir sanayi değirmenlerinde çok daha azdır.

A = Aglomerasyon emsali. Bu emsal, öğütme esnasında maddenin cinsi ve bilyaların kutru değişmediği müddetçe, sabittir. Eğer madde öğütme dolayısıyla fiziki bir değişmeye maruz kalacak kabiliyette ise A_1, A_2, \dots, A_n gibi muhtelif değerleri gözönünde bulundurmak veya maddenin karakteristiklerinden biri ile, meselâ inceliği ile, A'nın değişmesi arasında bir münasebet aramak lâzımdır.

İlk nazarda K ve γ kıymetlerinin, aynı maddeyi öğüten ve kapalı sistemde çalışan bütün bilyalı değirmenlerde aynı olduğu görülmektedir. İkisi de D ye tâbi olmayıp tecrübi olarak bir tek defa tâyin edilebilirler.

δ emsali ise değirmenin iç kutru ile bilyaların boyu arasındaki nispete tâbidir. Nispet sıfıra gelirken δ emsali 1 e yaklaşır. D/ \emptyset nispeti 1 e yaklaşırken δ sıfıra yaklaşır ve değirmen öğütme kabiliyetini kaybeder. Değirmenler üzerinde yapılan çalışmalarda bu hususun nazarı itibara alınması lâzımdır. δ emsali tecrübi olarak tâyin edilir.

A emsalinin, maddenin cinsine ve darbenin enerjisine, yani D ile \emptyset ye bağlı olduğu görülmüştü. A'nın bu muhtelif değişkenlerle münasebetini gösteren riyazi bir denklem kurmak imkânsızdır. A emsali için sadece aşağıdaki formül teklif edilebilir :

$$A = 1 - \frac{A}{e \cdot \frac{b}{m} \cdot D} \quad (2)$$

Buradan da :

$$A=0 \text{ için } D=0$$

ve

$$A=1 \text{ için } D=\infty \text{ bulunur.}$$

Sembollerin mânâları şudur :

$$b = \text{maddenin cinsine tâbi bir emsal}$$

$$D = \text{bilyaların kutru}$$

m = değirmenin \emptyset iç kutruna bağlı olan bir emsâl.

Hesapların basitleştirilmesi için, D'nin daima \emptyset den küçük olduğu kabul edilir. Esasen sanayide kullanılan değirmenlerde de hal böyledir.

A emsalinin tâyini :

B emsalinin kıymeti tazyik tecrübesi ile bulunmuştu. Bir değirmende muayyen boydaki bilyalarla muayyen bir maddeye tekabül eden A

emsalinin kıymeti, bu şartlar altında öğütme müddeti ile spesifik satih arasında tecrübi olarak bulunan eğrilerden elde edilir.

Tatbik edilen usul şöyledir : Aynı madde, D_1 , D_2 , D_3 kuturlarında üç boyda bilya, üç öğütme yapılır.

$D_1 < D_2 < D_3$ farzedelim. Elde edilen bu üç tecrübi eğrinin herbirine (1) formülünü tatbik

Aşağıdaki tablo-II spesifik satihın hesapla bulunan değerleri ile tecrübi olarak bulunan değerleri arasındaki münasebetin muhtelif öğütme müddetleri için muhtelif olduğunu göstermektedir.

Bu münasebet, (1) formülünün muhtelif terimleri için tablo III teki kıymetler kullanarak elde edilmiştir.

TABLO : 2

D = 2cm		D = 4 cm		D = 6 cm	
Hesapla bulunan	Ölçülen	Hesapla bulunan	Ölçülen	Hesapla bulunan	Ölçülen
890	880	1090	1090	1075	1070
1870	1840	1980	1970	1935	1930
3215	3220	2675	2670	2475	2470
3675	3680	3570	3580	3340	3320
4320	4300	3855	3860	3610	3590
4750	4750	4140	4140	3965	3970

edelim. Böylelikle ölçülen ve hesapla bulunan spesifik satihlar arasında mükemmel bir bağıntı elde edilmesi icabeder, hesaplar aynı zamanda aşağıdaki şartlara da uymalıdır.

$$A_1 < A_2 < A_3$$

$$K_1 = K_2 = K_3$$

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3$$

$$\delta_1 > \delta_2 > \delta_3$$

$$A_1 \rightarrow 1 \quad D \rightarrow \infty$$

$$\delta \rightarrow 1 \quad D \rightarrow 0$$

Misâl :

Yukarıdaki şartlar altında Fontainebleau kumu ile yapılan öğütmeler aşağıdaki neticeleri vermiştir :

Bu tecrübe esnasında :

$$B = 80.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{erg}$$

$$Spi = 140 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$\rho = 7,7 \text{ g./cm}^3$$

$$\phi = 64 \text{ cm. idi.}$$

TABLO : I

	A	K	γ	δ
D=2 cm	0,017	0,003	0,52	0,995
D=4 cm	0,023	0,003	0,52	0,94
D=6 cm	0,030	0,003	0,52	0,80

Şayet madde değiştirilecek olursa yukarıdaki şartlar altında A, K ve γ nin kıymetleri değişik olacak sadece δ nin değerleri, aynı bilyalar için aynı kalacaktır.

% 4 alçı taşı ihtiva eden klinkerle yapılan aşağıdaki tecrübe bunu göstermektedir. Burada:

$$B = 78.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{erg}$$

$$Spi = 205 \text{ cm}^2/\text{g. dir.}$$

TABLO : III

	A	K	γ	δ
D=2 cm	0,039	0,004	0,70	0,995
D=4 cm	0,048	0,004	0,70	0,94
D=6 cm	0,052	0,004	0,70	0,80

Tablo III te görüldüğü gibi A değeri bir önceki misâldeki değerinden büyüktür, zira klinker Fontainebleau kumundan fazla aglomerasyona mütemayıldır.

D ye tâbi olarak A emsalinin değişmesi şekli (2) formülünü tatbik ederek «m» değerinin bulunmasına yarar. «m» değerinin bilinmesi laboratuvar tecrübelerinin sanayie tatbiki sırasında elzemdir.

Bilya boylarının değişmesi kanunu :

Maddenin her bir «d» tane boyuna, taneyi kıran ve aglomerasyonu asgarî hadde indiren bir bilya «müessir» kutru tekabül eder. Eğer bu bilyanın kinetik enerjisi W ise,

$$W = \text{Maddeye bağılı bir sabite} \quad (3)$$

$$d^2$$

münasebeti kurulabilir.

Bu münasebet, Rittinger kanununun iri tanelere tatbikatını teşkil eder. Yani, elde edilen yeni satih kutrun karesi ile orantılıdır. Aglomerasyon nazarı itibara alınmamıştır.

Kapalı bir değirmende d kıymeti zamanla azalır, binaenaleyh D nin de küçülmesi lâzımdır. Ancak bu şartlar altında Rittinger'in spesifik satih ile öğütme müddeti arasındaki münasebet bulunabilir.

Eğer D nin değişmesi kanunu öğütme müdetine tâbi olarak

$$D = \frac{m}{at+1} \quad (4)$$

şeklinde ise t zamanına tâbi olarak Sp spesifik sathı gösteren eğri sür'atle doğruya yaklaşır.

$$Sp = k (at+1) \quad (5)$$

Burada :

$$k = \frac{2900 \cdot B \cdot \gamma \cdot \emptyset}{m} \text{ dir.}$$

$$K (b \cdot Do + a)$$

Bu formüldeki sembollerin mânaları evvelki formüllerde gördüklerimizin aynıdır, Do ise bilyaların t = 0 zamanına tekabül eden kuturlarıdır. Do kutrundaki bilyalar ancak en büyük taneleri kırarak büyüklüğe tekabül eder, tecrübi olarak bulunurlar ve bir değirmenden diğerine geçişte (3) formülü ile hesaplanırlar.

Arzu edilen Sp spesifik sathı k kıymetlerinden ne kadar farklı olursa $Sp > k$ (5) formülü olması lâzımdır.

(2) formülünden $b Do = -\text{Log.} (1-A_0)$ olduğu görülür, ayrıca tecrübeler birçok ahvalde A kıymetinin $-\text{Log.} (1-A_0)$ kıymeti yanında kabili ihmâl olduğunu göstermiştir, buna göre k kıymeti daha basit olarak :

$$k = \frac{2900 \cdot B \cdot \gamma \cdot \emptyset}{-K \text{Log.} (1-A_0)}$$

Bu şartlar altında istenilen Sp spesifik sathın elde edilmesi için geçen zaman :

$$ts = \frac{Sp}{ak} - \frac{1}{a} \quad (6)$$

formülü ile hesaplanabilir.

Bir A aglomerasyon emsali meydana getiren D kuturlu bilya ihtiva eden φ kuturlu bir değirmenden Do kutruna tekabül eden A_0 aglomerasyon emsalinin bilinmesi arzu edilen \emptyset kuturlu bir başka değirmene geçilecek olursa (2) formülünden çıkan aşağıdaki münasebet kullanılabilir.

$$\text{Log.} (1-A_0) = \frac{m}{Dm} \text{Log.} (1-A)$$

Madem ki m kıymeti değirmenin kutruna bağlı bir emsaldir. İlk bir takribiyet olarak :

$$m' = \frac{\emptyset}{\varphi} m \text{ vaz'edilebilir.}$$

Enerji transferi denilen γ emsalinin kıymeti, D nin t ye tâbi olarak değişmesi halinde, öğütülen madde aynı olmakla beraber sabit bir D ye nazaran bulunan kıymetinden farklıdır.

Târif olarak, D nin değişmesi prensibi, her an, maddenin sadece bir kısmına tesir etmesidir. Bu halde tecrübe γ emsalinin 0,1 e çok yakın olduğunu göstermektedir.

Bütün bu bilgilere nazaran Sp spesifik sathı veren φ kapalı değirmeninden itibaren karışık granülometride aynı maddeyi öğüten \emptyset kapalı değirmeninin aynı Sp spesifik sathını vermek üzere kaç saat çalışması lâzım geldiği bilinebilir.

Açık değirmene tatbikat :

Madde devamlı olarak değirmenin bir tarafından girip diğer tarafından çıkarsa bu değirmenlere açık değirmen denir. Böyle değirmenlerde esas değişken öğütme zamanı olmayıp madde tarafından kat'edilen mesafedir.

Değirmenin uzunluğuna tâbi olarak bilya büyüklüklerinin dağılışı şu formülle gösterilir :

$$D = \frac{m'}{Do} \frac{a \cdot ts \cdot l}{L + 1} \quad (7)$$

Bu formülde l değirmenin girişi ile lâalet-tayin bir noktann mesafesi, L değirmenin faydalı boyudur.

$$\text{Filhakika maddenin deveran sür'ati } V = \frac{L}{ts}$$

ile tayin edilir. Burada ts, aynı \emptyset kutrunun bir kapalı değirmenin aynı Sp spesifik sathını vermek için sarfettiği zamandır. D nin değişmesi kanunu (4) formülde verilmiştir.

Maddenin l mesafesine gelmesi için geçecek zaman :

$$t = \frac{1}{V} = \frac{ts}{L} \quad (7. \text{ formül ile mukayese})$$

ile gösterilir.

Değirmenin Q debisi, Sp spesifik sathı elde edilmek istendiği farzedilerek aşağıdaki şekilde bulunur.

$$Q = V \cdot \text{Bilyalar arasından geçiş maktarı}$$

$$Q = \frac{L}{ts} \cdot \frac{\pi \emptyset^2}{4} \cdot \beta$$

$$\beta \cong 0.2 \text{ alınarak}$$

$$\beta = \frac{0,16 L \emptyset^2}{ts} \text{ cm}^3/\text{s. (C.G.S. sistemi)}$$

Değirmenin debisini ağırlık olarak ifade edebilmek için mayileşmiş farzedilen maddenin bi-

rim ağırlığını (P^1) ilâve etmek icap eder. Sana-yide debi ekseriyetle ton/saat olarak ifade edildiğinden:

$$Q = \frac{0.576 L \phi^3 P^1}{t_s \cdot 10^3} \quad (8)$$

olur. Bu formülde Q den başka bütün kıymetler C.G.S. sistemi ile ifade edilmiştir.

Misâl : $\phi = 210$ cm.

$L = 1119$ cm. (Bölmeler hariç)

olan bir değirmende bilyaların optimum dağılışı temin edilmek isteniyor. Bu değirmene giren klinkerin azami boyu 4 cm., Çimentoda arzu edilen spesifik satıh 2750 cm^2/g . olsun.

Hesap birkaç kademede yapılır. Evvelâ bu klinkere %4 alçı ilâve etmek suretiyle $\gamma = 64$ cm. lik ve içinde 2 cm. lik bilyalar bulunan kapalı lâboratuvar değirmeninde öğütülebilme kabiliyeti tetkik edilir.

Başka klinkerlerle evvelce yapılmış olan tecrübelerde:

$K = 0.004$ ve $\gamma = 0.7$ bulunmuş, ayrıca sa-
D
dece — ye tâbi olan $\delta = 0.995$ olarak tespit
y
edilmiştir.

$B = 80.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{erg}$ olduğu bilindiğinden mülââ edilen klinkerde :

$A = 0.045$ ve

$\text{Log.}(1-A) = -0.046$

kıymetleri kullanılarak hesapla bulunan ve tecrübî olarak elde edilen spesifik satıhlar arasında uygunluk görülmektedir.

Tablo IV

Hesapla bulunan	Ölçülen
815	820
1810	1800
3115	3110
4120	4100
4490	4460

Evvelce yapılan tecrübelerde klinkerde $\gamma = 64$ cm. için $m = 0.3$ değeri bulunmuştur. 2 cm. lik bilyalar γ değirmeninde azami 0.3 cm. lik klinkerleri kırabilmektedir. 4 cm. lik klinker ihtiva eden ϕ değirmeninde ise:

$$2^3 \cdot 64 \quad D^3 \cdot 210$$

$$\frac{2}{0.3} = \frac{2}{4}$$

ve $Do \approx 7$ cm. olması lâzımdır.

ϕ değirmenine tekabül eden m^1 kıymeti ise

$$m^1 = \frac{210}{64} \cdot 0.3 = 0.98 \text{ olarak bulunur. Bu}$$

radan, $\text{Log.}(1-A_0) = \frac{0.98}{7} (-0.046) = -0.253$

elde edilir.

t
s yi hesaplayalım:

$$a = \frac{11.0,004}{14,5} = 0.003 \text{ ve } \frac{1}{a} = 330$$

$$k = \frac{2900 \cdot 80.10^{-7} \cdot 0.1 \cdot 210}{-0.004 \cdot -0.253} = 480$$

$$t = \frac{2750.330}{480} - 330 = 1560 \text{ saniye}$$

$$\text{Takribî debî: } Q = \frac{0.576 \cdot 1119 \cdot 210^3}{1560 \cdot 10^3} = 18,2 \text{ ton/}$$

saat. Hesaplarda mayileşmiş klinkerin birim ağırlığı 1 kabul edilmiştir. Bilyaların dağılışı aşağıdaki formülde gösterilmiştir.

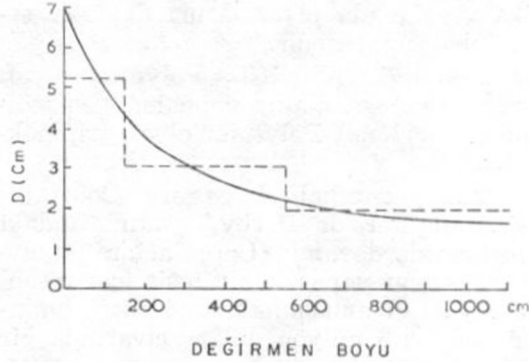
$$D = \frac{0.003 \cdot 1560 \cdot t}{1119} \cdot \frac{1}{0.98}$$

Bu denklem sayesinde aşağıdaki tablo hazırlanmıştır.

Tablo V

l cm.	0	200	400	600	800	1119
D cm	7	3,8	2,6	2	1,6	1,2

Bu dağılış pratikte, bilyaların boyu tedricen azalamıyacağı cihetle, tatbik edilemez. Hakikatte eğri yerine, bölmelere göre basamaklar ikame etmek suretiyle tatbikata geçmek icap eder, fakat bu şarlarda amelîyenin randımanı azalır.



Netice :

İstenilen incelikte, ağırlıkça azami debiye **Azami randıman** diyelim. Azami randımanı elde etmek için yegâne çare, en iyi devir sür'atı ve yükleme nispeti altında çalışan açık bir bilyalı değirmende öğütücü malzemenin dağılışım uygun olarak tatbik edebilmektir.

Bu dağılış kanunu, tecrübelerle teyit edilen bir takım faraziyelerden istihraç edilmektedir (B'yi veren tazyik tecrübesi, A'yı veren öğütme tecrübesi gibi).

Teklif edilen kanunların, matematik şekilleri bakımından doğru olmamaları muhtemeldir. Fakat sanayide aranılan spesifik satıhları verebilmeleri sayesinde tatbik edilebilecek kadar takribiyet göstermektedirler.

Amerika Mektubu

AMERİKA VE DÜNYA KİMYA SANAYİNDEN HABERLER

Güneri AKOVALI

— İki dev İngiliz endüstrisi, (biri Kimya maddeleri, - diğeri elyaf) İngiltere'nin Nylon hayatında büyük değişiklikler yapmak üzeredirler.

ICI (Imperial Chemicals Corp.) ve COURTAULDS bir anlaşma yaparak İngiltere'nin (Nylon 66) ipliğini yapma monopolünü ICI'ya bırakmış, Courtaulds ise (Nylon. 6) yapma sahasında serbest kalmıştır. Böylece ICI, Bütün Avrupa'nın en geniş (Nylon. 66) istihsalcisi durumuna geçmiştir. Bu durumun, Birleşik Amerika ve Kanada piyasalarına da tesir etmesi beklenmektedir.

Bilindiği gib ICI, Polyester elyafı üzerinde çalışmaktadır ve halen geniş ölçüde (Terylene) Polyester elyafı yapmaktadır.

Son gelen haberlere göre, Courtaulds'un İngiltere'de Derby yakınlarındaki Spondon da devamlı (Caprolactam) polimerizasyonu yapacak bir tesis için teşebbüse geçtiği anlaşılmaktadır. İlk tahminler, tesisin 3 milyon dolar civarında bir fiata çıkacağıdır.

Böylece, bu tesis sayesinde (Nylon. 6) elyafı için maddeler karşılanmış olacaktır. Courtaulds'un (Nylon 6) istihsalinin, 1966'da (25.000) ton'u bulacağı tahmin ediliyor.

Diğer yandan dev Amerikan Polymer şirketlerinden DOW'un Hollandadaki ortağı (N.V. Staatsmijnen-Dow Phenol) fabrikasından ayrılarak, işletmeyi yakında Hollanda Maden İşletmelerine tamamen terkedeceği öğrenilmiştir. Rootterdam yakınlarındaki bu fabrika, Toluene'den Fenol yapmakta idi. Bu ise maden işletmeleri tarafından (Caprolactam) yapmakta kullanılıyordu. Yukarıda da işaret ettiğimiz gibi, (Caprolactam); (Nylon. 6) nin çıkış maddesidir. Ancak, Hollanda dahilindeki

(Nylon 6) istihsalini bu maddeler yeteri kadar karşılamamıştı. Ayrıca ortaklık şartlarından biri de, "kapasitenin arttırılmasına tamamen engel olduğundan, Hollanda firması (Caprolactam) istihsal için bu fabrikanın verdiği fenol'un yanısıra, yeni bir maddeyi, (Cyclohexane)'yi de kullanmıştır. Ancak bu dahi, artan ihtiyaca tamamen yetmemiştir. Şimdi, artık ortaklık şartlarından azade kalacak olan şirketin, tek sahibi olacağı bu fabrikanın kapasitesini alabildiğine arttırarak, ihtiyaca yeteri derecede cevap verebileceği sanılıyor. Böylece, biri İngiltere'de, diğeri ise Hollanda'da olan iki ayrı tesis; (Nylon. 6) nin Avrupa üstünlüğünü kapabilmek için hummalı bir faaliyetin eşliğindedirler.

İngiltere ve Hollanda (Nylon. 6) tesislerini genişletmekle harıl harıl meşgul olursunlar, Almanya'da (Acrylonitrile) Plâstik maddesi sanayicileri çekmektedir. Badische Anilin-Und-Soda Fabrik (BASF), yeni bir (Acrylonitrile) fabrikası kurma telâşı içindedir. Bayer fabrikası da aynı yolda bazı kararlar almıştır. Fransa'da (Ugilon) ve İtalya'da (Rumianca) şirketlerinin de (Acrylonitrile) projeleri vardır ve bu mevzuda kararlı gözümektedirler.

— Polyvinyl Chloride (PVC) plâstik den 14-16 inch. (35-41) cm geniş çaplı boruların, bir Amerikan şirketi tarafından yapıldığı bildiriliyor. Korozyona gayet dayanıklı olan bu boruların, sıvı koroziv maddelerin nakli ve kimyasal artık maddelerinin atılması gibi kritik yerlerde geniş tabik sahası bulacağı, muhakkaktır.

Amerika'da büyük sınai fabrikaların işletmelerine birer de elektronik beyin koymaları, artık olağan-üstü sayılmamaktadır. Bilhassa PDP-6 elektronik beyin, mühendislik çalışmalarının rahatça yapılması yanında nisbeten ucuz fiatı ile de rağbettedir. Normal elektronik beyinlerin fiatları 300.000 - 1.000.000 dolar arasında oynarken, PDP-6'ninki 25.000 dolardır.

Son olarak, Pensilvanya Cooper Tekstil fabrikası da bir IBM. 1440 elektronik beyinini fabrikasına dahil etmiştir. İstihsal ve takip - keşif kontrolünde elektronik beyne olan ihtiyaçlarını anlatan başkan G. Cooper, «İhtiyaçları ve talepleri karşılamak için kaç makinenin çalışması gerektiğini, hangi ve ne miktar madde kullanmaları icap ettiğini hesaplayan ve binlerce karışık matematik hesapları dakikada neticelendirilen elektronik beynimiz, hesap defterlerini ve personeli üçtebire indirmiş, zamandan ise tahmin edilemeyecek kadar

çok tasarruf sağlamıştır» demiştir.

Yine son olarak Dow şirketi, İspanya ve Japonya'da kurmakta olduğu Polyethylene fabrikalarına da elektronik beyni dahil edeceğini bildirmiştir.

— Amerikada, krom tipi paslanmaz çeliklerden fiatça 40 % daha ucuz, yeni tip bir krom çeliğinin, «gazla alaşımlama» diye adlandırılan bir ameliye sayesinde elde edildiği bildirilmektedir. Yeni çelik ateşe ve korozyon'a gayet mukavimdir.

— Deniz suyundan «Magnezya» elde etmekte kullanılan «kireçle muamele» metodu yerine, «Sülfürik asit» kullanan yeni bir metodu bulunduğunu ve İngiltere'de muvaffakiyetle denendiği bildirilmektedir.

— Yiyecek, sabun, deterjan ve tuvalet malzemeleri sanayiinin gün geçtikçe daha çok miktarda güzel kokulu esanslara ihtiyaç hissetmesi, bu esansların sentetik olarak geniş ölçüde yapımına yol açmıştır. «Beynelmül çesni ve esans» teşekkülünün son bülteninden anlaşıldığına göre, esans satışı 1963 senesinde 47 milyon dolar'dır. Geçen sene bu miktar, 41 milyon dolar civarında idi.

— Amerikan Atom Enerji Komisyonu (AEC)'dan sızan haberlere göre, (AEC), Cr (51) - Fe (55) Co (58) - Cs (134) - ve Ce (141) radyoisotoplarının istihsalini durdurmuştur. Söylendiğine göre sebep, aynı maddelerin dışarda hususi firmalardan daha ucuza temin edilebilmesidir. Yine (AEC)'den son olarak bildirildiğine göre 10 Kiloton TNT takatindeki atomik bir infilâk, tamamı tamamına 350.000 dolara; 2 Megaton civarındaki ise 600.000 dolar civarında bir paraya mal olmaktadır.

— Dünyanın ilk transatlantik Sülfür tankeri, (25.00) ton'luk kapasiteli olmak üzere, (M.V.Naess Texas) adı ile vazifeye başlamıştır.

9) Petrol şirketlerinin, artık; gazolin'e (Tricresyl Phosphate) katık maddesini ilâvesinden tamamen vazgeçtikleri, yerine diğer organo-fosfor bileşiklerini, bilhassa fosfat esterlerini kullandıkları bildirilmektedir. Bunların arasında, (Cresyl di phenyl phosphate), (Methyl Phenyl - Phosphate ve trimethyl phosphate) karışımları vardır. Bilindiği gibi bu katık maddeleri, motordaki vuruntuları ve yanma odasındaki karbon ve kurşun kalıntılarını azaltmaktadır.

Bu arada (Tricresyl Phosphate) katık maddesini değiştirmiş olmasına rağmen SHELL, ticarî reklâmlarında, bu maddeyi göstermek üzere (TCP) rumuzunu kullanmaktadır.

— En karışık yapılı Proteinlerden biri olan INSULIN, aynı anda iki ayrı memlekette, iki ayrı gurup tarafından sentetik olarak yapılmıştır.

Birici gurup Amerik'da Dr. Katsoyannis gurubu, diğeri Almanya'da, Aachen Teknik Üniversitesi Profesörlerinden Helmut Zahn gurubudur. İkiyüz kademeli reaksiyonla neticede INSULIN'e erişilmiştir. Insulin, bilindiği gibi bir pankreas salgısıdır. ve şekerin vücut enerjisine çevrilmesinde rol oynar. Bu güne kadar pankreas zorluğu çeken hastalara, hayvan pankreasından alınma İnsulin verilmekte idi. Ancak bu İnsulin'in ihtiyaca tam cevap verecek kadar bol elde edilememesi ve bazı limitler dahilinde kullanılabilmesi güçlük teşkil ediyordu.

Sentetik İnsulin hem büyük bir boşluğu dolduracak, hem de insanoğlunun ve ilmin zaferi olacaktır. Ayrıca İnsulin sayesinde, halen meçhul olan diabet hastalığının sebebi radyoaktivite sayesinde izci tekniği ile kolayca anlaşılacaktır. İnsulinin sentetik istihsal imkânı, içine bazı radyoaktif atomların yerleştirilmesini mümkün kıldığından böylece yeni bir ufuk da açılmış olacaktır. Yakın bir gelecekte diğer bazı proteinlerin, kanın ve hayatın temel maddesi olan Hemoglobini ve hattâ büyüme hormonlarının da sentez edildiğini duymak, bizi şaşırtmamalıdır.

— Michigan'daki Amerika kimya cemiyeti sentetik maddeler kısmının tertiplediği 85. simpozyumda, (Propyleneoxide) ile (Super Polyisoprene)'nin yeni ve enteresan buluşlar olarak epey ilgi çektiği öğrenilmiştir.

— Japonya'dan gelen son haberler, Japonya'nın «yabancı mal ve patentlerin kopyası ile daha ucuza ve ikinci kalite mal yapma» siyasetini artık kat'iyetle terk etme durumunda olduğunu göstermektedir. Nitekim son yıllarda ilmi araştırma Japonya'da büyük bir rağbet bulmuştur ve yeni yeni patentler ve buluşların sayısı artmaktadır. Nitekim bu sene içinde, halihazırda Japonya'nın en büyük ağır endüstri şirketi Hitachi'nin 1100 civarında ilmi araştırma personeline sahip olduğu, Toyo Rayon tekstil fabrikasının ise, bütün personelinin 10 %'u kadar (2800 civarında) araştırmacı kalifiye personele yer verdiği bildirilmektedir. Böylece meselâ sadece Toyo Rayon'un muhtelif 13 araştırma merkezindeki buluşları, bazı yeni ameliye ve mahsulleri ikame; ve fabrikayı her yönden gelişmesini sağlayacak bir istikbale götürmektedir.