

# METALLERİN ELEKTROLİTİK OLARAK DÜZLENMESİ VE PARLATILMASI

**Dr. Mehmet ERBİL**  
**A. Ü. Fen Fakültesi**  
**Fizikokimya Asistanı**

## 1 — GİRİŞ

Teknikte, çok düzgün ve parlak yüzeyli malzemelerin kullanma yerleri çoğaldıkça, böyle yüzeyleri elde etme yöntemleri de geliştirilmeye çalışılmış ve bu konu üzerinde daha çok kimsenin araştırma yapmasına neden olmuştur. Özellikle laboratuvarlarda kullanılan araştırma malzemelerinde aranan düzgünlük ve çok küçük parçaların mekanik yoldan düzlenememesi gibi etkenler araştırmacıları çeşitli yönlerde çalışmalara itmiştir. Sonuç olarak, mekanik düzleme ve parlatmaya oranla oldukça üstünlüğü olan elektrolitik düzleme ve parlatma yöntemleri geliştirilmiştir. Elektrolitik düzleme ve parlatma işlemi her metal için özel banyolarda yapılır. Banyolar, çeşitli bileşim ve konsantrasyonlardaki elektrolit çözeltileridir. Parlatılmış yüzeylerin özellikleri, elektrolit banyosunun özellikleriyle yakından ilgilidir.

## 2 — ELEKTROLİTİK DÜZLEME ve PARLATMANIN MEKANİZMASI

### a) Tanımı ve Mekanik Düzlemeden Farkı

Elektrolitik düzleme ve parlatma, özel bir banyo için de metali anot olarak bağlayıp, iki kutup arasına bir gerilim uygulayarak metali anodik çözülmeye uğratarak yüzeyinin düzlenip parlatılmasını sağlar.

Pürüzlü metal yüzeylerinin düzgün ve parlak bir duruma getirilmesi çoğunlukla mekanik işlemlerle yapılır. Yüzeydeki pürüzler kazınıp çukur yerlere doldurulur. Çukurları dolduran, çoğunlukla metalin oksidi, düzleme yapılırken oluşan metal tozları ve biraz da aşındırıcı malzemeden gelen kırıntılardır (oksitler veya metal tozları). Yüzeyde oluşan bu tabaka metalin görünümüne etkir. Örneğin, parlatma sırasında yüzeyi kaplayan metal oksidinin demir, krom veya alüminyum oksit olmasına göre yüzeyin rengi de farklı olur.

Elektrolitik olarak düzleme ve parlatmanın esas, anodik bağlanmış metal yüzeyindeki tümsek-

lerin, metale bir gerilim uygulanmasıyla, çukur yerlere oranla daha hızlı olarak çözünmesidir. Metal yüzeyine böyle bir işlem uygulandığı zaman, üzerinde bir tabaka oluşmaksızın daha güzel bir parlama sağlanmaktadır.

Metallerin özel banyolarda içinde anodik çözünme ile parlatılabileceği, bir asır kadar önce bazı teknelerin gümüşle kaplanması sırasında ortaya çıkarılmış ve JACQUET'in çalışmalarıyla bilim ve tekniğe kazandırılmıştır. JACQUET ilk çalışmalarında perklorik asit - aset anhidrit karışımı veya oldukça derişik fosforik asit banyoları kullanmıştır. Çalışmaların ilerlemesiyle bir çok seyreltik, derişik çözeltilerin, hatta erimiş elektrolitlerin bile bu iş için kullanılabileceği anlaşılmıştır. 30 kadar metal ve bunların alaşımlarını parlatmada kullanılabileceği belirtilen ve birbirlerinden önemli farklılıklar gösteren 150 kadar banyodan bazıları şöyledir :

Perklorik asit - aset anhidrit banyosu Al'un parlatılması için (JACQUET), su ve bütanol içeren etanolü ZnCl<sub>2</sub> ve AlCl<sub>3</sub> banyosu Al'un parlatılması için (EVANS ve WHITWHAM), HCl'li KI banyosu Fe'un parlatılması için (TEGART ve VINES), sulu fosforik asit banyosu Cu'nun parlatılması için JACQUET, FARMER ve GLAYSHER) v.b.

Bu banyolarda çoğu elektrolitlerin derişik çözeltileridir. Bazıları viskoz veya bazı viskoz maddelerin eklenmesiyle viskozitesi bilinçli olarak artırılmış çözeltilerdir. Banyolar her metal için özel kıvam ve bileşime sahiptir.

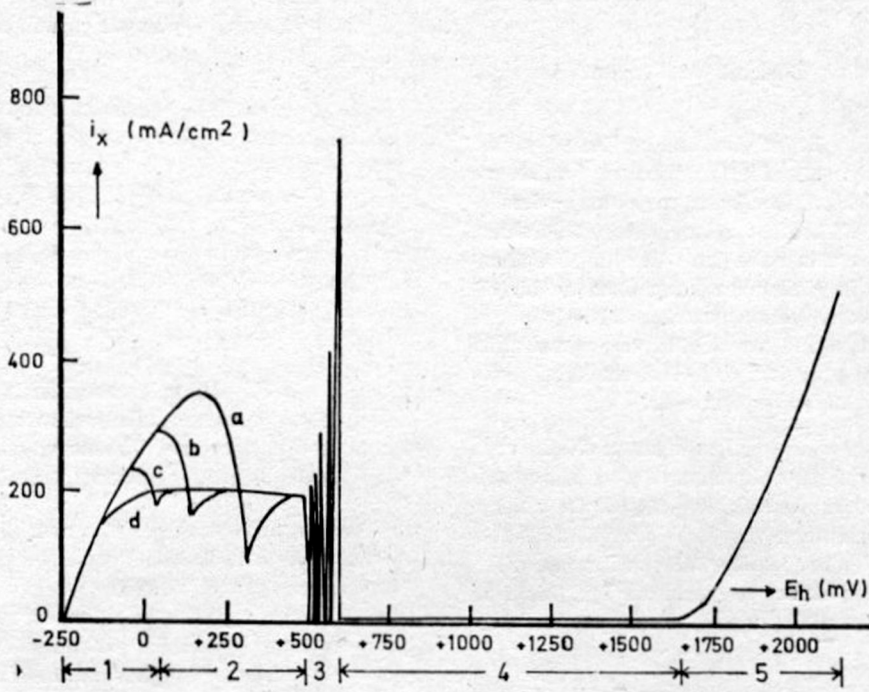
Anodik olarak bağlanmış olan bir metal bütün elektrolitler içinde çözülmeye uğrar. Yüzeydeki tümsek yerlerin çukur yerlere oranla daha hızlı çözünmesi, yüzeyde bir parlama ve düzleme oluşturur. Ama bu iş istenilen biçimde olmayabilir. İstenilen biçimde bir düzleme ve parlatma yapabilmek için, metale göre özel banyo seçmek gerekir. Banyo içindeki metal yüzeyi çoğunlukla bir film tabakasıyla kaplanır. Bazı metallerin yüzeyinde bir film tabakası oluşmadan da parlama olmaktadır.

Am<sup>0</sup> yoğunlukla, filmin parlatma ve düzlemeye önemli derecede etkidiği kabul edilmektedir.

#### b) Pasiflikle İlgisi

Metal yüzeyinde bir film tabakasının oluşmasıyla yüzeyin, yoğunlukla, pasifleştiği bilinir. Öy-

leyse filmin düzleme ve parlatmadaki etkisine geçmeden önce pasiflik üzerinde kısaca durmakta yarar vardır. Bunun için, % 10'luk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde Fe için elde edilen (R. Oliver) pasiflik eğrisini göz önüne alalım, (Şekil : 1).



Şekil : 1 Demirin, % 10 luk sülfürik asit içindeki anodik polarizasyon eğrisi (R. Olivier).

Metal, başlangıçta hızla çözünmekte ve potansiyelin artırılmasıyla birlikte akım yoğunluğu da artmaktadır (1. bölge). Çözünen metal iyonları yüzeyde bir film tabakasının oluşmasına neden olur. Bu ilk oluşan film FeSO<sub>4</sub> halindedir. (a) eğrisinde görüldüğü gibi, potansiyel hızlı artırılırsa yüzeyin kapanmasını sağlayacak oksit çekirdeklerinin oluşması için yeterli zaman sağlanamadığından film oluşmayacak ve akım yoğunluğu yüksek değerlere kadar artmasını sürdürecektir. Ortamda yeterince iyon oluştuktan sonra yüzeyin kapanması gerçekleşecektir. Buna karşılık, potansiyel yavaş yavaş artırılırsa (d eğrisi), akım yoğunluğu çok yüksek değerler almaz. Metal daha yavaş çözünür, iyonlar yüzeyde çekirdeklenerek bir film meydana getirirler. (b) ve (c) eğrileri de ara hızlardaki potansiyel değişimlerini karşılar. 2. bölgede görülen akım yoğunluğundaki düşmeler yüzeyin kapandığını gösterir. Açık kalmış bölgelerde gene yüksek bir akım yoğunluğu olduğu halde, geçen akımın bütün yüzeye bölünmesi nedeniyle akım yoğunluğu düşüymüş gibi görünür. Sonuç olarak (a), (b), (c) ve

(d) eğrileri bir noktada birleşirler. Buraya kadar oluşan film tam kararlı olmadığından, halâ yüksek bir akım geçmektedir. Ama, 3. bölgeye girildiği zaman, filmin kararsız noktalarında bölgesel çözümler başlar ve bölge boyunca akım yoğunluğunda bir salınım gözlenir. Salınım sırasında filmin kararsız yerleri çözünüp alttan metalin aşınmasıyla oralar onarılırken, FeSO<sub>4</sub>'da demir oksit haline döner. Yani yüzey daha kararlı bir oksit filmiyle kapatılır. Film yüzeyinde kararsız bir bölge kalmadıktan sonra devreden geçen akım yoğunluğu da sıfır dolayına düşer. İşte bu 4. bölgede film son derece kararlı ise metal çözünmez, artık pasifleşmiştir. Geniş bir potansiyel aralığında sıfır dolayında olan akım yoğunluğu, anodda oksijen oluşması (oksit filminin bozunmasıyla) başladıktan sonra tekrar yükselmeye başlar, (5. bölge). Burasına da pasiflik bozulma bölgesi denir.

Burada önemli olan 4. bölgedir. Oluşan filmin kararlılığı oranında metal yüzeyi az veya çok çözünür. Elektrolitik düzleme ve parlatma üzerinde çalışan araştırmacılara göre, pasiflik eğrisinin 4.

bölgesinde düzleme ve parlatma meydana gelmektedir. O halde metalin pasifleşmesiyle, elektrolitik olarak düzleme ve parlatma koşulları birbirleriyle yakından ilgilidir. Yüzey farkedilir bir hızla çözünürse düzleme ve parlatma olmakta, çözünme hızı düşükse metal pasif kalmaktadır. Öyleyse, metal çeşidine göre seçilen özel banyonun olay üzerine etkisi nedir? Bu olayla ilgili çeşitli kuramlar ileri sürülmüştür.

### c) Elektrolitik Düzleme ve Parlatma ile İlgili Kuramlar

1) Özellikle çözünmeyen ürünler içeren viskoz sıvı tabakaları metal yüzeyine iyice yapışmakta ve yüksek bir elektrolitik direnç meydana getirmektedir, (JACQUET). Metal yüzeyindeki tümsekler, çukur yerlere oranla daha ince bir filmle kaplanacağından, anodik çözünmeye karşı daha az bir direnç gösterecek ve yüzey aşındıkça düzleşip parlacaktır. Elektrolitik olarak düzleme ve parlatma sırasında metal yüzeyinin 0,01 - 0,02 cm kalınlığında bir filmle kaplandığı saptanmıştır.

2) İçinde serbest oksijen bulunan NaCl veya KCl çözeltisi içinde Palladyumu ve gene klörür eriyiği içinde Au, Pt ve Ni'i, 800 - 900 °C da, elektrolitik olarak parlatırken yüzeyde hiç bir film tabakasının varlığı saptanamamıştır. Bunun üzerine, elektrolitik olarak düzleme ve parlatma için bir film tabakasının gerekli olmadığı ileri sürülmüştür, (ROWLAND).

3) Susuz  $AlCl_3$  (10 gr), susuz  $ZnCl_2$  (45 gr), etil alkol (144 cc), normal bütül alkol (16 cc) ve su (32 cc) içeren bir banyoda, aşınmış Al yüzeyleri elektrolitik olarak düzlenip parlatılmıştır, WHITWHAM). İşlem sırasında 400 mA/cm<sup>2</sup> lik bir akım yoğunluğu uygulanmış ve yüzeyde kısa zamanda oluşan filmler, elektrot hafif hareketlerle sarsılarak gevşetilmiş ve yüzeyden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Aynı ortamda 5 - 15 dakika içinde 6 - 12 defa yapılan bir film yenileme işlemi sonunda son derece parlak bir yüzey elde edilmiştir.

Bu yöntemin özü, metalin aşınmasına neden olan ve yapısında metalik artıklar (çoğunlukla oksitler) içeren filmin sürekli değiştirilmesi ve yüzeyin her seferinde yeni bir filmle işleme sokulmasıdır. Elektrolitik düzleme ve parlatma sırasında metali çözelti dışına çıkarmaksızın, özel bir düzlekle, film yüzeyden uzaklaştırılabilir.

Whitwham'ın bu araştırmalarından iki önemli sonuç çıkmaktadır. Birincisi, elektrolitik düzleme ve parlatmanın  $Cl^-$  lü ortamlarda da yapılabileceği, ikincisi de, elektrolitik düzleme ve parlatma banyolarının viskoz olma zorunluğunun olmadığıdır. Çünkü, çalışılan banyo hem viskoz değil, hemde çok miktarda  $Cl^-$  içermektedir.

Sonuç olarak burada da filmin varlığı kabul edilmekte ama olay üzerinde etkin olabilmesi için sürekli yenilenmesi ön görülmektedir.

4) EDWARDS, daha değişik olarak «Acceptor theory» yi ileri sürmüştür. Bu teoriye göre, banyo içindeki bazı iyonların seçimli olarak metal üzerine taşınmaları, özellikle tümsek yerlerde tutunmaları sonucu oralar aktif hale gelmektedir. Fosforik asit banyosunda Cu'nun parlatılması sırasında, bakır yüzeyine difüzyonla veya konveksiyonla ulaşan iyonların  $PO_4^{-3}$  iyonları olduğu düşünülmüş ve yapılan araştırmalarla, yüzeyde çoğunlukla  $PO_4^{-3}$  iyonlarının bulunduğu saptanmıştır.

5) Fosforik asit içinde bakırı parlatırken molekül zincirlerinin, kondanse poli fosfat moleküllerine benzer bir biçimde sıralandığı, yüzeydeki çukur yerlere rastlayan zincir paketlerinin çok yüksek bir viskoziteye sahip olduğu ve bu nedenle tümsek yerlerin daha kolay yer değiştirebildiği ileri sürülmüştür, (LORKİNG). Yarı katı filmlerde de benzer dizilmeler olduğuna göre görüş gerçeğe uygundur.

Bu son iki kuramda, banyodaki bazı iyonların yüzeyde adsorpsiyonu kabul edilmekte, ama yüzeyde biriken bu iyonların düzleme ve parlatmadaki etkisi farklı biçimde açıklanmaktadır.

6) Anodik olarak çözünen metal iyonları, difüzyonla veya konveksiyonla uzaklaşmaları güç olduğu zaman, yüzeydeki çukur yerlere dolmakta ve çukur yerlerin çözünmesini engellemektedir. Buna karşılık tümsek yerlerin çözünmesi sürmekte, böylece bir düzleme ve parlama meydana gelmektedir, (EVANS). Banyonun bir dereceye kadar viskoz olması da iyon birikimine yardımcı olur.

7) Gerçek bir düzleme ve parlamamın olabilmesi için, anodik yüzeyde yoğun ve katı bir filmin oluşması gerekir, (HOAR ve MOWAT). Bu görüş pek çok araştırmacı tarafından benimsenmektedir. Miley'in çalışmaları sırasında, redükleyici bir çözelti içindeki demire ait oksit filminin renk değiştirdiği ve film azaldıkça yüzeyin de düzleşip parladığı görülmüştür. Duruma göre, film iç taraftan (metal tarafı) oluşurken, dıştan (çözelti tarafından) aşınmaktadır. Olayın bu biçimde bir süre devam etmesi sonucu yüzey düzleşip parlamaktadır. İş gene banyoya düşmekte ve çukur yerlerde oluşan filmin daha yüksek bir dirence sahip olması nedeniyle oralar çok yavaş çözünmekte, tümsekler ise hızla aşınmaktadır.

Hoar ile Mowat, ileri sürdükleri katı film kuramında, düzleme ve parlatmanın mekanizmasını, «bastırmak suretiyle aşındırmak» olarak açıklamışlardır. Edwards ise makroskopik olarak iyi bir biçimde düzlenmiş yüzeylerin bile anodik çözünmeye uğradığını görmüş ve bastırmak suretiyle aşındırmanın tam bir düzleme ve parlatma yapamıyacağını ileri sürmüştür.

Katı filmin ilk oluşumu, banyoda bulunan iyonların metal yüzeyine susuz olarak tek sıra halinde sıralanmalarıyla başlar. Örneğin, fosforik asit banyosunda Cu yüzeyine ilk sıralanan iyonlar,  $PO_4^{3-}$  iyonlarıdır. Film oluşumundan sonraki olayın gidişi çeşitli biçimlerde açıklanmaktadır. Çoğunlukla metal yüzeyindeki iyonlar kendi yapıları içinde yer değiştirdikleri zaman bıraktıkları bir boşluğa katı filmde bir iyonun gelip yerleşmesi olanaklıdır. Metal iyonu da bu film içine geçebilir. Film içine geçen iyon difüzyonla çözeltilmeye aktarılır.

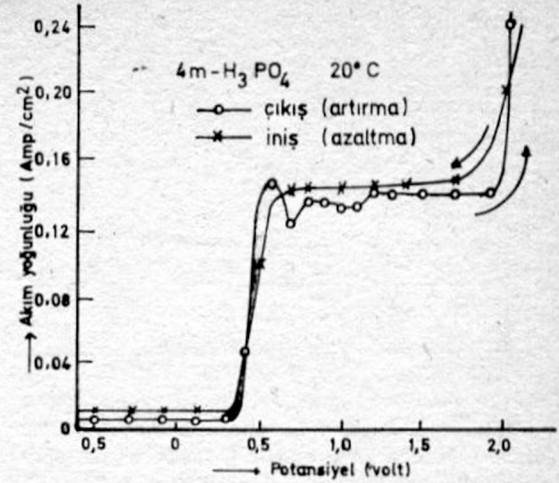
Metal iyonlarının metalden film'e, oradan da çözeltilmeye geçmesinde, filmin elektrolitik direncinin etkin olduğu sanılmaktadır. İyonun filmde çözeltiyeye geçmesi sırasındaki karşılaştığı direncin (engelin), oraya gelinceye kadar karşılaştığı bütün engellerden daha çok olduğu kabul edilmektedir. Bir direnç üzerinden akım geçerken meydana çıkan Joule ısı iyonun çözünmesine yardım etmektedir. Filmin elektrolitik direnci yüksek olduğu zaman (alüminyum oksit gibi) içinden akım geçerken Joule ısı yeterince yükselteceğinden film çözülebilecek bir hal almaktadır. Joule ısı  $Q = R i^2 t / 4,18$  Cal'dir. Filmin içten oluşma ve dıştan çözünme hızları birbirine eşit olduğu zaman metal de düzgün bir hızla çözünmektedir. Ama, düşük dirençli (bakır üzerinde) bir film için aynı açıklama yetersizdir.

Sıcaklığın ihmal edilecek kadar az yükselmesi, Joule ısısının derhal yükselmesine sebep olur. O da iyon hareketliliğini artırır. Zaten, metal yüzeyindeki film daha çok kinetik hareketi kolaylaştırıcı etki yapmaktadır.

#### d) Elektrolitik Düzleme ve Parlatma Sırasında Akım - Potansiyel Değişimleri

Elektrolitik düzleme ve parlatma için bir film tabakasının varlığı kabul edilip, olay üzerindeki önemi belirtildikten sonra, devrenin akım - potansiyel gidişine bir göz atalım. Bir çok araştırmacı tarafından verilen akım - potansiyel eğrileri birleştirilerek elektrolitik düzleme ve parlatma için şematik bir eğri verilmiştir. Eğrinin gidişi çok az farkla, pasiflik eğrisine benzemektedir. Bunları karşılaştırıp aradaki farkı görebilmek bakımından, HICKLING ve HIGGINS tarafından fosforik asit içinde bakırı parlatırken potansiyostatik yöntemle elde edilen akım - potansiyel eğrisini inceleyelim, (Şekil : 2).

Bu eğri elde edilirken potansiyel sürekli kontrol edilmiş ve belirli potansiyel değerlerine karşı akım yoğunluğu değerleri ölçülmüştür. Eğrinin gidişinden anlaşılacağı gibi, belirli bir potansiyele kadar, olasılıkla yüzey safsızlıklarından ileri gelen bir artık akım devreden geçmektedir. Bakır çözülmeye başladıktan sonra akım yoğunluğu hızla artmakta ve düzluğe ulaşmadan önce bir maksimum yapmaktadır. Yüzey filminin kendiliğinden çözünmesine kar-



Şekil : 2 4 M fosforik asit içinde bir Cu anot için akım - potansiyel eğrileri (A. Hickling ve J.K. Higgins).

şık olan bu maksimum, potansiyeli düşürürken meydana gelmemektedir.

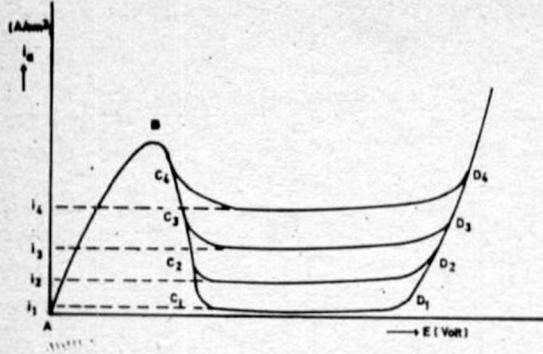
Elektrolitik düzleme ve parlatmanın meydana geldiği düzlükte yüzey filmi etkisini göstermekte ve sabit bir akımın geçmesini sağlamaktadır. Yapılan bu gözlemlerde aynı işin  $PO_4^{3-}$  iyonları tarafından yapıldığı kabul edilmektedir.

Daha önce açıklanan pasiflik eğrisiyle (Şekil: 1). Hickling ve Higgins'in elde ettiği eğri (Şekil: 2) karşılaştırılacak olursa, film oluşuncaya kadar olan metal çözünmesi her ikisinde de aynı biçimde olmaktadır. Pasiflik eğrisindeki, filmin bölgesel çözünmelerine karşılık olan salınımlar, burada bir maksimum olarak belirmişlerdir. Düzlükten sonraki yükselme her ikisinde de ortamda oksijen oluşmasını karşılar.

Elektrolitik düzleme ve parlatma ile pasiflik eğrisi arasındaki tek fark düzluğe karşılık olan akım yoğunluğu değerindedir. Pasifleşmiş metal yüzeyindeki film son derece kararlı olduğundan akım yoğunluğu sıfır dolayındadır. Diğerinde ise filmin kararlılığından çok, düzgün bir hızla çözündüğü görülmektedir. Sabit hızla çözünen film, aynı hızla oluşacağından metal de düzgün bir hızla çözünmektedir.

Potansiyostatların gelişmesiyle akım - potansiyel eğrileri daha düzgün bir biçimde elde edilmektedir. Pasiflik eğrisinde görülen salınımlar daha çok bir maksimum halinde görülmektedir.

Bu görüşler ışığında, bir banyo içinde üzerine gerilim uygulanmış metallerin pasifliği ve belirli bir hızla çözünmeleri yani düzleme ve parlatma hızları şematik bir eğri üzerinde gösterilmiştir, (Şekil : 3).



Sekil : 3 Pasiflik ile anodik düzleme ve parlatma koşullarının, anodik polarizasyon eğrisi üzerinde karşılaştırılması (şematik) .

Bu şematik eğriye göre, AB aralığında metal çözünmekte ve üzerinde bir film oluşmaktadır.  $C_1, 2, 3, \dots$  noktalarında film son şeklini almıştır. Bu noktalarda, metal ve banyoya bağlı olarak film farklı hızlarda çözünmeye uğramaktadır.  $i_1$  gibi sıfıra çok yakın bir hızla çözünyorsa ve pratikte çözünmüyor kabul edilebilirse metal pasifleşmiştir.  $i_2, 3, \dots$  v.b. hızlarda metal belirli bir hızla çözünyorsa hâlâ aktiftir. Seçilen banyo ve sağlanan koşullara göre belirli bir hızla, düzleme ve parlatma olur. Ters halde metal rasgele aşınır.

Metal yüzeyinin düzleme ve parlama için elverişli olup olmadığı da çeşitli testlerle anlaşılır. Örneğin, yüzeyine civa damlatıldığı zaman, yayılmazsa metal düzleme ve parlatmaya elverişlidir. Civa damlası yüzeye yayılırsa, orada safsızlıklar vardır ve metal rasgele aşınır.

JACQUET, eğriler üzerindeki, düzleme ve parlamamanın olduğu düzlükle ilgili sınır akım yoğunluğunun, sıvı tabakasının özelliklerinden yararlanılarak hesaplanabileceğini ileri sürmüştür. ELMORE ise sıvı tabakasının difüzyon özelliklerini göz önüne alarak sınır akımının değerini matematiksel olarak incelemiştir.

Hickling ve Higgins,  $Cu^{+2}$  iyonu içeren 2 M sulu fosforik asit içinde bakırı parlatırken gerekli sınır akımı yoğunluğunun,  $Cu^{+2}$  iyonlarının doymuş değerleriyle, aynı iyonların toplam çözelti içindeki değerleri arasındaki farkla orantılı olduğunu bulmuşlardır. Deneme  $20^\circ C$  da yapılmıştır. Yüzeydeki katı film tabakası da belirtilen konsantrasyon farkıyla orantılıdır. Aynı sonuç aynı kişiler tarafından Cu için 4 M sulu KCN içinde  $20^\circ C$  da, Hoar ile Mowat tarafından Ni için, Ni içeren erimiş üre - amonyum klorür karışımında  $120 - 130^\circ C$  da elde edilmiştir.

Bu sonuçlara göre, yüzeydeki katı filmin içerdiği metal iyonu ile, yüzeye ulaşan başka iyon ve

ya su molekülleri gerçek sınır akımının değerini belirlemektedir. Bunlardan başka, metalin türü, pH, sıcaklık, potansiyel değiştirme hızı, safsızlıklar v.b. de sınır akımının değerine etkirler.

Elektrolitik düzleme ve parlatma sırasında yüzeyde oluşan filmin kalınlığı, alternatif akım direnci, elektron difraksiyonu, elektron mikroskobu v.b. gibi bir çok yöntemle ölçülmektedir. Hoar ve Cole tarafından Cu üzerindeki filmin kalınlığı alternatif akım direnci yardımıyla  $6 - 60 \text{ \AA}$  olarak bulunmuştur. Bazı metal yüzeylerinde bir film saptanamaması da ölçü yöntemlerinin yetersiz olmasıyla açıklanmaktadır.

Film kalınlığını hesaplamak için diğer bir yol; metal, film ile birlikte ve film uygun bir çözücü ile yıkandıktan sonra tartılıp, ağırlık kaybından filmin ağırlığı saptanabilir. Film ağırlığını şu formülde yerine koyarak kalınlığı hesabedilebilir.

$$\text{Filmin kalınlığı (A}^\circ) = \frac{\text{Filmin ağırlığı (} \mu \text{ gr/dm}^2\text{)}}{\text{Filmin yoğunluğu} \times \text{Yüzeyin Pürüzlülük faktörü}}$$

Filmin yoğunluğu yapısına göre değişir. Örneğin: amorf  $Al_2O_3$  için 3,0; bayerit ( $\beta - Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) için 2,5;  $\alpha - Al_2O_3$  için 3,4; korundum  $\alpha - Al_2O_3$  için 4,0 v.b.

Alternatif akım direnci yöntemiyle film kalınlığının değişimi takip edildiğinde, sınır akımından sonra film kalınlığının anot potansiyeliyle çizgisel olarak arttığı görülmüştür. Çözünen metal iyonlarının çözelti içine difüzyonu ve filmin büyüme hızı I. Fick yasasına uyar,  $(dn/dt = -DS dc/dx)$ . Burada, D : difüzyon kat sayısı, S : yüzey,  $dc/dx$ : konsantrasyonun yüzeye olan uzaklıkla değişimidir. Görüldüğü gibi, difüzyon hızı ve buna bağlı olarak film oluşma hızı difüzyon kat sayısı ve konsantrasyon düşüşüyle orantılıdır.

Sonuç olarak, iyi bir düzleme ve parlatma için yüzeyde bir film oluşması gerekmektedir. Filmin yapısı, banyo bileşimi ve çevre koşullarına bağlıdır.

### 3 — KİMYASAL DÜZLEME ve PARLATMA

Dışardan bir potansiyel uygulamaksızın metali, kendisini çözen bir banyoya daldırıp, kimyasal çözülmeye uğratarak yüzeyinin düzlenip parlatılmasıdır. Olayın gidişi tamamen, potansiyel uygulayarak yapılan düzleme ve parlatmaya benzer. Ama, burada iki ayrı elektrot olmayıp, anot ve katot olarak etkiyen bölgeler aynı metal üzerindedir. Banyo içine batırılan metalin üzerinde gene bir film tabakası oluşmakta ve anodik bölgeler film yardımıyla aşınmaktadır. Anlaşılacağı gibi, yüzeyde oluşan bölgesel piller olayı yönlendirmektedir

Kimyasal düzleme ve parlatma işlemi daha çok, yeterince düz bir yüzeye sahip olup zamanla paslanmış olan çelik malzemeleri onarmak için yapılır. Böyle bir işlem için Marshall tarafından oksalik asit, sülfürik asit ve hidrojen peroksit içeren bir banyo başarı ile kullanılmıştır. İşlem, yüzeyde 60 A' kalınlıkta bir film tabakasıyla başlamakta ve anodik bölgede metal aşınırken katodik bölgelerde  $H_2$ ,  $O_2$  ve  $H_2O$  redüklenmektedir.

Kimyasal düzleme ve parlatma için endüstride pek çok banyo kullanılmaktadır. Banyolar çoğunlukla  $H_3PO_4$  (% 73-80),  $HNO_3$  (%2-5) ve  $H_2O$  (% 13-14) içerirler. Böyle bir banyo 85 °C da kullanılır. Çok ince dokulu malzemelere uygulanması daha iyi sonuç verir.

#### 4 — ANODİK KAPLAMA

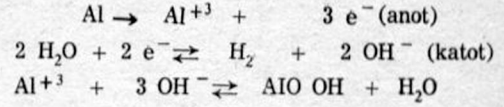
Bir elektrolit çözeltisi içinde, metali anot olarak bağlayıp, anodik oksidasyonla yüzeyinin bir oksit filmiyle kaplanmasıdır. Bu kaplama, çeşitli kimyasal reaksiyonlar yardımıyla, çoğunlukla yüzeydeki çukur, yarık ve çatlakların doldurulması biçiminde olur. Bütün düzleme ve parlatma işlemlerinde yüzeyde bir film tabakasının meydana geldiği bilinmektedir. Yalnız, katı, sıvı veya viskoz haldeki bu film sürekli değişimle yüzeyin düzleşip parlamasını sağlamaktadır. Anodik olarak kaplama yapabilmek için yüzeyde sabit ve katı bir film oluşturulması gerekir. Parlak olmanın bir kaplama yapılabilmesi gibi, alüminyum yansıtıcılara benzer suda derece parlak yüzeyler de elde edilebilir.

Alüminyum, kromik asit içinde anodik olarak kaplanırsa oldukça mat bir yüzey meydana gelir. Aynı işlem alkali veya sülfürik asit banyosunda yapıldığı zaman gene yansıtıcılığı azalır. Ama, sodyum bisülfat banyosunda yansıtıcılığı oldukça artar.

Pullen tarafından açıklanan «Brytal Proses» ine göre, alüminyum malzeme  $Na_2CO_3$  ve  $Na_3PO_4$  içeren bir banyoya sokulup üzerindeki oksit filmi alkalide çözdükten sonra, gerilim uygulanmakta ve 20 sn sonra şiddetli bir aşınma başlamaktadır. Potansiyel 10 V dolayına çıktığı zaman aşınma durmakta ve 5 dakika sonra oldukça parlak bir yüzey meydana gelmektedir. Daha sonra yıkanan malzeme sodyum bisülfat banyosunda 10 V dolayında ve 35 °C da anodik olarak kaplanmaktadır. Önce anodik olarak parlatılıp, sonra gene anodik olarak kaplanan alüminyum yüzeyler son derece yansıtıcılık kazanmaktadır. Yüzeyler renkli iyonlarla da kaplanarak malzemeye istenilen renk verilebilir.

Anodik kaplamadan sonra, yüzeydeki mikro delikçikleri kapamak için çeşitli kimyasal işlemler yapılır. Bu işlemlerden biri de metali saf suda kaynatmaktır. Alüminyumu anodik olarak kaplar-

ker, yüzeyin, özellikle delikçiklerin boehmit (AlO OH) ile kaplandığı ileri sürülmektedir. Boehmitin oluşması, anodda oluşan  $Al^{+3}$  iyonlarıyla katodda oluşan  $OH^-$  iyonlarının birleşmesiyle olur.



Kaplanacak metale göre çeşitli banyolar kullanılmakta olup, alüminyum için borat ve tartarat banyoları uygundur.

#### 5 — ELEKTROLİTİK DÜZLEME ve PARLATMA BANYOLARI

Metalleri parlatmak için kullanılan sıvı banyolar çok çeşitli biçimlerde hazırlanır. Bazıları, % 25 lik KOH gibi (Vernon ve Stroud tarafından Zn nun parlatılmasında kullanılmıştır) son derece sade olduğu gibi, bazıları oldukça kompleks yapılarla sahiptirler. Elektrolitik düzleme ve parlatma için kullanılan ve yerine göre fosforik veya perklorik asit içeren iki önemli banyo vardır. İyi bir düzleme ve parlatma için bunlar da özel dikkatle hazırlanmalıdır.

Fosforik asit banyosu (çoğunlukla % 50 lik çözeltisi) Cu ve alaşımlarının parlatılmasında kullanılır. Çeşitli katkı maddeleri yardımıyla başka metallerin parlatılmasında da kullanılır. Paslanmaz çelik, Ni, Ag v.b. nin parlatılmasında,  $H_3PO_4$  (% 37), su (% 7) ve gliserin (% 50) banyosu kullanılır. Paslanmaz çelik için bir başka banyo,  $H_3PO_4$  (% 22),  $H_2SO_4$  (% 55), su (% 23) ve anilin (% 2 kadar) içerir. Russian banyosu denilen ve metalleri korozyondan koruyan başka bir banyo,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ , gliserin, kromik asit ve su içerir. Alüminyum ve alaşımları için,  $H_3PO_4$  (% 15),  $H_2SO_4$  (% 70) ve su (% 15) içeren bir banyo önerilmiştir.

Aset anhidrit içeren bir perklorik asit banyosu JACQUET tarafından ileri sürülmüştür. Banyo, 20 °C da yoğunluğu 1,479 (gr/cm<sup>3</sup>) olan perklorik asit (215 cc) ile % 98 lik saf aset anhidrit (785 cc) içermektedir. Yoğunluğu 1,479 (gr/cm<sup>3</sup>) olan asidi hazırlamak için, 114 cc destile su ile yoğunluğu 1,61 (55 °Be) olan ticari konsantre asit karıştırılır. Banyo karışımını hazırlarken aset anhidrit yavaş ve azar azar asit içine akıtılmalı ve kapı uygun bir su akımıyla soğutulmalıdır. Ters halde sıcaklık yükselmesinden patlama olur. Banyo, çelik, bakır, titan v.b. metallerin parlatılmasında kullanılabilir.

Jacquet, patlama bakımından daha güvenilir olur: ve % 60-65 lik 50 cc perklorik asit ile (yoğunluğu: 1,59-1,61) 1000 cc buzlu asetik asit içeren banyolar kullanmıştır. Bunlar karışırken ısı açığa çıkarmamakta ve 12-30 A/dm<sup>2</sup> anodik akım yoğunluğuyla 30-50 V'luk anot potansiyelinde oldukça

iyi parlatma yapmaktadır. Çelik için hazırlanmış olan bu banyo Cr levhaların parlatılması için de kullanılabilir.

Perklorik asit banyoları, Al alaşımlarının parlatılmasında oldukça iyi sonuç vermektedir. Banyoyu hazırlarken değil, kullanırken de çok dikkat etmek gerekir. Çünkü o zaman açığa çıkan ısı da patlama yapabilir. Perklorik asit, aset anhidrit ve su için üçgen diyagramlar yapıp, güvenilir bölgelerde çalışılmalıdır.

## 6 — ELEKTROLİTİK DÜZLEME ve PARLATMANIN BİLİM ve TEKNİKTEKİ YERİ

Bir metal yüzeyinin elektrolitik olarak parlatılması sırasında, yüzeyde bir doldurucu tabaka oluşmaz. Yüzeyin düzleşip parlaması, ince film tabakaları yardımıyla olur. Bu konu üzerinde çalışan hemen tüm araştırmacılar, filmin bileşimi ve parlatmadaki etkisi üzerinde durmuşlardır. Bu filmlerin bileşimi ve kalınlığı hakkında bir çok ölçme ve hesaplamalar vardır. Ölçmeler için de çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

Elektrolitik düzleme ve parlatma endüstride, mekanik parlatma yerine çoğu yerde kullanılmaktadır. Ama her hangi bir kırık yerin düzlenmesinde olduğu gibi, elektrolitik düzlemenin başarısız olduğu yerlerde daha ekonomik olması nedeniyle

mekanik işlem yapılır. Bugün, paslanmaz çelikte, özellikle küçük parçalar için çok düzgün Al malzeme elde etmekte elektrolitik ve kimyasal düzlemeden yararlanılmaktadır. Küçük parçaların bu yoldan parlatılması oldukça ekonomiktir.

Elektrolitik düzleme ve parlatma, yüksek parlalık sağlaması yanında, bazen metal direncini düşürmektedir. Bu durum, hava gemileri yapımında özellikle bağlantı yerlerinde ve ısı işlemlerinde önemlidir. Laboratuvar malzemeleri yapımında çok yararlı olup, mikro pürüzlerin düzlenmesi için oldukça uygundur.

### KAYNAKLAR :

1. U.R. Evans, «The Corrosion and Oxidation of Metals,» Edward Arnold Ltd., London (1967), s. 219 - 262.
2. J.O'M. Bockris, «Modern Aspects of Electrochemistry,» No : 2, London, Butterworths (1959), s. 313, 323, 330.
3. U. R. Evans, «An Introduction to Metallic Corrosion,» London, Edwards Arnold Ltd. (1963), s. 134, 140.
4. L.L. Shreir, «Corrosion,» Cilt 2, John Wiley, New York (1963) s. 16.3, s. 16.17.

## D U Y U R U

A.Ü. Fen Fakültesi Fizikokimya Kürsüsü Öğretim üyelerinden sayın **Doç. Dr. Yüksel SARIKAYA** tüm kimya mühendisliği öğrenimi yapan öğrenciler yanında, meslektaşlarımıza da yararlı olabilecek «**KURAMSAL TEMELLERİYLE BİRLİKTE KİMYASAL HESAPLAMALAR**» isimli bir kitap yayınlamıştır.

Kitap, genel kimya, analitik kimya ve fizikokimyanın bazı temel hesaplamalarını içermekte; kuram ve yasalar öz olarak verilmektedir. Kitapta 227 çözümlü örnek ve 714 cevaplı problem bulunmaktadır.

Kitabın fiyatı 65,— TL. olup, odamızdan istenebilir.

# ISI SANTRALLARINDA KÜTLE VE ENERJİ DENKLİKLERİ

C. Bayezit, M. Balaban, M. Köymen, Dr. K. Gürüz  
O.D.T.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü

## SUMMARY

This article is concerned with the plant test carried out on the Boiler No. 3 of O.D.T.Ü. central heating station. The data obtained in this test have been evaluated in terms of the material and energy balances around the boiler system. The industrial uses of such simple studies have been pointed out.

## I. GİRİŞ

Endüstride meydana getirilen kimyasal ve fiziksel değişikliklerin en kapsamlı değerlendirilmelerini, sakinim kanunlarının tek aletler üretim üniteleri ve işlemler (prosesler) etrafında kütle ve enerji denklilikleri (balansları) olarak yapılan uygulamaları içermektedir. Bu tip uygulamalar, sistemin içinde meydana gelen kimyasal ve fiziksel olayların ayrıntılarına bakmaksızın, sisteme giren ve çıkan kütle ve enerji miktarları hakkında, olasılıkla fazla sayıda deneysel ölçmeler yapmadan, faydalı bilgiler sağlar. Bu bilgiler işletme mühendisine şu açılardan yararlıdır.

- İşlemin genel olarak değerlendirilmesi ve kontrolü,
- Stok kontrolü ve maliyet hesapları açılarından yapılması mümkün olan kısıntıların saptanması,
- Dar boğazların saptanması ve bunların giderilmesi.

Kütle ve enerji denkliliklerinin uygulamaları, denklemlerin formülasyonu ve bu denklemlerin matematiksel olarak çözümü açılarından oldukça basittir. Burada karşılaşılan güçlük bu tür hesaplar için gerekli olan bazı ölçmelerin işletmede rutin olarak yapılabilip yapılamayacağıdır.

Kütle ve enerji denkliliklerinin gerek formülasyonu gerekse bu tip hesaplar için yapılması gerekli olan ölçmeler açısından ısı santrali en basit sistemdir. Bu yazıda bir ısı santralında yapılmış olan işletme

## ÖZET

Bu yazıda O.D.T.Ü. ısı santralındaki 3 no.lu buhar üretim kazanında yapılmış olan işletme testi anlatılmaktadır. Bu test esnasında yapılabilmış olan ölçmeler kütle ve enerji denklilikleri açısından değerlendirilmiş ve bu tür basit çalışmaların endüstride sağlayacağı faydalar üzerinde durulmuştur.

testi anlatılmakta ve bu test'te elde edilmiş olan verilerin kütle ve enerji denklilikleri açısından değerlendirilmesi anlatılmaktadır. Bu basit örnek ile bu tip işletme testlerinin ve bu verilere dayanılarak kütle ve enerji denklilikleri hesaplarına yansıyan ve sonuçların değerlendirilmelerinde kullanılan bazı prensipler belirtilmektedir.

## II. İŞLETME TESTİ

### II.1 Sistemin Tanımı :

İşletme testi O.D.T.Ü. ısıtma merkezinde bulunan 3 no.lu fırın etrafında yapılmıştır. Sistemin akım şeması Şekil-1'de bloklar halinde gösterilmiştir. Yakıt olarak kullanılan fuel-oil bir ön ısıtıcıda ısıtıldıktan sonra brülör ağzından fırının içine püskürtülmektedir. Yanma için gerekli hava bir üfleç vasıtasıyla binanın içinden fırının içine çekilmektedir. Yakıt hava ile karışıp yanmakta ve yanma gazları sırası ile buhar kızdırıcısı ve ekonomizere geçtikten sonra bir bacadan atmosfere verilmektedir.

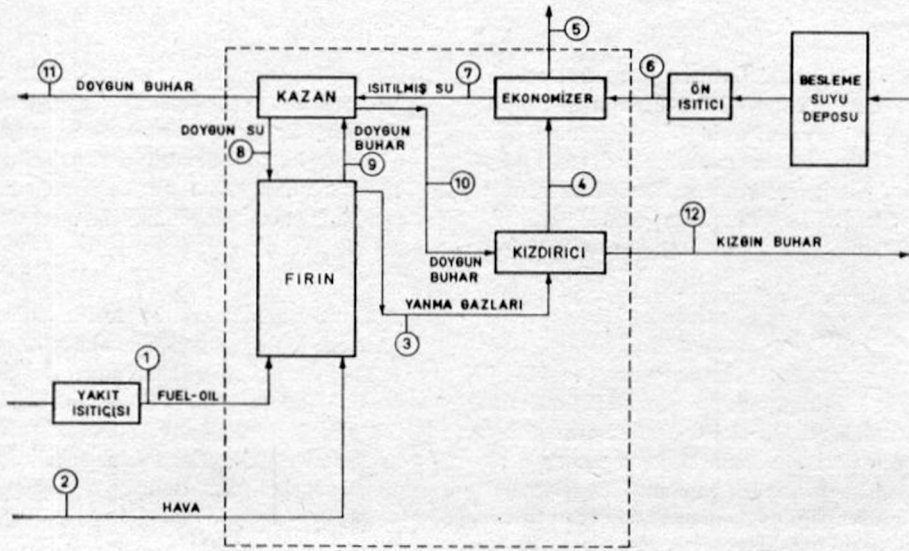
Merkezi ısıtma devresinden dönen yoğunlaşmış su bir depoda toplanıp temizlenmiş su katılması ile besleme suyu haline getirildikten sonra bir ön ısıtıcıda buhar ile ısıtılıp ekonomizere girmektedir. Ekonomizer esas itibarı ile bir ısı değiştiricisi olup besleme suyu burada buharın doygunluk derecesine yaklaşık bir sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. Bu işlem için gerekli entalpi yanma gazlarının hissedilir entalpisinden (sensible enthalpy) alınmaktadır. Bu şekilde ısıtılan besleme suyu fırın üzerinde bulunan bir kazanda toplanıp buradan fırın duvar-

ları üzerindeki su - buhar tüplerine verilmektedir. Fırın içinde yanma sonucu açığa çıkan kimyasal entalpinin (chemical enthalpy) bir kısmı ışıma (radiation) ve ulaşım (convection) yolları ile alevden su boruları ile kapalı olan yüzeylere aktarılmaktadır. Tüpler içinde dolaşan doymuş su (saturated liquid) bu suretle saklı entalpi (latent enthalpy) olarak doymuş buhara (saturated steam) dönüşmekte ve tekrar kazana dönmektedir. Kazandan çıkan doymuş buhar kızdırıcıda doymuşluk sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa ısıtılıp tekrar merkezi ısıtma devresine verilmektedir. Bu işlem için gerekli olan ısı

yanma gazlarının hissedilir entalpisinden alınmaktadır. Bazı durumlarda, ısı santralında kullanılmak üzere, bir miktar buhar kazandan alınmaktadır.

## II.2 Yapılan Ölçmeler :

Yukarıda bahsedilen işletme testleri 1974 Temmuz ve Ağustos aylarında yapılmıştır. Örnek olarak 14/8/1974 tarihinde saat 10<sup>15</sup> — 11<sup>15</sup> arasında yapılan işletme testi alınmıştır. Bu zaman süresi içinde Şekil-1'de gösterilen akımlar üzerinde, eldeki olanaklar çerçevesi içinde, aşağıdaki ölçmeler yapılmıştır.



ŞEKİL 1. Sistemin Blok Akım Şeması.

### Akım No : 1 Fuel-Oil

(i) Akış Hızı : Yakıtın akış hızı brülör girişinde bulunan bir sayaçtan 349.2 kg/saat olarak okunmuştur.

(ii) Sıcaklığı : Yakıtın buhar üretim kazanına giriş sıcaklığının, ön ısıtıcıdan çıkış sıcaklığı olan 70°C'a eşit olduğu var sayılmıştır.

(iii) Özellikleri : Yakıt deposundan alınan bir numunenin üst ısı değeri (higher heating value) laboratuvarlarımızda bomba kalorimetresi kullanarak 10,141 kcal/kg olarak tayin edilmiştir.

Yakıtın kükürt yüzdesi, bomba kalorimetresi içinde meydana gelen sıvıdaki kükürdü BaSO<sub>4</sub> halinde

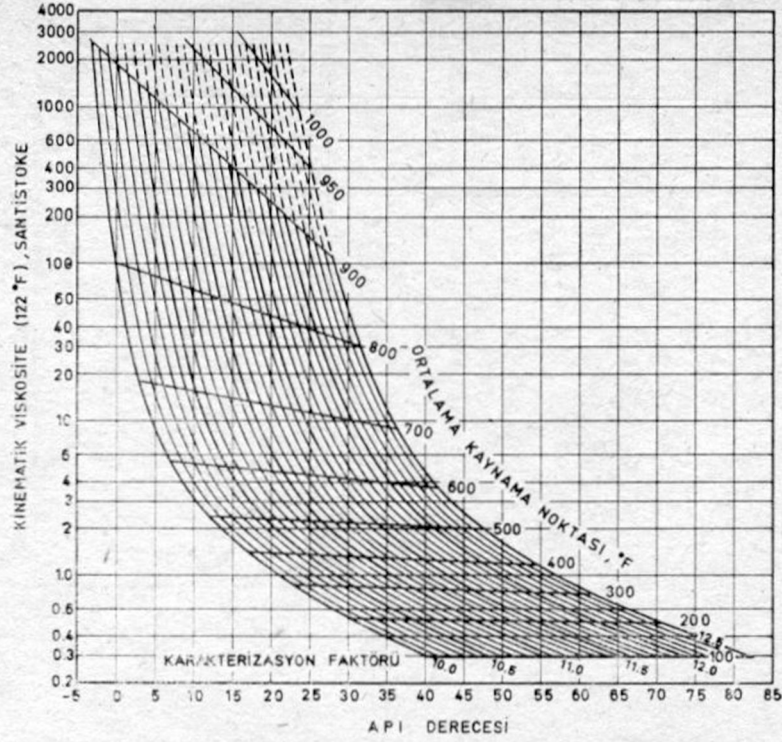
çöktürülüp kantitatif analiz ile % 3.52 olarak tayin edilmiştir.

Yakıtın özgül ağırlığı ve viskozitesi laboratuvarlarımızda ölçülmüş ve şu değerler bulunmuştur.

Özgül Ağırlık (15.5°) = 0.97

Viskozite (sus, 50°C) = 6750 saniye

Bu değerler kullanılarak yakıtın karbon ve net hidrojen yüzdeleri Şekil-2, 3, 4 ve 5'de gösterilen grafiklerden % 85.28 ve % 11.00 olarak bulunmuştur. Yakıtın içindeki su miktarı Ksilen damıtması ile tayin edilmiştir. Bu miktar çok az olduğu için yakıtın geri kalan kısmı kül (% 0.20) olarak kabul edilmiştir.



ŞEKİL - 2

Akım No : 2 Hava

(i) Sıcaklığı : Bir termometre ile 32°C olarak ölçülmüştür.

(ii) Nem miktarı : Yukarıda bahsedilen kuru hazne sıcaklığına (dry bulb temperature) ek olarak, havanın yaş hazne sıcaklığı (wet bulb temperature) bir el çevirmeli psikrometre ile 28.2°C olarak ölçülmüştür. Bu iki sıcaklık kullanılarak havanın nem miktarı psikrometre grafiğinden (1, 2) 0.0215 kg su buharı/kg kuru hava olarak bulunmuştur.

(iii) Bileşimi : Kuru havanın bileşimi % 21 oksijen, % 79 azot olarak kabul edilmiştir.

Akım No : 3, 4, 5 : Yanma Gazları

(i) Bileşimi : Ekonomizer çıkışına açılan bir delikten çekilen gaz numunesi önce içinde standart İyot çözeltisi ve nişasta indikatörü bulunan bir gaz yıkama şişesinden geçirilmiş ve bu şekilde Reich Yöntemi (3) ile yanma gazları içinde bulunan kükürt dioksit miktarı tayin edilmiştir. İyot çözeltisinde kükürt dioksidi tutulan gazlar Orsat cihazından geçirilerek karbondioksit, karbon monoksit, oksijen tayinleri yapılmıştır. Bu analizler sonucu yanma gazlarının kuru baz üzerinden bileşimi şöyledir :

CO<sub>2</sub> : 10.81 %  
O<sub>2</sub> : 7.40 %  
CO : 0.00 %  
SO<sub>2</sub> : 0.14 %  
N<sub>2</sub> : 81.65 %

Bu bileşim 3, 4, ve 5 no.lu akımlar için aynıdır.

(ii) Sıcaklığı : 5 no.lu akımın sıcaklığı ısı santral kontrol tablosundan 191.5°C olarak okunmuştur.

Akım No. 6 : Ekonomizere Giren Besleme Suyu

(i) Akış Hızı : Hat üzerinde bulunan bir göstergeden 5500 kg/saat olarak okunmuştur.

(ii) Sıcaklığı : Hat üzerinde bulunan bir termometreden 148°C olarak okunmuştur.

Akım No. 8 : Fırına Giren Besleme Suyu

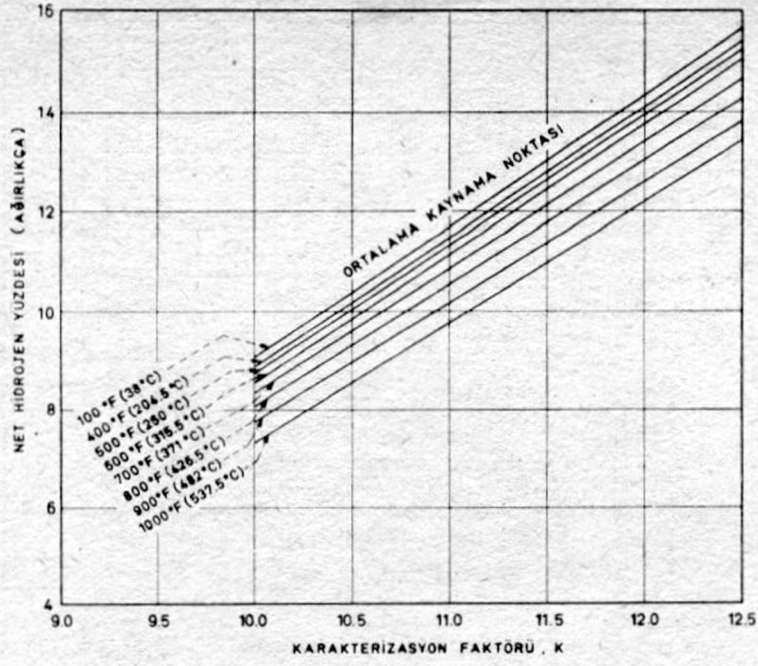
(i) Akış Hızı : 5500 kg/saat olarak varsayılmıştır.

(ii) Basıncı : Kazan basıncı olan 11.95 atü. olarak varsayılmıştır.

(iii) Sıcaklığı : 11.95 atü. kazan basıncına tekabül eden doygunluk sıcaklığı olan 190°C olarak kabul edilmiştir.

Akım No. 9 : Fırından Çıkan Doygun Buhar

5500 kg/saat akış hızında, 11.95 atü. basınç ve



ŞEKİL - 3

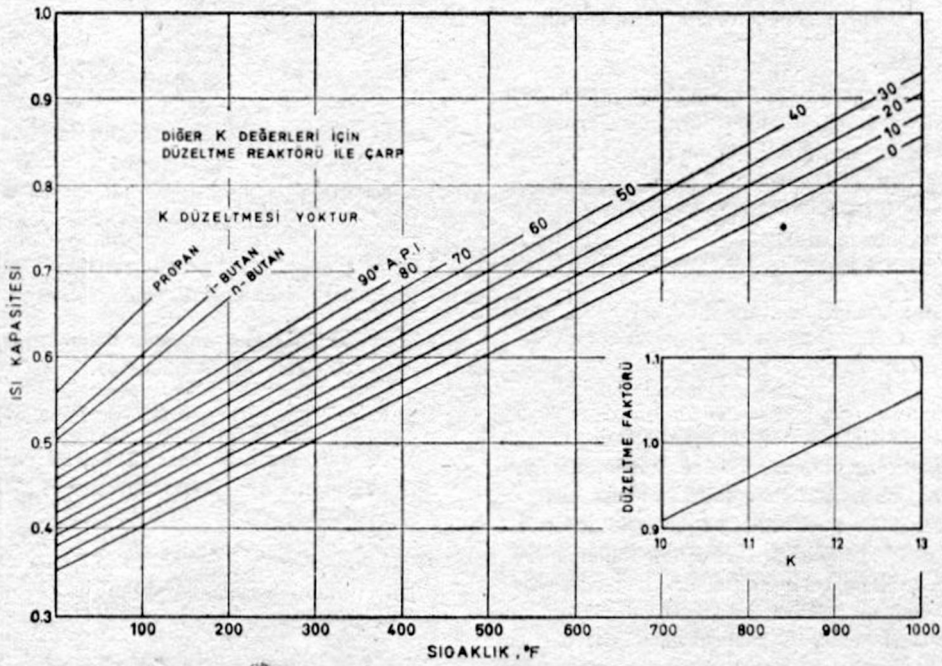
190°C sıcaklıkta doymun buhar olarak kabul edilmiştir.

**Akım No. 12 : Kızgın Buhar**

(i) **Akış Hızı** : Hat üzerinde bulunan bir göstergeden 5300 kg/saat olarak okunmuştur.

(ii) **Sıcaklığı** : Isı santrali kontrol tablosundan 239.5°C olarak okunmuştur.

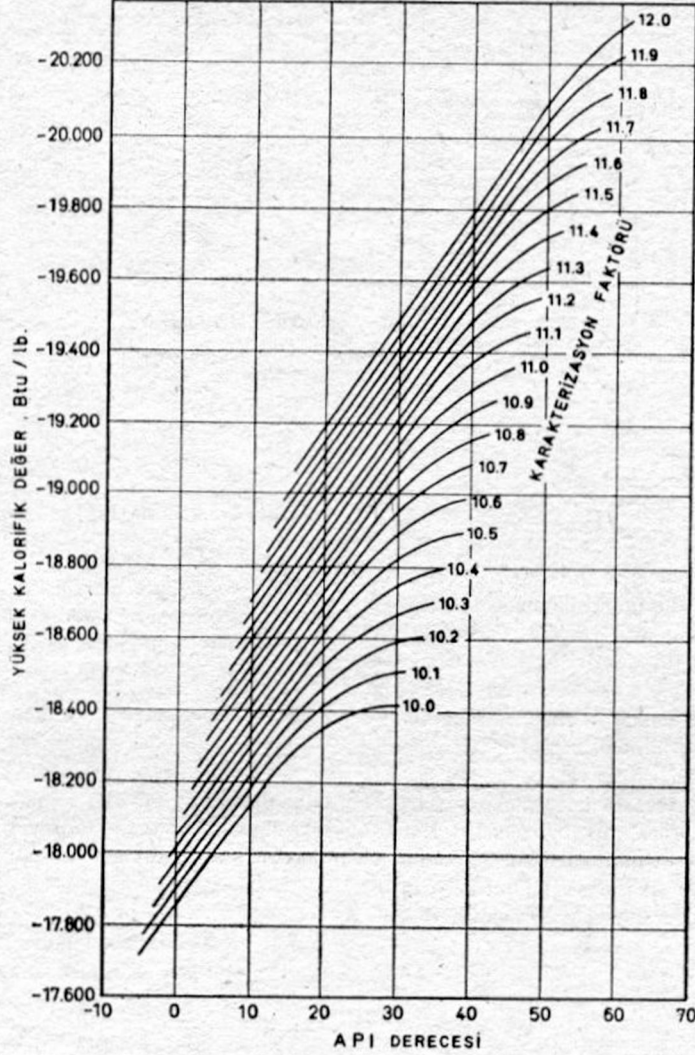
(iii) **Basıncı** : Hat üzerinde bulunan bir göstergeden 11.25 atü olarak okunmuştur.



ŞEKİL - 4

**Akım No. 10 : Kızdırıcıya Giren Doygun Buhar**  
5300 kg/saat akış hızında, 11.95 atü basınçta ve sıcaklıkta doymuş buhar olarak kabul edilmiştir.

Kızdırıcıya giren ve çıkan akımların basınçları arasındaki farkın tamamen kızdırıcıda meydana geldiği varsayılmıştır.



ŞEKİL - 5

**Akım No. 11 : Kazandan Alınan Doygun Buhar**  
200 kg/saat akış hızında (5500 - 5300 = 200), 11.95 atü basınçta ve 190°C sıcaklıkta doymuş buhar olarak kabul edilmiştir.

### III. KÜTLE DENKLİKLERİ

Etrafında kütle ve enerji denklıkları hesapları yapılan sistemin sınırları Şekil-1'de kırık çizgilerle belirtilmiştir. Aynı sistem daha basit bir şekilde Şekil-6 da gösterilmiştir.

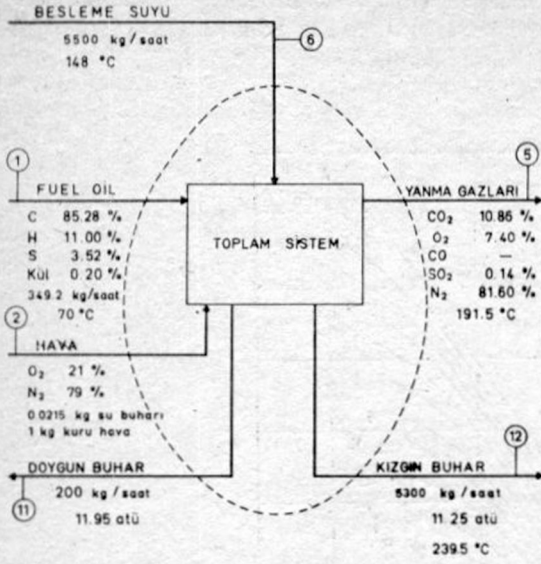
Temel : 100 kg fuel-oil

X = kuru havanın mol sayısı

Y = kuru yanma gazlarının mol sayısı

Z = fuel-oil'in hidrojenin yanması sonucu meydana gelen su buharının mol sayısı

Görüldüğü gibi 100 kg. fuel-oil bazı üzerinden üç tane bilinmeyen vardır. Böyle bir sistemde, karbon hidrojen, oksijen, azot ve kükürt kütle denklıkları olarak beş tane bağımsız doğrusal (linear) denklem yazılabilir. Matematiksel olarak böyle bir doğrusal denklem sisteminin çözümü yoktur. Fakat fiziksel olarak bir çözüm olması gerekmektedir. Bu beş denklemden herhangi üç tanesi kullanılarak üç bilinmeyen çözülür. Geriye kalan iki denklemin elde edilen bu çözümle, eğer kullanılan veriler tüm olarak tutarlı ise, sağlanması gerekir. Dolayısı ile çözümde kullanılmayan denklemlerin sağlama de-



ŞEKİL - 6 Toplam Sistem

recesi yapılmış olan ölçmelerin bir bütün olarak tutarlılığının ölçüsüdür. Bu tip denklemlerin kurulmasında kolaylık sağlayacak bir husus sadece iki akım içinde görünen bileşenleri saptayıp denklikleri bu bileşenler üzerine kurmaktır. Böyle bileşenlere «anahtar - bileşen» adı verilir. Burada incelenen sistemde anahtar bileşenler fuel-oil ve yanma gazlarında görülen karbon, hava ve yanma gazlarında görülen azot ve fuel-oil ile yanma gazları içindeki su buharında görülen net hidrojenidir. Her ne kadar kükürt'de bir anahtar bileşen ise bilinmeyenlerin çözümünü bu kadar az miktarda olan bir bileşene dayandırmak sonuçların hassasiyeti bakımından sakıncalıdır. Buna göre,

#### Karbon Denklığı :

$$\frac{(85.28)}{(12)} = \frac{(10.86)}{(100)} Y \quad (1)$$

$$Y = 65.5 \text{ kg mol.}$$

(Yanmamış olarak kalan katı karbon parçacıkları miktarının ihmal edilebilir olduğu varsayılmıştır.)

#### Azot Denklığı :

$$\frac{(79)}{(100)} X = \frac{(81.60)}{(100)} (65.5) \quad (2)$$

$$X = 67.6 \text{ kg mol.}$$

#### Net Hidrojen Denklığı :

$$\frac{(11.00)}{(Z)} = Z \quad (3)$$

$$Z = 5.50 \text{ kg mol.}$$

Bu şekilde elde edilen çözümde kullanılan ve deneysel olarak ölçülerek bulunmuş verilerin bir bütün olarak tutarlılığını saptamak için oksijen ve kükürt denklikleri kullanılır.

#### Oksijen Denklığı :

$$(0.21) (67.6) = \frac{(10.86 + 7.40 + 0.14)}{(100)} (65.5) \quad (4)$$

$$(5.50)$$

$$+ \frac{(2)}{(2)}$$

$$14.20 = 14.79$$

#### Kükürt Denklığı :

$$\frac{(3.52)}{(32)} = \frac{(0.14)}{(100)} (65.5) \quad (5)$$

$$0.110 = 0.092$$

(Kükürt trioksit halinde bulunan kükürt miktarı ihmal edilmiştir)

Oksijen ve kükürt denkliklerinin sağ ve sol taraflarının birbirine yaklaşıklık dereceleri oldukça tatminkardır ve kullanılan verilerin bir bütün olarak tutarlılığını göstermektedir.

Yanma gazları içinde bulunan su buharı, havanın neminden gelen ve yakıtın net hidrojeninin yanması sonucu meydana gelen su buharı miktarlarının toplamına eşittir. Yakıt içinde bulunan sıvı su miktarı ihmal edilebilir. Böylece, yanma gazları içindeki su buharı miktarı = 5.50 + (67.6) (0.0215) (29) (18)

= 7.81 kg mol olarak bulunur. Buna göre baca gazının «yaş baz» üzerinden analizi

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 &= 9.63 \% \\ \text{SO}_2 &= 0.13 \% \\ \text{O}_2 &= 6.61 \% \\ \text{N}_2 &= 73.00 \% \\ \text{H}_2\text{O} &= 10.63 \% \end{aligned}$$

Yüzde olarak hava fazlası sisteme hava ile giren oksijen mol sayısı eksi yakıtın karbon ve hidrojenin karbon dioksit ve su buharına yanması için gerekli oksijen mol sayısı bölü yakıtın karbon ve hidrojenin karbon dioksit ve su buharına yanması için gerekli mol sayısı olarak bulunur.

$$\left( (67.6) (0.21) - \frac{85.28}{12} + \frac{11.0}{4} \right)$$

$$\text{Hava fazlası} = \frac{\left( (67.6) (0.21) - \frac{85.28}{12} + \frac{11.0}{4} \right)}{\left( \frac{85.28}{12} + \frac{11.0}{4} \right)} \times 100 = 34.8$$

$$\left( \frac{85.28}{12} + \frac{11.0}{4} \right)$$



## 2. Hava

- (i) Hissedilir entalpi = (6.98) (236) + (8.2) (7.93) (32 - 0) = 54.800 kcal  
(ii) Kimyasal entalpi = — = —  
(iii) Saklı entalpi = — = —  
**Toplam = 54.800 kcal**

## 3. Su

- (i) Hissedilir entalpi = (5.500) (1.03) (148-0) = 840.000 kcal  
(ii) Kimyasal entalpi = — = —  
(iii) Saklı entalpi = — = —  
**Toplam = 840.000 kcal**

Sisteme giren toplam entalpi = 4.245.880 kcal

### Çıkan Entalpi

#### 1. Yanma Gazları

- (i) Hissedilir entalpi = (256) (7.345) (191.5 - 0) = 360.000 kcal  
(ii) Kimyasal entalpi = — = —  
(iii) Saklı entalpi = — = —  
**Toplam = 360.000 kcal**

#### 2. Kızgın Buhar

- (i) Toplam (hissedilir + saklı) entalpi = (5300) (695.0) = 3687000 k. cal  
(ii) Kimyasal ısı = — + — = 3.687.000 kcal  
**Toplam = 3.687.000 kcal**

#### 3. Doygun Buhar

- (i) Toplam (hissedilir + saklı) entalpi = (200) (665.0) = — = 133.070 kcal  
(ii) Kimyasal ısı = — = —  
**Toplam = 133.070 kcal**

Sistemden çıkan toplam entalpi = 4.180.070 kcal. Sisteme giren ve çıkan toplam entalpilerin birbirine çok yaklaşık olarak bulunması sistemden ısıma ve ulaşım ile olan ısı kaybının ihmal edilebilir ölçüde olduğunu göstermektedir.

### IV. 2 Fırın Etrafında Entalpi Denkliği

Fırın akım şeması basit olarak Şekil 7'de gösterilmiştir.

#### Giren Entalpi (kcal)

1. Fuel-oil ile giren toplam entalpi = 3.351.1000 kcal  
2. Hava ile giren toplam entalpi = 54.880 kcal  
3. Doygun su ile giren toplam entalpi = (5500) (1) (191,8 - 0) = 1.050.000 kcal  
**Toplam = 4.455.800 kcal**

#### Çıkan Entalpi (k. cal)

1. Doygun buhar ile çıkan toplam ısı = (5500) (665) = 3.660.000 kcal

2. Yanma gazları ile çıkan toplam ısı =  $H_{YG}(T_3)$   
Toplam = 3.660.000 +  $H_{YG}(T_3)$

$H_{YG}(T_3) = 4.455.880 - 3.660.000 = 795.880$  kcal  
Yanma gazları ile fırından çıkan toplam entalpi sadece hissedilir entalpidir. Fakat gazların sabit basınçta ısı kapasiteleri gazların çıkış sıcaklığının fonksiyonu olduğu için  $T_3$  ancak grafiksel olarak çözülebilir. Bu şekilde bir çözüm sonucu  $T_3$  400°C olarak bulunmuştur.

### IV. Kızdırıcı Etrafında Enerji Denkliği

Kızdırıcı akım şeması basit olarak Şekil 8'de gösterilmiştir.

#### Giren Entalpi (kcal)

1. Yanma gazları ile giren toplam entalpi = 795.880 kcal  
2. Doygun buhar ile giren toplam entalpi = (5300) (665) = 3.520.000  
**Toplam = 4.322.230 kcal**

#### Çıkan Entalpi (kcal)

1. Kızgın buhar ile çıkan toplam entalpi = (5300) (696) = 3.687.517 kcal

2. Yanma gazları ile çıkan hissedilir entalpi =  $H_{YG}(T_4)$

$H_{YG}(T_4) = 4.322.230 - 3.687.517 = 634.713$  kcal  
Buradan  $T_4$  335°C olarak bulunur.

### IV. 4 Ekonomizer Etrafında Enerji Denkliği

Ekonomizer akım şeması basit olarak Şekil-9'da gösterilmiştir.

#### Giren Entalpi (kcal)

1. Yanma gazları ile giren hissedilir entalpi = 634.713  
2. Su ile giren toplam entalpi = 840.000  
Toplam = 1.474.713

#### Çıkan Entalpi (kcal)

1. Yanma gazları ile çıkan hissedilir entalpi = 360.000  
2. Su ile çıkan toplam entalpi =  $H_s(T_7)$   
 $H_s(T_7) = 1.474.713 - 360.000 = 1.114.713$  kcal  
Buradan  $T_7$  198°C olarak bulunur. Bu değer 11.95 atü'deki doymunluk sıcaklığı olan 190°C'a yaklaşık olması enerji denklik hesaplarında kullanılan

ölçülmüş değerlerin ve yapılan varsayımların tutarlı olduğunu göstermektedir. Aradaki küçük fark kullanılan değerlerdeki hatalardan gelmektedir.

## V. SONUÇ

Bir ısı santralında amaç kullanılan yakıtı tam olarak yakmak (yakıtın karbonunun karbon dioksit, net hidrojenin de su buharına yanması), ve yanma sonucu açığa çıkan kimyasal entalpinin mümkün olduğu kadar fazlasını alevden su - buhar tüpleri ile kaplı olan yanma odası yüzeylerine aktarmaktır. Salt yakıtı tam yakma açısından hava fazlasının yüksek olması uygundur. Buna karşılık sisteme ne kadar çok hava verilirse o kadar fazla miktarda azot girer. Azot yanma tepkimeleri açısından hiç bir değer taşımadığı gibi, açığa çıkan kimyasal entalpinin önemli bir kısmını hissedilir ısı halinde alarak, alev sıcaklığını düşürür. Yanma odalarında alevden yüzeylere olan ısı aktarımı ana olarak ışıma ile olduğu için, alev sıcaklığının düşmesi ısı aktarım hızını önemli ölçüde azaltır ve yakıtın kimyasal entalpisinin önemli bir kısmı yanma gazları ile atmosfere kaybedilir. Bu açılardan hava fazlası, tam yanmayı sağlamak şartı ile, mümkün olduğu kadar düşük bir düzeyde tutulur. Normal çalışan bir ısı santralında hava fazlası hiç bir zaman % 20'yi geçmez.

İncelenen ısı santralında hava fazlası % 34.6 olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi bu rakkam çok yüksektir. Nitekim, hava fazlasının bu kadar yüksek olması, fuel-oil'in net kalorifik değeri olarak sisteme giren entalpinin % 10.8'inin yanma gazlarının hissedilir entalpi olarak atmosfere kaydedilmesine yol açmaktadır. Dolayısı ile yakıtın net kalorifik değeri üzerinden sistemin ısı verimi % 89.2'dir. Bu kayıp, cari fuel-oil fiyatları üzerinden 170 TL civarında bir maddi zarara tekabül etmektedir.

Bu yazıda nisbeten küçük çapta bir ısı santralında yapılmış olan işletme testi ve bu test'te yapılmış olan ölçmeleri kullanarak yapılan kütle ve enerji denklik hesapları ana hatları ile açıklanmıştır. Bu ısı santralında kullanılan hava fazlasının çok yüksek olduğu görülmüş, ve hava fazlasının, yakıtın tam yanmasını sağlamak şartı ile, mümkün olduğu ka-

dar düşük bir yüzeyde utulması ile önemli ölçüde maddi kazanç sağlanabileceği sonucuna varılmıştır.

## SİMGELER

|              |   |
|--------------|---|
| $C_p$        | Sabit basınçta ısı kapasitesi (kcal/kg mol).  |
| $\Delta E_k$ | Sistem giriş ve çıkışı arasındaki kinetik enerji değişimi (kcal).                   |
| $\Delta E_p$ | Sistem giriş ve çıkışı arasındaki potansiyel enerji değişimi (kcal).                |
| $H_s (T)$    | Sıvı suyun parantez içinde gösterilen sıcaklıktaki toplam entalpi (kcal).           |
| $H_{YG} (T)$ | Yanma gazlarının parantez içinde gösterilen sıcaklıktaki hissedilir entalpi (kcal.) |
| $Q$          | Dışarıdan sisteme veya sistemden dışarı aktarılan ısı (kcal).                       |
| $T$          | Sıcaklık ( $^{\circ}C$ veya $^{\circ}K$ ).  |
| $W$          | Sistem üzerine veya sistem tarafından yapılan iş (kcal).                            |

## KAYNAKLAR

- (1) Himmelblau, D.H., «Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering», 3. Baskı, Prentice - Hall, New Jersey (1974).
- (2) Lewis, W.K., Radach, A.H., and Lewis, H.C., «Industrial Stoichiometry», 2. Baskı, McGraw - Hill, New York (1954).
- (3) Scott, W.W., and Furman, N.H., «Standard Methods of Chemical Analysis», 5. Baskı, Cilt 2, D. Van Nostrand,
- (4) Keenan, J.H., and Keyes, F.G., «Thermodynamic Properties of Steam», John Wiley, New York (1936).
- (5) Whitwell and Tonner, «Conservation of Mass and Energy» McGraw - Hill, New York (1969).

# ODAMIZDAN HABERLER

## ● ODAMIZDA 17 İHTİSAS KOMİSYONU KURULDU.

XXI. Dönem Yönetim Kurulu yeni çalışma döneminde 17 özel ihtisas komisyonu kurarak bu komisyonlarda 87 meslektaşımızı görevlendirdi. Kurulan komisyonlar şunlardır :

1) Yayın Komisyonu 2) Kalite Belgesi Komisyonu 3) Çevre Sorunları Komisyonu 4) Eğitim Komisyonu 5) Ortak Pazar Komisyonu 6) Petrol Enerji Komisyonu 7) İlaç Komisyonu 8) Ağır Sanayi Komisyonu 9) Gübre Sanayi Komisyonu 10) Silah Sanayii Komisyonu 11) Gıda Sanayii Komisyonu 12) Teknik Elemanların Çalışma Sorunları Komisyonu 13) Dil Komisyonu 14) Kimya Sanayii Sorunları Komisyonu 15) Sanayi Kongresi 75 Komisyonu 16) Sanayii Sergisi 75 Komisyonu 17) Bor - Boraks Komisyonu.

Kurulan komisyonlar görev bölümü yaparak çalışmaya başlamışlardır. Komisyon çalışmalarının sonuçları gerek «Birlik Haberleri»nde gerekse dergimizde yayınlanmaya başlamıştır. Bazı komisyonlar işe çalışmalarının sonuçlarını 17 - 21 Kasım 1975 de «SANAYİ KONGRESİ»nde tebliğ olarak sunacaklardır.

## ● KİMYA MÜHENDİSLİĞİNDE 25. HİZMET YILI ŞEREF BELGESİ.

Kimya Mühendisliği mesleğinde 25. hizmet yılını dolduran meslektaşlarımıza 21 Haziran 1975 günü odamız salonunda düzenlenecek bir törenle «Şeref Belgeleri» verilecek. 25 yılını dolduran tüm üyeleri-

mize davetiyeleri gönderilmiştir. Toplantıya katılmayacak sayın üyelerimizin belgeleri adreslerine gönderilecektir.

## ● SANAYİ KONGRESİ — SERGİSİ/75.

Odamız 2 yılda bir düzenlediği sergi ve kongreyi bu sene Kasım ayında 7. kez düzenliyor. «SANAYİ KONGRESİ 75» adı ile yapılacak kongre 17 - 21 Kasım 1975 günlerinde, «SANAYİ SERGİSİ 75» adı ile açılacak sergi de 17 - 30 Kasım 1975 günlerinde açık olacak.

## ● 2. TEKNİK ELEMAN KURULTAYI

32 meslek kuruluşu tarafından düzenlenen II. Teknik Eleman Kurultayı 7 - 8 Haziran 1975 günlerinde Ankara'da Selim Sırrı Tarcan Kapalı Spor salonunda yapılacak. Gündemindeki tek maddesi SENDİKA-LAŞMAK olan kurultayda odamız 31 delege ile temsil edilecek.

## ● ULUSAL SAVAŞ SANAYİİ KONGRESİ.

Odamız, Makina Mühendisleri Odası, ve Tüm İktisatçılar Birliği tarafından düzenlenen «ULUSAL SAVAŞ SANAYİİ KONGRESİ» 22 Haziran 1975 günü, Makine Mühendisleri Odası Konferans salonunda yapılacak. Kongrede Odamız adına Kimya Y. Mühendisi sayın Fehmi SÖNMEZ tarafından da bir tebliğ verilecek.

Kongre gerek dinleyicilerin gerekse katılacak uzman tartışmacıların tartışmasına açık olacak.