

Korozyonda İnhibisyon Mekanizması ve İnhibitörler

Dr. İnci ÖDÜN

A.Ü Eczacılık Fakültesi
Analitik Kimya Kürsüsü

GİRİŞ

Metalik korozyon bugün endüstrinin en büyük sorunlarından biridir. Bu yüzden inhibitörlerin önemi büyüktür.

Korozyonu yavaşlatan maddelere inhibitör bu işleme de inhibisyon denir. İnhibitörler anodik ve katodik olmak üzere ikiye ayrılır. Anodik inhibitörler anodik reaksiyonu, katodik inhibitörler katodik reaksiyonu yavaşlatırlar. Bu tanımda dikkat edilecek nokta anyonları anodik, katyonları da mutlak olarak katodik inhibitör diye nitelendirmemektir. Çünkü inhibitör olarak etkili olabilecek maddelerin anyon veya katyon olmasını metalin, anot veya katot rolü oynaması değil, yükü belirler. İnhibitörler bir de organik ve inorganik olmak üzere sınıflandırılabilirler.

İnhibisyon Mekanizması :

Korozyon olayları genel olarak elektrokimyasaldır. Metalin yüzeyinde yerel anot ve katotlar meydana gelir. Bunlar metal ve çözelti aracılığı ile birbirleriyle ilettilidir. Böylece elektriksel devre tamamlanır. Korozyon olaylarında korozyona uğratanla uğrayan arasında bir iyon molekül veya atom geçişi vardır. Ayrıca metalden reaktifte doğru da bir yük geçişi vardır. Bunların ışığında şu koşullarda inhibisyon beklenebilir :

- 1 — Metal yüzeyinde adsorblanmış moleküllerden veya az çözünen tuzlardan meydana gelmiş bir madde barajı olması.
- 2 — Metal yüzeyinin elektronik iletken olmayan bir filmle örtülmesi ve böylece anodik alanlarla katodik alanlar arasındaki akımın önlenmesi.
- 3 — Metal yüzeyinin soylaşarak reaksiyona daha az yatkın bir hale gelmesi.

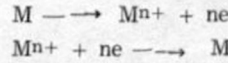
Gerçekte şu sıklar arasında kesin bir sınır yoktur ve bir inhibisyon olayında bunlardan biri veya bir kaç rol oynayabilir. İnhibisyon yukarıki mekanizmalar arasında ne gibi ilişkiler olabileceğini daha iyi anlayabilmek için karma potansiyel korozyon kuramına kısaca bir göz atmak gerekir.

Karma Potansiyel Korozyon Kuramı :

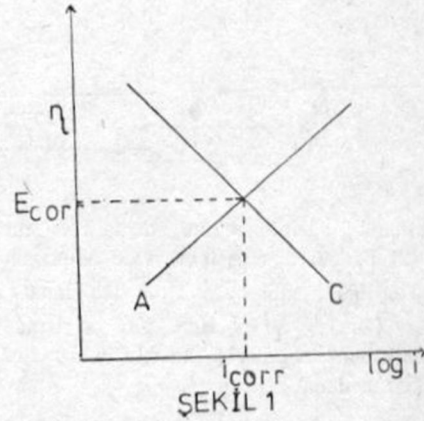
Kendi iyonlarını taşıyan bir çözeltiliye batırılmış bir metal E_m reversibl (tersinir) potansiyeli gösterir. Bu potansiyelin değeri Nernst denklemine

$$E_m = E_m^\circ + \frac{RT}{nF} \log a_{M^{n+}} \text{ göre}$$

iyonların aktifliğini ve sıcaklığına bağlıdır. Bu dengede,



reaksiyonları söz konusudur ve bunların hızı birbirine eşittir. Fakat buna, uygun bir yarı hücre bir köprü yardımıyla bağlanıp metalin çözeltiliye geçmesini hızlandıracak yönde bir gerilim uygulanırsa tersinir (reversibl) potansiyelden η aşırı gerilim kadar bir sapma gözlenir. η ile i akım yoğunluğu arasında Tafel'in amprik formülünde gösterildiği gibi bir bağlantı vardır. $\eta = a + b \log i$ (a ve b sabit). η 'lara karşı $\log i$ 'ler grafiğe alınırsa şekil (1) de gösterilen doğrular elde edilir.



A anodik olayı, (burada metalin çözünmesini), C katodik olayı göstermektedir. Burada anot ve katod potansiyellerinin eşit olduğu potansiyele korozyon potansiyeli denir. i_{corr} da korozyon hızını göstermektedir. Korozyon potansiyelinde anodik ve

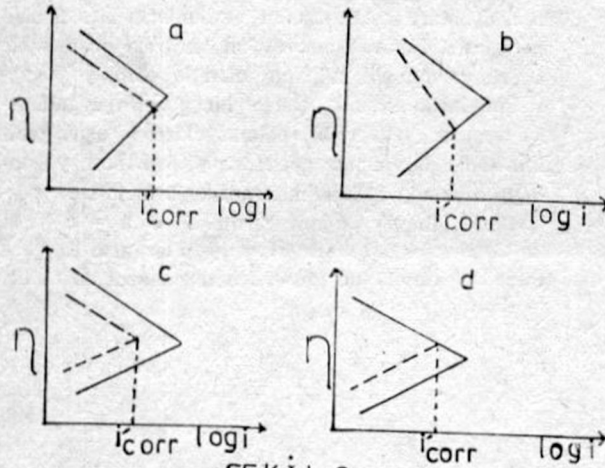
katodik olaylar aynı hızla yürür. Örneğin burada katodik olay $H^+ + e \rightarrow 1/2 H_2$ ise $i_{corr} =$

$i_M = i_H$ olur. Bundan yararlanarak inhibisyonun nasıl olabileceğini kestirmeğe çalışalım.

Şekil (2) deki A ve C yine anodik ve katodik polarizasyon eğrileridir. (a) C eğrisini kendine paralel olarak kaydırıp C' konumuna getiren maddeler i_{corr} u i' durumuna getirir yani küçültürler. Bu etkiyi O, S, N, P gibi maddeler taşıyan organik bileşikler meydana getirir. Katod yüzeyinde bu bileşikler adsorblanarak katodik alanı küçültürler. Buradaki $n = a + b \log i$ denkleminde de anlaşılacağı gibi sadece a terimi üzerindedir. Tafel denklemindeki a ve b sabitleri yerine koyularak

$$\eta = \frac{2,303 RT}{(1-\alpha) \lambda F} \log i_0 - \frac{2,303 RT}{(1-\alpha) \lambda F} \log (i_c)$$

elde edilir. Yukarıki denklemden de anlaşılacağı gibi burada R, T (Mutlak sıcaklık), α (Transfer katsayısı), λ alınan elektron sayısı sabit olduğundan veya değişmediğinden, i_0 yük değişimi akım yoğunluğu değişmiştir.



ŞEKİL 2

(b) katodik eğrinin eğimi değiştiren maddeler şekil (2) b deki c' eğrisinin elde edilmesine yol açar. Görüldüğü gibi $i'_{corr} < i_{corr}$ dan daha küçüktür. As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} gibi ayrışma gerilimi büyük olan metallerin katotta indirgenmesinden bu etki meydana gelir.

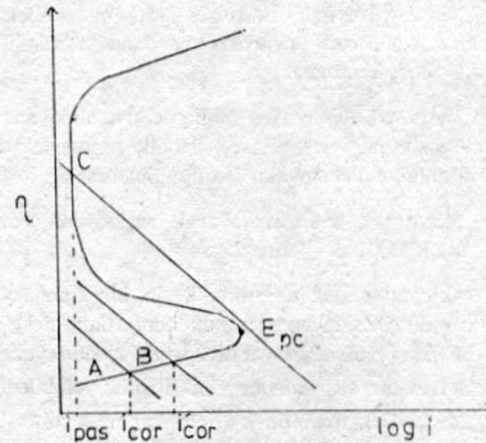
(c) Hem anodik hem de katodik eğriyi kendilerine paralel olarak kaydıran maddeler. Bunlar hem anotta hem de katotta adsorblanabilen maddelerdir. Bu tip inhibitörler genellikle az çözünen ve yüksek molekül ağırlığına sahip koloidal organik bileşiklerdir. Çoğunlukla yumurta akı, jelatin, dekstrin, agar agar gibi doğal kaynaklıdır.

(d) Anodik polarizasyon eğrisini daha soy potansiyellere kaydıran maddeler şekil (2) de görüldüğü gibi i_{corr} u da daha küçük bir i'_{corr} değerine getirirler. Bu durum pasifleşmeden farklıdır ve azot içeren maddelerin adsorbsiyonundan dolayı meydana geldiği kabul edilmiştir. Önceleri asit çözeltilerindeki aminlerin de inhibitör olduğu sanılmaktaydı çünkü bunlar protonlanmış (katyonik) halde bulunurlar. Bu yüzden katotta adsorblanmaları gerektiği öne sürülmüştür. Bugün bilinmektedir ki adsorbsiyon elektrodun fonksiyonunun anodik veya katodik olması ile değil elektrodun yükü ile ilgilidir. Ayrıca korrozyon olaylarında genellikle anot ve katot potansiyelleri şekil (1) den de görüldüğü gibi eşittir. Bu yüzden spesifik adsorbsiyon beklenen kuraldır. Bundan başka çözünen adsorbsiyon inhibitörlerinin başlıca fonksiyonlarından biri kemisorbsiyondur.

İnorganik ve Pasifleştirici İnhibitörler :

Bugüne değin çalışılmış inhibitörlerin çoğu organikdir. İnorganik inhibitörlere genel olarak pasifleştirici inhibitörler gözü ile bakılmaktadır. Bunlar XO_n genel formülü ile gösterirler. n 0 - 3 arasında bir sayıdır. Sadece nitrit bu formüle uymaz.

OsO_4 , CrO_4 , MnO_4 , PO_4 , TcO_4 bu tipe girerler. Fosfat yalnız iyi havalandırılmış sistemlerde inhibitör rolü oynar. Bu tip inhibitörlerin işlevini anlamak için demirin 1 N H_2SO_4 içindeki polarizasyon özelliklerini inceleyelim. Şekil (3) de görüldüğü gibi bir potansiyostat yardımı ile demire gittikçe artan anodik gerilimler uygulanırsa önce çözünme artar belli bir potansiyelden sonra (Kritik pasifleşme potansiyeli) daha soy potansiyeller uygulandığında çözünme hızı azalır ve demir pasifleşir.



ŞEKİL 3

İnce deliksiz ve elektronik olarak iletken bir film, pasif yüzeyi meydana getirir. Karma potansiyel kuramını adsorbsiyon inhibitörlerinin etki şekline uygularsak Şekil (3) deki A, B, C noktaları ile gösterilen durumlar elde edilir. A noktası hidrojenin redüksiyon eğrisi ile demirin oksidasyon eğrisinin kesim noktasıdır. Yani korrozyon potansiyelidir. Bu değer kritik pasifleşme potansiyelinin daha altına düştüğü için henüz çözünme bölgesindedir ve i_{corr} a karşı gelen bir hızla demir korrozyona uğrar. Eğer belli bir konsantrasyonda OsO_4^{2-} ilave edilirse B karma potansiyeli elde edilir. Bu da henüz demirin çözünme bölgesindedir. Şimdi çözünme hızı i_{corr} a karşı gelir ve OsO_4^{2-} ilave edilmeden önceki korrozyon hızına göre daha da büyüktür. Bu OsO_4^{2-} ün yetersiz miktarda ilave edilmesi demek olur. Yetersiz miktarda inhibitör ilavesi çok tehlikelidir. Çünkü potansiyeli pasifleşmeye yetecek kadar soy değerlere kaydıramadığından korrozyon hızını inhibitörsüz haldekenden daha çok büyümüştür. Kritik bir konsantrasyonun üzerinde OsO_4^{2-} ilave edilirse C noktasına erişilir. Bu noktada küçük bir i_{corr} pasifleşme akımı vardır. Yani demir pasifleşmiştir. Artık korrozyon görülmez. Demekki OsO_4^{2-} ün katodik redüksiyonuna karşı gelen B ve C eğrileri OsO_4^{2-} ün konsantrasyonuna göre, potansiyel eksenini boyunca yer değiştirmektedirler.

OsO_4^{2-} demir yüzeyini oksijen olmadan pasifleştiren tek inhibitördür. Diğerleri pasifleşmeden önce oksijene gerek gösterir. Ayrıca çok zayıf oksitleyicilerin bazıları yüksek pH a gerek gösterir. (Benzoat, ftalat). Oksijene bağlılık karma potansiyel kuramı ile açıklanamaz. Bunun için film sıyırma deneylerine dayanan kuramlar geliştirilmiştir. Buna göre inhibisyonunda bir oksit filminin meydana geldiği, filmin ilerlemesinin ve bozukluklarının onarılmasının inhibitörün oksitleyici ve tamponlayıcı etkisinden ileri geldiği öne sürülmektedir.

Koruyucu Tabakanın Doğası :

Katodik inhibitörler kullanılması halinde meydana gelen koruyucu tabaka gözle görülebilir ve kazınip tannabilir. Anodik inhibitörlerin meydana getirdiği tabaka ise metale yapışık gözle görülmeyen ince filmler halindedir. Film sıyırma deneylerinin pek çoğu demir ile yapılmıştır. $Na_3 PO_4$ çözeltilisine batırılmış bir demir örneği üzerindeki film alkali iyot yöntemi ile çözülüp elektron difraksiyonu ile incelendiğinde bunun kübik bir demir oksit olduğu görülmüştür. (ya $8 - Fe_2 O_3$ veya $Fe_3 O_4$). Eğer Fe örnek $Na_2 HPO_4$ çözeltilisine batırılırsa koruyucu tabakanın baş ögesi yine demir oksit olmakla beraber $FePO_4 \cdot 2H_2O$ ya da rastlanmaktadır $Na_2 CO_3$ ve $Na_3 BO_3$ çözeltileri kullanıldığında bu kez de kübik demir oksitin koruyucu tabakayı oluşturduğu gözlenmiştir. Eğer inhibitör olarak $Na_3 PO_4$ kullanılacaksa oksijenin bulunması gereklidir. Sıvının havası alınca hidrojen

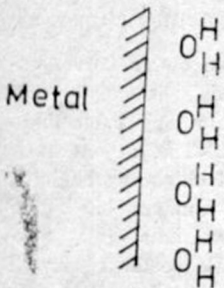
çıkışı ile birlikte gözle görülür bir korrozyon olur. NaOH ile oksijen beraberliğinde yine kübik oksit meydana gelir. İnhibisyonun olması için gerekli oksijen konsantrasyonu OH⁻ konsantrasyonuna bağlıdır. Belli bir pH da oksijen konsantrasyonu arttıkça bir maksimuma kadar korrozyon artar sonra azalır. pH yüksek olduğu zaman maksimum daha düşük bir oksijen konsantrasyonundadır. Kromat halinde de film başlıca $8 Fe_2 O_3$ olmakla beraber oksijene bağlı olarak değişen miktarda $Cr_2 O_3$ de içerir.

Oksijen Beraberliğinde İnhibisyon Mekanizması :

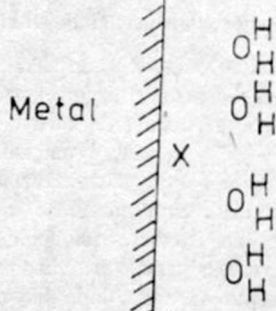
Oksijen içeren suda döndürülen demir korrozyondan korunur. Durgun koşullarda gözle görüldüğü gibi gözle görülmeyen koruyucu film büyük olasılıkla $8 - Fe_2 O_3$ veya magnetittir. Örneğin davranışı başlıca en duyarlı noktasındaki olaylara bağlıdır. Duyarlı nokta atomların doğal olmayan bir biçimde birbirinden uzak olduğu noktadır. Bu noktaya oksijenin varış hızı metal iyonların sıvıya geçme hızından daha büyük ise yani gevşek dokulu yerde oksit oluşabilirse korrozyon büyük bir olasılıkla önlenir. Eğer oksijenin hızı atomların katyon olarak çözeltiliye geçmesini önleyemeyecek kadar yavaşsa oksijenin çevredeki alana uygulanması korrozyonu artırıcı etki yapacaktır. Çünkü katodik reaksiyonda redüklenerek yani elektron harcayacak ve anodik noktada metal iyonlarının meydana gelmesini hızlandıracaktır. Böylece oksijen çok duyarlı olmayan noktaların bulunduğu alanlarda inhibitif rol oynarken duyarlı alanlar varsa çözünmeyi hızlandırır. NaCl içeren suya bir demir çubuk batırılırsa Cl⁻ anyonları çözünebilir bir ürüne neden olduklarından korrozyonu artırırlar. Aynı zamanda NaCl bulunması iletkenliği de arttıracığından akımın daha uzağa taşınmasına olanak verir. Böylece duyarlı noktadan uzaktaki bölgelere erişen oksijen de katodik reaksiyonda rol alıp duyarlı noktadaki olayı artırır. NaCl yerine, $Na_2 HPO_4$ kullanılırsa durgun koşullar altında bile inhibisyon daha kolay olur. Çünkü olası anodik ürün $FePO_4$ kübik oksit filmindeki bozuklukları hızla onaracaktır. Meydana gelen film başlıca kübik oksit olmakla beraber hidratize demir fosfat da içerir. ($FePO_4 \cdot 2H_2O$). Bu demir fosfat, fosfat ilave edilmiş halde korrozyonun başladığı noktalarda meydana gelmiştir. $FePO_4$ ün hidratize oluşu, Fe^{3+} den çok Fe^{2+} halinde bulunması bunun filmin içindeki boşlukların dışında meydana gelmiş olduğunu gösterir. $Na_2 HPO_4$ ve $Na_3 PO_4$ içerisinde daldırılmış demir üzerinde meydana gelen filmlerde fosfat tayini yapıldığında $Na_2 HPO_4$ e daldırılmış olanda daha fazla bulunmuştur. Filmdeki fosfat $FePO_4$ şeklindedir. Fosfatın çok miktarda bulunması oksitten daha kalın bir çökelek meydana

getirmiş olduğunu gösterir. Fakat fosfat filmi oksit filminden daha az koruyucudur.

Inhibisyon meydana getiren oksijen konsantrasyonu OH^- konsantrasyonuna bağlıdır. Belli bir pH da oksijen konsantrasyonu değiştirilerek deneyler yapılmış ve oksijen konsantrasyonu arttıkça bir maksimuma kadar korrozyon hızı artmış sonra azalmıştır. pH yüksek olduğu zaman maksimuma kadar korrozyon hızı artmış sonra azalmıştır. pH yüksek olduğu zaman maksimum daha küçük oksijen konsantrasyonunda görülmektedir.



ŞEKİL 4



ŞEKİL 5

Inhibisyonda Anyonun Etkisi :

Koruyucu film geniş ölçüde oksit filminden dan birinin olmasını kolaylaştıran bir etki taşır. Geleşmiş beraber anyon inhibisyon ve korrozyonel olarak klorürler yanında inhibisyonun meydana gelmesi zor, metal ile az çözünen bileşikler veren anyonlar yanında ise kolaydır. Bununla beraber bu da kesin bir kural değildir. Örneğin H_2SO_4 içerisinde batırılmış bir aluminium çubuk $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in çok kolay çözünmesine karşın pasifleşir. Seyreltik bir tuz çözeltisine batırılmış bir metal çubuk düşünelim. Ortamda bol miktarda su molekülleri bulunmaktadır. Bunlar bütünü ile nötral moleküller olduklarından akım geçerken bile anodik ve katodik alanlar arasında düzensiz bir şekilde hareket etmektedirler. Bu hareket sırasında molekül anodik alana girecek olursa bir dipol olduğundan potansiyel gradienti tarafından yönlendirilip yakalanacaktır. (Oksijen uçları metale yakın hidrojen uçları uzak olacak biçimde). Böylece su molekülleri anot yakınında kusurlu bir sıra meydana getirilirler. Bu su sırası seyreltik çözeltilerde hemen hemen tamdır. Dikkate değer konsantrasyonda anyon varsa bunlar anodik alana doğru yönlendirilir. Çünkü bütün olarak negatif yüklüdür ve bunlar net yük taşımayan su molekülleri ile yerlerini değiştirmek isterler. Eğer anyon tek fazla elektronu olan basit bir atom ise böyle yer değiştirme olasılığı daha fazladır. Fakat daha karmaşıkça olan OH^- , SO_4^{2-} gibi anyonlarda da bu görülebilir. Eğer anyon X ile gösterilirse şimdi şe-

ma şöyle olur. Metal yüzeyine erişen anyon artık hareket edemez ve akım geçişi yüzeyden uzaklaşan katyonlarla olur.

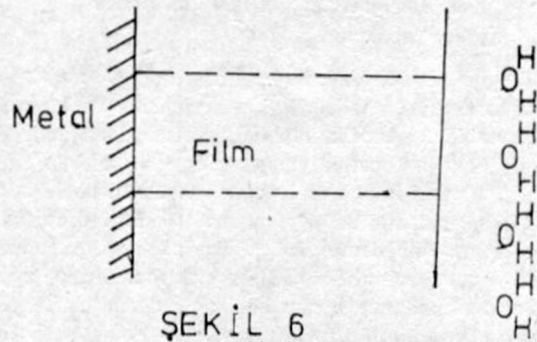
Fakat burada da iki olasılık vardır.

1 — Metal çözeltiliye hidratize katyonlar olarak geçebilir. (çözünabilen bir tuz etkisi yaparak).

Bu işlem bir kez başlayınca sürer ve böylece metal korrozyona uğrar.

2 — Katyonlar oksijen iyonları arasındaki bölgeye kadar gelip oradaki protonları yerlerinden çıkararak aynı elektriksel geçişi meydana getirebilirler ve bunun sonunda metal üzerinde bir oksit veya hidroksit bırakırlar. Tam bir oksit veya hidroksit tabakası kurulunca bunlara daha fazla moleküller de katılacak ve ikinci bir oksit veya hidroksit tabakası oluşacaktır.

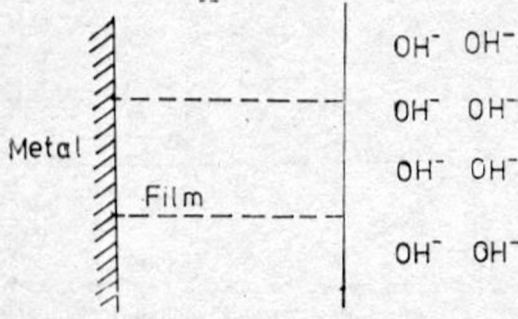
Sıvı içerisinde itilen katyon M^{+2} olsun. Bu katyon su molekülleri arasında kalırsa burada iki protonun çıkmasına neden olacaktır. Eğer her iki protonda aynı su molekülünden çıkıyorsa oksit filmi, değişik moleküllerden çıkıyorsa hidroksit filmi meydana gelir. Bu işlem film başka katyonların çıkmasını önleyecek kadar kalın ve sağlam oluncaya kadar sürer. Filmin yapısının kusurlu olduğu herhangi bir yerde büyüme durmadan önce büyük bir kalınlığa erişecektir. İnhibitif bir çözeltiliye batırılmış örnek üzerindeki renkli noktalar ve halkalar filmin zayıf olduğu yerleri gösterir. Bu durum demir ve alüminyumda çok görülür. Çok az klorür içeren suya yetersiz miktarda NO_2^- katıldığında böyle halkalar görülmüş, Coneh tarafından X ışınları ile bunların analizi yapıldığında bunun Fe_2O_3 olduğu bulunmuştur. Başka inhibitörlerle de aynı oksidin meydana geldiği sanılmaktadır.



ŞEKİL 6

Filmden geçen katyonlar bu kez filme bitişik olan su molekülleri arasında tutulurlar ve böylece filmin kalınlaşmasını sağlarlar. Bu durumu şöylece şematize edebiliriz. Eğer çözeltiliye bazik ise eksi yüklü OH^- iyonlarının meydana getirdiği sıra su moleküllerininkine göre daha düzenlidir. Metalin bi-

tişindeki OH⁻ iyonlarından H⁺ ın uzaklaşması ile geriye oksijen kalır. Aralarına Me⁺³ girince bir oksit filmi meydana gelir. Yukardaki gibi film kalınlaşır. Bazik çözeltilerde yalnız oksit filmi meydana gelir.



SEKİL 7

Oksit filminin hidroksit filmine göre daha iyi koruyucu olduğu bilinmektedir. Bazik ortamın inhibisyonu kolaylaştırma nedeni bu olabilir. Ayrıca bazik çözeltilerde filmin çözünürlüğünün azalması da ikinci bir etken olabilir. Bundan başka OH⁻ elektrostatik kuvvetlerle metale tutunduğundan metalle kompleks oluşturabilen anyonlar tarafından yerinden zor çıkarılır.

Oksijen İçeren İnhibitörler :

Oksijen içeren tuzlarla bazı yeni olasılıklar doğar. Burada yalnız kararlı anyonlar değil, bazı koşullarda katyonik gruplar da vardır. Örneğin nitrik asit seyreltik ve orta konsantrasyonda çözeltilerde H⁺ ve NO₃⁻ iyonlarına ayrılır ve kuvvetli asitlerin bütün özelliklerini gösterir. Yüksek konsantrasyonlarda bazen Na₂OH şeklinde bir baz gibi davranır. NO₃⁻ katyonik grubu gerçekten vardır. Özellikle ortamda H₂SO₄ varsa). Benzer katyonik gruplar kükürt ve krom içeren bileşiklerde de vardır ve SO₄²⁻, CrO₂⁻ şeklindedir. Ortamda klorür bulunuyorsa, SO₂, Cl₂, CrO₂, Cl₂ sülfürlü klorür, kromil klorür meydana gelir. Bunlar su yokken dikkate değer derecede karardır. Örneğin CrO₂, Cl₂ ün kromik asit ve HCl vermek üzere su ile birleşmesi için bir sürenin geçmesi gereklidir. Öyleyse az miktarda (SO₄)²⁻ veya (CrO₂)⁻ nötral sülfat ve kromat çözeltilerinde bir an bulunabilir. Potansiyel grandyanı CrO₂⁺³ iyonlarını anode çeker oksijen ucu metale yakın olacak şekilde orada tutulur. Elektrostatik itme nedeni ile CrO₂⁺² katyonik grubu bitişikteki su moleküllerine atlayarak H₂O / kromik asit meydana getirir. Böylece



CrO₂⁺³ ın oksijenleri metal yüzeyinde kalmış olur. Bu sırada iki su molekülünden CrO₂⁺² tarafından çıkarılmış olan iki proton yüzeyden daha uzakta-

ki su moleküllerine atlar ve bu atlama katodik bölgeye kadar sürer. Anot yüzeyinde kalmış olan oksijenler de orada bir oksit filmi meydana getirirler. Katodik bölgede varsa oksijenin redüksiyonu yoksa kromatın redüksiyonu olur. İkinci halde filmin yapısında krom da bulunmuştur. Teddington da yapılan araştırmalarda oksijen varkenki halde yokkenkinden daha az krom bulunmuştur. Hatta açık havada yapılan bazı deneylerde hiç krom saptanamamıştır. Metalik katyonların tuz çözeltisi vererek çözeltilere geçmeleri uygun anyonların varlığı ile olabilmektedir. Aksi halde korrozyonun başlıcağı noktalar bazı katı bileşiklerle tıkanmış, böylece etki önlenmiştir.

Na₂ HP0₄ çözeltisine batırılmış Fe çubuk üzerinde bir oksit filmi vardır ve buna FeP0₄ serpiştirilmiştir. Hoar FeSO₄e ilave edilen K₂ Cr0₄ çözeltisinde Cr³⁺ ve Fe⁺³ taşıyan bir çökelek meydana geldiğini göstermiştir.

Korrozyon ve Pasifik Arasındaki Karar

Burada metalin çözeltilere geçmesi ve film oluşması olaylarından hangisinin baskın olacağı söz konusudur. Birçok metaller hafif asitli çözeltilerde çözünür tuzlar meydana getirerek korrozyona uğrarlar. Fakat çok hafif bazik çözeltilerde oksit filmi oluşarak metal pasifleşir. Nötral çözeltilerde önce oksit büyümesi olur. Fakat OH⁻ iyonlarının harcanması ile çözelti asitli olur, bundan sonraki koşullar da korrozyonu destekler. Metalin yapısının düzensiz olduğu noktalarda (örneğin atomların birbirinden anormal derecede uzak olduğu yerler) oksit filmi hızla kalınlaşır ve nötral çözeltilerde bu bölgelerde asitlik artar bu da meydana gelmiş olan filmi çözerek korrozyona yol açar. Sonuç olarak Edeleanu ve Hoar tarafından Fe ve Al da gösterildiği gibi oyuklar meydana gelir. Eğer metal dışardan uygulanan bir gerilimle anot yapılırsa reaksiyonlardan herhangi birinin üstün gelmesi için bir enerji verilmiş olur. Burada filmin oluşma reaksiyonu ile korrozyon arasındaki karar serbest enerji değişimine değil aktivasyon enerjisine bağlıdır. Böylece denge dolayında beklenmeyen reaksiyon yer alacaktır. Örneğin H₂ SO₄ çözeltisine batırılmış bir Al üzerinde çözünen ürün meydana gelmesine karşın film oluşabilir. Klorür taşıyan çözeltilerde böyle bir filmin meydana gelmesi zordur. Çünkü klorür iyonları anoda çekilir ve oradaki su moleküllerini kovarak onların yerini alırlar, bu da filmin meydana gelme şansının azalması demektir. Klorürün korrozyonu destekleyici özelliği bir de şu şekilde açıklanabilir. Pryor alüminyum üzerinde çalışırken iyonik büyüklük ve yükünün katyonların oksit filminden geçmesindeki rolünü gözönüne almıştır. Küçük ve eksi yüklü bir iyon olan Cl⁻ tutunduğu yerde kuvvetli bir alan meydana getirir. Bö-

iece Al^{3+} iyonlarını çekerek filmde geçmesini kolaylaştırır ve hareket için gerekli bazı açıklıklar meydana getirir. Kurşun iyonları da yük taşımakla beraber büyüktürler ve daha az kuvvetli alanlar meydana getirdikleri için Cl^{-} ün yukarıda anlatıldığı gibi katyonu çekme etkisinden daha küçük bir etki meydana getirir ve inhibitör olarak kullanılabilirler.

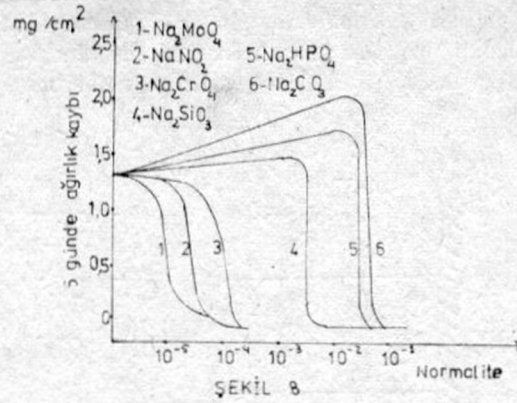
Kompleks Anyon Oluşması Olasılığı :

Anyonlar anodun potansiyel gradienti tarafından anoda doğru çekilirler. Fakat termik hareketleri nedeniyle yakalanmaktan kurtulurlar. Metale ulaştıkları zaman bazı olasılıklar vardır. Örneğin tartarik ve sitrik asitler gibi bazı oksitler metal yüzeyinde tutunduklarında ya anyon metali çözeltiliye çekerek kompleks oluşturur veya oksijenini bırakarak radikal olarak ayrılır. Bu iki olasılıktan birinin gerçekleşme şansı meydana gelen bağların kuvvetine göre değişir ve birinci halde pasifleşme olur.

Yetersiz İnhibitör Eklenmesinin Doğurduğu Ters Etkiler :

Fryor ve Cohen tarafından bu konu incelenmiş ve yetersiz inhibitör ilavesinin korrozyonu inhibitörsüz haldekinden daha çok arttırdığı gözlenmiştir. Şu halde inhibitör miktarı kritik bir değer altına düşmemelidir. Şekil 8 de çeşitli inhibitörlerin kritik konsantrasyonları görülmektedir. Bu etki bu şekilde açıklanabilir. İnhibitörün varlığı dolayısı ile yüzeyin büyük bir kısmı korrozyon korunmuştur. Fakat yetersiz oluşundan dolayı az bir yüzey kısmı açıkta kalmıştır. Bu bölgelerde yerel bir korrozyon başlar. Bütün bir yüzeye yayılması gereken korrozif iyon etkisi yalnız küçük bir alanda yoğunlaştığı için korrozyonun şiddeti (etkilenen alanın birimi başına korrozyon) toplam korrozyonundan daha fazla bile olmuştur. Başka bir anlatımla metal yüzeyindeki kaplanmamış bölge küçük anot; korunmuş bölge de büyük katot rolü oynar. Aynı toplam akımı sağlayabilmek için anot yüzeyi küçük olduğundan akım yoğunluğu fazla olmalıdır. Böylece anodik olay (korrozyon) hızlanmış olur. Sınırlı bir alanda başlayan korrozyon orada devam etmeyi seçer. Çünkü bu bölgede meydana gelen kabarcık inhibitörün korrozyonu kesmek üzere metal yüzeyine yaklaşmasını önler. Bir fosfat ve klorür çözeltisine daldırılmış bir demir çubuk düşünelim. (fosfat miktarı korrozyonu tamamen önleyemeyecek kadar olsun) duyarlı noktada korrozyon olur. Bu bölgede fosfat harcanmış olur.

Bu yüzey boyunca bir $FePO_4$ zarı meydana gelir, ve içteki ve dıştaki sıvıları birbirinden ayırır. Dıştaki sıvı başlıca ($Na_2 HPO_4 + NaCl$) içteki ise ($FeCl_2 + NaCl$) dür. Bu zar bir kabarcık meydana



na getirerek inhibitörü korrozyona uğrayan yüzeyden uzaklaştırır. Bazı organik inhibitörler kullanılarak yetersiz inhibitör tehlikesi önenebilir. Örneğin sodyum benzoatın etki alanı hem daha yaygın hem de düzenlidir. Organik maddelerin korrozyonu yavaşlatan mekanizmaları henüz kesin olarak belli değildir. Bu konuda bazı kuramlar öne sürülmektedir. Örneğin bunlardan birine göre organik molekül yüzeyde gevşek olarak adsorblanmakta ve bazı noktalara tutunmaktadır. Böylece her an kaplı olan bir yüzey bölümü vardır. Herhangibir anda yalnız açık olan yüzey bölümü okside dönüşme gereksinimindedir. Bu nedenle daha az oksijenle yüksek konsantrasyondaki veya döner sistemlerdeki etkiyi elde etmek olanağı vardır. Bir çok organik sodyum tuzları inhibitör etkisi gösterir.

İnhibitör Beraberliğinde Su Çizgisi Korrozyonu :

Kritik konsantrasyonda inhibitör değişik noktalarda değişik etki yapabilir. Örneğin büyük bir yüzeyde korrozyonu durdururken su çizgisi dolayında hızlandırır ve burada bir oyuk meydana getirirler. Bu halde inhibitörün fazlası gereklidir.

Su çizgisi etkisi Cl^{-} ve CO_3^{2-} çözeltilerinde üçgen pramit şeklinde olur. Yukarı doğru kıvrılmış yüzey koyu kahverengi ve parlaktır ve su yüzeyini izler. Aşağıdaki ise daha kompaktır.

Bir kez korrozyon etkisi başladıktan sonra inhibitörün yeterli ilavesi bile durduramaz. Yalnız aşırı inhibitör ilavesinde metale değer bir cila meydana gelir ve korrozyonu önler.

Bir Sıvının İnhibitif veya korrozif Karakterinin Anlaşılması :

Hancock ve Mayne bunu anlamak için ilginç bir yöntem geliştirmişlerdir. $10 \mu A/cm^2$ küçük bir akım uygulayarak Fe örneğini polarize etmişler, akımsız halde korrozyonu önleyecek kadar inhibitör varsa potansiyel hemen 0,8-0,9 V a kadar yükselecektir.

Eğer inhibitör yeterli miktarda değilse ve çözelti-
hala korrozifse potansiyel eksi değerlere düşer.
Kritik konsantrasyon dolayında potansiyel önce
yükselip sonra düşmelidir. Daha yüksek ve dü-

şük akım yoğunlukları da benzer sonuçlar verir.
Fakat değişiklikler daha hızlı veya daha yavaş
olur.

KAYNAKLAR

- 1) Evans, U.R. Soluble Inhibitors «The Corrosion
and Oxidation of metals» London, Edward
Arnold, Ltd. 1960 P. 135
- 2) Üneri, S Korrozyon Ders Notları A.Ü. Fen
Fak.
- 3) Antropov L.I. «Inhibitors of Metallic Corrosion
and phi - scale of Potentials.» First Interna-
tional Congress on Metallic Corrosion Butter-
worths London 1962
- 4) Annand, R.R., Hackerman, «N. Corrosion Inhi-
bitors» The Encyclopedia of Electrochemistry
Reinhold Publishing Corp. 1964

SANAYİ KURULUŞLARININ SAYIN YÖNETİCİLERİ,

Odamız bugüne dek ● **TEKSTİL** ● **ÇİMENTO** ● **METAL** ● **CAM**
● **BOYA** ● **KAĞIT** ● **İZOLASYON MALZEMELERİ** ● **SINAI GAZLAR**
● **GIDA** ● **PLASTİK** ve **KAUÇUK** ● **TEMEL KİMYASAL MADDELER**
vb. alanlarda üretim yapan birçok kuruluşa «**KALİTE BELGESİ**» vermiştir.
— SİZ DE ÜRÜNLERİNİZİN KALİTESİNİ BELGELEMEK VE,
— ÜRÜNLERİNİZE DAHA GENİŞ PAZARLAMA OLANAKLARI SAĞLAMAK
İSTİYORSANIZ,

Odamıza başvurarak, «**KALİTE BELGESİ**» koşullarını isteyiniz.

Bu konudaki istekleriniz uzman arkadaşlarımız tarafından yerinde incele-
necek, kaliteli ürünlerinize «**KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI KALİTE BEL-
GESİ**» verilecek ve proses sorunlarınızın çözümünde de size gereken öneri-
lerde bulunulacaktır.

KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI

Katı Yakıt Gazlaştırma Proseslerinde Ana Yönler

Çeviren : Ahmet PARMAKSIZOĞLU

Kimya Mühendisi
M.T.A. Enstitüsü

— Bu yazıda, dünyada kömür gazlaştırma araştırmalarının durumu ve endüstriyel uygulaması 10-12 senelik bir zaman aralığında incelenmekte ve kömürden yüksek kalorili yakıt gazı ve teknolojik gazların üretiminde uygulanan yöntemler tartışılmaktadır.

— Katı yakıtların gazlaştırılması genellikle iki amaç için yapılır : 1) Doğal gazın yerini tutabilecek yüksek kalorili gaz üretimi, 2) İstenen bileşimde yakıt gazı veya teknolojik gazların üretimi.

Doğal gaz rezervlerindeki azalmaya paralel olarak, son birkaç sene içinde, birçok ülkede (Demokratik Alman Cumhuriyeti, Çekoslovakya, Polonya, ABD) kömürden yüksek kalorili gaz üretim yöntemlerinin geliştirilmesi önem kazanmıştır.

SSCB'de ise, kömür gazlaştırması alanındaki araştırmalar özellikle bol kükürlü kömürlerden yakıt gazı elde edilmesi ve bu gazın yüksek sıcaklıkta tozdan ve kükürlü bileşiklerden temizlenmesi yönünde gelişmiştir.

Yeni bol kükürlü kömür rezervlerinin bulunması, bu tip kömürlerin kükürten arındırılabilmeleri için yöntemlerin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır. Böylece, hava kirlenmesi ve kömürler termik santrallerde başarı ile kullanılmaya başlanmıştır.

1 — YÜKSEK KALORİLİ GAZ ÜRETİMİ

Yüksek Basınç Buhar - Oksijen Gazlaştırması

Yüksek kalorili gaz elde etmek için katı yakıtların gazlaştırılması 2. Dünya Savaşından sonra hızla geliştirildi. Gazlaştırma prosesleri arasında en verimli sabit yatakta ve yüksek basınç altında buhar oksijen blastı kullanılarak yapılandı. (1) (2)

Yüksek basınç ve buhar - oksijen blastının uygulanışı nispeten yüksek kalorili bir gazın elde edilmesine olanak sağlamıştı, 4000 - kcal/Nm³) Çeşitli ülkelerde bu prosesin uygulandığı işletmeler kuruldu. Demokratik Alman Cumhuriyeti'nde linyitler 20 - 25 atm. basınçta bu yöntemle gazlaştırılmaktadır. (3) Avustralya'da da günde 4900 kcal/Nm³ ısı değerli, 225.000 m³ gaz üreten bir işletme çalışmaktadır. (4)

Taş kömürünün basınç altında gazlaştırması da kayda değer bir ilerleme göstermiştir. Taş kömürünün buhar - oksijen jetinde ve basınç altında gazlaşma koşullarını inceleyen sayısız bilimsel araştırma ve pilot çalışma yapılmıştır. (5) (6) (7)

Kömürlerin yüksek basınçta pastalaşma özelliğinden gelen güçlükler giderildikten sonra 1955 yılında Federal Almanya Cumhuriyetinde taş kömüründen yılda 500 milyon Nm³ gaz üreten bir işletme kurulmuştur. Bu fabrika birkaç yıl çalıştıktan sonra daha ekonomik bulunan petrol artıklarının gazlaştırılmasına çevrilmiştir. (8)

İngiltere'de taş kömüründen evlerde yakılmak için gaz üreten iki fabrika kurulmuştur. 1960 ta da Lurgi yöntemi ile 25 atm. basınç altında kömürden gaz üreten bir işletme çalışmaya başlamıştır. Bu işletmenin kapasitesi yılda 500 milyon Nm³ olup, açık işletilen ocaklardan alınan düşük kaliteli (% 35 kül, % 16 su içeren) kömürler kullanılmaktadır. Elde edilen gazın bileşimi (hacim % si olarak) H₂ : 50, CO : 25, CH₄ : 25 tir. Bu gazın ısı değeri % 2 oranında bütan gazı katılması ile 4000 Nm³e çıkartılır. CO oranının azaltılması için yakıt gazını buharla Ni katalizör üzerinde dönüştüren bir tesis fabrikaya eklenmiştir. (9) (10)

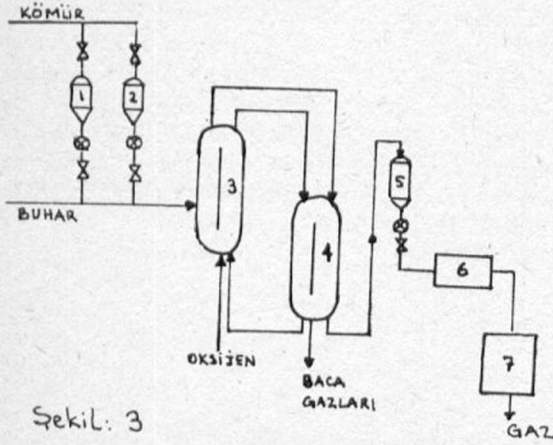
Yugoslavya'da da linyitleri basınç altında gazlaştırma işlemleri geliştirilmiştir. Linyitlerin buhar-oksijen jeti ile basınç altında gazlaşmalarını sağlayarak, evlerde kullanılacak havagazı üretiminin büyük ölçüde artmasını gerçekleştirecek üç büyük fabrikanın kurulması ilk 12 yıl içinde planlanmıştır. (11)

Uygulanan Yeni Prosesler

Doğal gaz üretiminin ve rezerv durumunun gittikçe artan isteği karşılayamayacağı anlaşıldığından, ABD'de, kömürden yüksek kalorili gaz elde etmek için geniş çapta araştırmalar yapılmaktadır. 1965'te «Bituminous Coal Research» firması, teknolojik ve ekonomik durumunu saptadığı 65 değişik gazlaştırma prosesi önermiştir. (12) (13)

Araştırmaların sonucu olarak, ümit verici 4 gazlaştırma prosesi endüstriyel uygulamalar için seçenek olarak verilmiştir. Bunlar :

3 — Kellog Prosesi: (Şekil 3) Gazlaştırma iki aşamada, 30 atm. basınçta, 1000°C sıcaklıkta ve ergimiş anorganik tuz varlığında yapılır. Kömürün çok iyi bir şekilde öğütülmesi gerekir. (18)



Şekil: 3

KELLOGG KÖMÜR GAZLAŞTIRMA YÖNTEMİ :

1) Bunker, 2) Bunker, 3) Gaz üretici, 4) Ayırıcı, 5) Aşırı ısıtma, 6) Arıtma, 7) Metanlama.

0,125 mm. tane iriliğinde öğütülen kömür, bunkerden içinden buhar geçirilen gaz üreticine verilir. İki bölümden oluşan gaz üretici Na_2CO_3 çözeltisi ile doludur. Üreticinin birinci bölümünde erimiş tuzun ısı karbonla buhar arasındaki reaksiyonu başlatmada kullanılır. Tuz aynı zamanda gazlaşma için katalizör görevini görür. Kül ve reaksiyona girmemiş kömür tarafından kirlenen tuz, üreticinin «Combustor» denen diğer bölümüne aktarılır. Bu bölümde kömür hava ile 1000°C ta yakılır. Böylelikle elde edilen ısı, tuzu ısıtmakta kullanılır. Burada tuz ısı taşıyıcı görevindedir. Üreticiden çıkan gaz, içinde bulunan katı parçacıklardan ayrılır, soğutulur, arıtılır ve metanlanır.

Kellogg Prosesi bir takım güçlükler içermektedir. Üreticinin her iki bölümünde de, sıcaklığın sabit tutulması gerekmektedir. Ergimiş tuz - karbon - kül ortamı ileri derecede korozyona neden olmaktadır. Külün eriyik tuzdan ayrıştırma teknolojisi de oldukça karışıktır.

Pilot çalışmalar yapılmış ve fabrikanın planlamasına geçilmiştir.

4 — BCR (Bigas) Prosesi : ABD'de kömürün 70 atm. basınçta ve 925°C ta iki aşamada gazlaşması gerçekleştirilmiştir. (19) (20) Prosesin akışı şu şekilde olmaktadır : Kömür ve buhar, gaz üreticinin üst kısmından, oksijen ve buhar karışımı ise altından verilir. Üst kısımda oluşan yarı - kok üreticinin alt bölümüne geçer. Aşağıda oluşan gaz, üst bölümden geçerken yarı - kok oluşumu sırasında elde edilen metanı alarak tozdan arınmak için sık-

lonlara, oradan kükürt ayırma aygıtına gönderilir ve metanlanır.

Diğer proseslere oranla BCR prosesinde oksijen tüketimi azdır. Lurgi prosesi ile karşılaştırıldığında, BCR prosesinin daha ekonomik olduğu saptanmıştır.

Laboratuvar ve pilot çapta deneyler yapılmıştır. (Kömür besleme hızı sırası ile, 5 kg/saat ve 5 ton/saat) Bu sıralarda 79 ton kömür işleyecek bir sistem planlanmaktadır.

ABD'de katalitik metanlama ile katı yakıt gazlaşmasından elde edilen gazın ısı değerini arttıracak bir yöntem patentlenmiştir. (21) Bu yöntem 3,5 - 400 atm. basınç altında, 475 - 600°C sıcaklıkta ve WS_2 katalizörü ile uygulanmaktadır. CO_2 ten arınan gazın ısı değeri böylece 8000 kcal/m³ü bulur.

SIVI YAKIT VE YAKIT GAZI ELDE EDİLiŞİ

ABD'de «FMC Corp.», adında bir firma kömürün gazlaşması sonucu ham petrole benzer bir sıvı ürün ile yüksek kalorili yakıt gazı elde edilen bir proses geliştirmiştir. (Cogas Prosesi) (22) (23) Bu prosesin ilk aşamasında kömür pirolize edilir ve ikinci aşamada da, piroliz sonucu elde edilen kokun buhar - hava jetinde gazlaştırılması yapılır. Proses 3,5 atm. basınç altında uygulanmaktadır. İkinci aşamada elde edilen gaz, pirolizden çıkan gazla karıştırılır, kükürt ve bileşiklerinden ayrıldıktan sonra metanlanır. Oluşan gazın ısı değeri doğal gaza yakındır. Önemli özelliği de CO içeriğinin az oluşu ve kükürt bileşiklerinden tamamen arınmış olmasıdır. Bu proses sonucu elde edilen yakıt yağının ham petrolden farkı, aromatik hidrokarbonlarca daha zengin oluşu ve pratik olarak hiç ağır artığı bulunmayışıdır.

1976 da bu prosesi uygulayan bir fabrika işletmeye geçecektir. Günlük üretim 7 milyon m³ gaz ve 3360 ton yağ olarak saptanmıştır.

Yüksek Basınç Akışkan Yatak Gazlaştırma

İngiltere ve Japonya'da basınç altında ve akışkan yatakta yüksek kalorili gaz elde etmek için yarı - koklaşma ve gazlaştırma üzerine pilot çalışmalar yapılmıştır.

Japonya'da deneyler daha çok yüksek kalorili gazı ince taneli yakıtlardan —kok külü, kömür, yarıkok — elde etmeye yönlendirilmiştir. (24)

İngiltere'de bu proses iki veya üç aşamada 70 - 100 atm. basınçta ve 925 - 980°C sıcaklıkta uygulanmaktadır. İlk aşama kömür veya kokun basınç altında buhar ve oksijenle gazlaştırılmasıdır. Bu aşamada hidrojeni bol bir gaz elde edilir. İkinci aşamada metan elde etmek için hidro - gazlaştırma yapılmaktadır. Üçüncü aşama ise elde edilen gazın metanlanmasını kapsar. (25)

Katı Yakıtların Gazlaştırılmasında Nükleer Enerji Kullanılışı

Gazlaştırma proseslerinde ısı kaynağı olarak nükleer enerjiden faydalanma üzerine Bureau of Mines Morgantoun Coal Research Center geniş şekilde araştırmalar yapmaktadır. (25) (26) 1955 ten beri ABD'de atom reaktörlerinde aşırı ısıtılmış buhar elde etme yönünde pek çok gelişmeler olmuştur. Bu şekilde elde edilen buhar ısı taşıyıcı ve reaktif kömür gazlaştırılmada kullanılabilir.

Nükleer reaktörlerin gazlaştırma proseslerinde doğrudan kullanılmasında şu yararlar vardır :

- 1) Daha yüksek sıcaklıklar elde edilir.
- 2) Gazın CO₂ içeriği azalır.
- 3) Isı kaybı azalır.
- 4) Yakıt tüketimi önemli derecede azalır.

1960 ların başında ABD'de deneysel bir gaz üretici düşük kaliteli kömürden gaz elde etmek üzere faaliyete geçmiştir. (30 atm. basınçta) Isı taşıyıcı olarak nükleer reaktörde ısıtılan helyum kullanılmaktadır. Gaz üretimi saatte 40.000 Nm³ olup, saatte 142 ton kömür ve 212 ton buhar tüketilmektedir. Hesaplara göre elde edilen gazın maliyeti, buhar - oksijen gazlaştırmaya oranla 1,5 kez daha azdır.

Kömür gazlaştırmada nükleer enerjiden ısı elde edilmesi ümit verici görülmekte ve araştırmalar yoğun bir şekilde sürdürülmektedir.

II — YAKIT ve TEKNOLOJİK GAZLARIN ÜRETİMİ

Yakıt Gazı Üretimi

Birçok ülkelerde (ABD, Doğu Almanya, Çekoslovakya, SSCB) doğal gaz açığını dengelemek amacı ile katı yakıtların gazlaştırma gereksinimi duyulmaktadır.

Son yıllarda, büyük termik santrallarda kükürtlü kömürlerin kullanılması ile düşük kaliteli — yüksek kükürt ve küllü — katı yakıtların değerlendirilmesi önem kazanmıştır.

Hava kirlenmesini önlemek amacı ile, atmosfere atılan gazlar için kesin sınırlamalar konmuştur. Düşük kaliteli yakıtların değerlendirilmesinde önemli sorunlardan biri de gazdaki SO₂ miktarının zararsız sınırın altına indirilmesidir. Gazların SO₂den arınması için geliştirilmiş sistemler bulunmakta ise de bunların kullanımı ekonomik yönden tutarlı olmamaktadır. (27)

Termik santrallarda kükürtlü kömürlerin kullanıldığı düşünülürse, katı yakıtların önceden gazlaştırılması, hava kirliliğine daha köklü bir çözüm olarak görülmektedir. Yakıtın gazlaştırılması ile

buhar kazanı ünitelerinin kükürtlü gazların tepkimesi ile ve katı parçacıkların aşındırması ile korozonları önlenmiş, artık gazlar yarıya indirilmiş ve kömür tozu ve kömür hazırlama ünitelerine gerek kalmamıştır.

Kömürlerin Akışkan Yatakta, Basınç Altında Gazlaştırılması

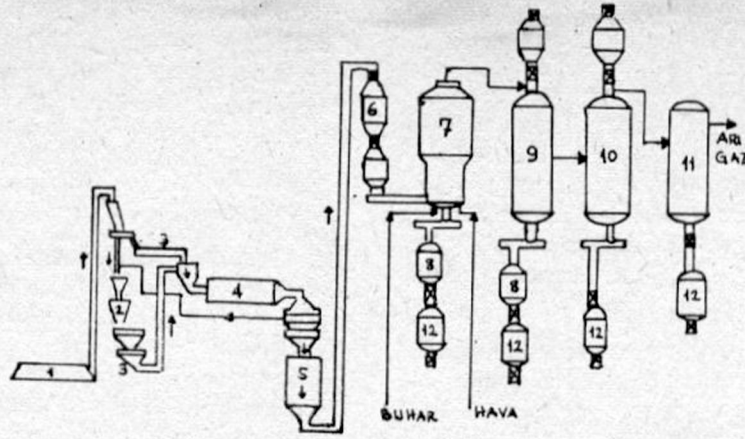
Termik santrallarda kullanılmak üzere, kükürtlü kömürlerin gazlaştırma işlemleri 1963 yılından beri SSCB'de IGI (Yamcı Madenler) Enstitüsünde yapılmaktadır. Sentetik gaz üretimi için geliştirilmiş yöntemlerin (örneğin, atmosferik basınçta akışkan yatakta gazlaştırma, basınç altında sabit yatakta gazlaştırma, hava jeti ile gazlaştırma, toz haldeki yakıtların gazlaştırılması) üretim yoğunluğu azdır. (1500 - 3000 kg/m² - saat) Bu yöntemler yakıtın önemli kısmının kaybına yol açmaktadır. Bu miktar akışkan yatak gazlaştırmada % 20 ye varmaktadır.

Modern çapta enerji (100 - 200 bin kw) üretimi, büyük gaz üreteçleri ve saflaştırma ünitelerini gerektirmektedir. Bu çapta üretim için bir üreteçte saatte 50 - 100 ton kömür tüketilmektedir ki, bu da endüstriyel gaz üreteçlerinin tükettiğinin 4 - 5 katı demektir. (28) Termik elektrik santrallarında kullanılan yüksek kükürtlü kömürlerin ön gazlaştırma işleminden geçmesinin diğer bir önemli bir yönü de, prosesin enerji randımanının yüksek olmasıdır.

IGI Enstitüsü kükürt içeren kömürlerin akışkan yatakta basınç altında gazlaştırılmasına dayanan bir enerji üretim yöntemi geliştirmektedir. 0 - 10 mm. tane iriliği için akışkan yatakta 20 atm. basınçta çalışılmış ve gazlaştırma başarılı olmuştur. Gazın yüksek sıcaklıkta kükürttan arınması, H₂S in katı reaktiflerle (Ca, Fe ve Mn oksitleri) tepkimesine dayandırılmıştır. Belirtilen metallerin kükürtlü bileşikleri sıcaklığa dayanıklıdır ve ergime dereceleri yüksektir. Gazlaştırma işleminin temel akım şeması — Şekil 4 — te görülmektedir.

Katı reaktiflerin geri kazanılması pişirme ile hava buhar - hava işleminin uygulanması ile yapılır. (29) (30) (31)

Ön ekonomik analizlere göre, IGI yöntemi ile yapılan arıtma işlemi; çıkan baca gazlarını temizlemeye veya yüksek baca yapmaya oranla 1 - 1,5 milyon ruble daha ucuza çıkmaktadır. Bu değerler Denetsk taş kömürünün 3200 Mw. lık enerji santralında ve Moskova linyitlerinin 1800 Mw. lık santralda uygulanmasından sonra ortaya çıkmıştır. IGI yönteminin kullanıldığı bir fabrika için gereken toplam harcama, kömür hazırlama ünitesi, elektrofiltreler ve yüksek baca gerektiren diğer yöntemleri kullanan fabrika için gereken toplam harcamadan 1,7 oranında daha azdır.



Şekil: 4

GAZLARIN YÜKSEK SICAKLIKTA TOZ ve KÜKÜRTTEN ARINDIĞI KÖMÜR GAZLAŞTIRMA YÖNTEMİ :

- 1) Kömür deposu, 2) Kırıcı, 3) Elekler, 4) Kurutucu, 5) Bunker, 6) Besleyici, 7) Gaz üretici, 8) Ara bunker, 9) Siklon, 10) Kükürten arıtıcı, 11) İnce arıtma filtresi, 12) Toplayıcılar.

Basınç Altında Sabit Yataкта Gazlaştırma

Federal Almanya'da aynı zamanda 170 Mw.lık enerji üretecek bir gaz türbinli santral ile birlikte çalışacak bir gazlaştırma ünitesi kurulmaktadır. Burada uçucu maddesi bol olan kömür 980 - 1200°C ta 21 atm. basınçta buhar - hava karışımı ile gazlaştırılmaktadır. 5 üreçten oluşan ünite saatte 70 ton kömürden 190.000 m³ gaz üretmektedir. «Scrubber» de tozdan ve H₂S ten arınan gazın bileşimi şöyledir. (Hacim % si olarak) CO₂ : 10, C_nH_m : 1, CO : 11, H₂ : 16, CH₄ : 3, N₂ : 26, H₂O : 33, 160°C ta çıkan gaz yüksek basınçta yakılır ve çıkan ısıdan aşırı ısıtılmış buhar elde edilir. Buhar enerji üretimi için türbinlere yollarır. (32)

ABD'de Lurgi yöntemini kullanarak buhar - hava jetinde ve 21 atm. basınçta kömür gazlaştırma deneyleri yapılmıştır. (33)

Bu deneylerde kömür ve hava - buhar karışımı gaz üretecine verilir, çıkan gazlar soğutulur ve katran yoğunlaştırılır. Bundan sonra alkazid çözeltisi (K₂CO₃ + dimetilamino asetik asit) ile H₂S gazdan ayrıştırılır. Çözeltinin geri kazanılması, H₂S ve CO₂ in 105 - 110°C ta buharla uçurulması ile olur. Claus yöntemi ile H₂S kükürte çevrilir. Elde edilen katran yakılarak arı gazın sıcaklığı 400°C a çıkarılır. ve türbinlere gönderilir. Gazın bileşimi (Hacim % si olarak) CO₂ : 14, H₂ : 25, CH₄ : 5, N₂ : 40, C : 16.

1970 te 600.000 kw.lık bir elektrik santralının tasarım çalışmaları başlamıştır. Bu fabrikadaki gaz üretecileri Lurgi tipindedir.

Japonya'da son senelerde kömür gazlaştırılmasına ilgi artmıştır. Saatte 500 kg. kömürü gazlaştıran

deneysel bir akışkan yatak fırın 1,1 atm. basınçta çalıştırılmaktadır. Çıkan gazın bileşimi şöyledir. (Hacim % si olarak) CO₂ : 1, 1, CO : 25, 1, H₂ : 17, 5, CH₄ : 2, 1, N₂ : 47, 5. Bu gazın ısı değeri 1490 kcal/m³ tür. (34)

Romanya'da hava jeti ile yapılan gazlaşma deneylerinde ısı değeri 1330 - 1830 kcal/m³ arasında değişen gaz bileşimleri elde edilmiştir. Kömürün kg.ına 1,22 - 1,71 m³ gaz alındığı belirtilmektedir. (35)

Teknolojik Gazların Üretimi

SSCB'de ve diğer pek çok ülkede teknolojik gazların (H₂, H₂ - CO karışımı) kömürden elde edilişi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. En iyi bilinen ve uygulanan yöntem, kokun ve antrasitin buharla gazlaştırılmasıdır. (Su gazı) Bu yöntemin pahalı kömür gerektirmesi, sentez gazlarının elde edilmesinde başka yöntemlerin geliştirilmesine neden olmuştur.

Toz halindeki kömürlerden akışkan yataкта ve atmosferik basınçta gazlaştırma yapan fabrikalar SSCB, Federal Almanya, Demokratik Alman Cumhuriyeti, Bulgaristan, İspanya, Çin Halk Cumhuriyeti ve Japonya'da bulunmaktadır. Avustralya ve İngiltere'de de araştırmalar yapılmaktadır.

ABD'de semikokun gazlaştırılması ile sentez gazı elde edilmesini kapsayan laboratuvar deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde elektrikle ısıtılan akışkan yatak reaktör kullanılmıştır. Saatte 0,45 - 6,35 kg. kömür kullanarak 0,9 - 7,7 kg. buhar tüketilmiş ve yatak sıcaklığı 732 - 927°C ta tutulmuştur. Elektrikle ısıtmanın kararsızlığını araştırarak daha fazla deney yapılmasına karar verilmiştir. (36)

Karbonlu maddelerin akışkan yatakta CO ve H₂ karışımı gaz elde etmek için gazlaştırılması ile ilgili pek çok yöntemin patenti alınmıştır. (37) (38) Katı yakıtların atmosferik basınçta ve akışkan yatakta gazlaştırılması bazı temel dezavantajlar içermektedir: Bunlardan başlıcaları, yakıtın gaz tarafından tutulup sürüklenmesi, (% 20 yi bulmaktadır.), aygıtın ölçülerinin büyük olması, (çapı 3 m. olan endüstriyel bir üretimin yüksekliği 21 - 22 m. yi bulmaktadır.) sınırlı üretim yoğunluğu, (max. 3000 kg/cm² - saat) ve düşük spesifik hacimsel üretim (akışkan yatakta 70 Nm³/m³)

İyi bilindiği gibi, başlıca teknolojik sentezler yüksek basınçta yapılmaktadır. Sentez ve gazlaştırmanın aynı basınçta yapılması sıkıştırma için gereken enerji tüketimini azaltmakta ve prosesin ekonomik olmasını sağlamaktadır.

Sabit yatak buhar - oksijen jetinde gazlaşmada en gelişmiş yöntem Lurgi prosesidir. Bu yöntem endüstriyel olarak havagazı ve teknolojik gaz üretiminde Demokratik Alman Cumhuriyeti, İngiltere, Çekoslovakya ve Güney Afrika Cumhuriyeti'nde geliştirilmiştir. ABD'de Bureau of Mines taş kömürünün buhar oksijen jetinde gazlaştırılması üzerine araştırmalar yapmıştır. (39) Deneysel bir düzende 10 - 21 atm. basınçta çalışmaların sonuçları verilmiştir. Bu deneyde, öğütülmüş kömür bir ayarlayıcı aracılığı ile bunkerden, içine 540°C ta aşırı ısıtılmış buhar üflenen bir boruya ve sonra reaktöre verilir. Kömürün besleme hızı 360 kg/saat, kömür ve buhar tüketimi ise 0,45 - 0,85 kg./kg. kömürdür. 1 kg. kömür başına 1,65 m³ (CO + H₂) karışımı elde edilmiştir. Gazlaşma oranı % 87,7 dir.

Sentez gazının kömür çamurundan sürekli gazlaştırma ile elde edilmesi önerilmiştir. Sulandırılmış kömür çamuru ve yakıt yağı (fuel oil) karışımı ile 1000°C ta yapılan deneylerde optimal karışımın % 30 kömür, % 40 yağ ve % 30 su olduğu bulunmuştur. 1 kg. yanıcı maddeden (0,825 m³ oksijen ve 0,428 kg. su buharı kullanarak) 2,51 m³ gaz elde edilmiştir. Gazın bileşimi şöyledir: (Hacim % si olarak) CO₂: 10, 7, CO: 42, 5, H₂: 43, 1, CH₄: 2, 4. Karbonun gazlaştırılma oranı % 93,4 tür. (40)

ABD, İngiltere ve Demokratik Alman Cumhuriyeti'nde katı yakıtların basınç altında gazlaştırılarak CO₂ ve H₂ gaz karışımının elde edilmesi üzerine pek çok patent yayınlanmıştır. Yakıt tozlarının gazlaştırılma yöntemleri de bilinmektedir.

Jilek, (52) gaz üretiminde Koppers - Totzek üreticilerini kullanan bir işletme hakkında bilgiler vermektedir. Bu tip işletmeler, Demokratik Alman Cumhuriyeti, Federal Almanya ve Japonya'da çalışmaktadır.

% 35 küllü pülverent yakıtların su buharı - oksijen jeti ile Koppers - Totzek yöntemine göre saflaştırma prosesi Iager tarafından açıklanmaktadır. (53) Kömür tozu, oksijen ve su buharı yatay bir gaz üreticisine çok büyük bir hızla iki karşıt yönden püskürtülür. Alttan cüruf suya alınır, üstten de içinde külün 1/3 ü olan gaz alınarak arıtılmaya gönderilir.

Bramley'de kömür tozunun gazlaştırılma deneyleri, fırın ve gazlaştırma bölmeleri ayrı olan Rumel aygıtı denilen bir tepkime kabında yürütülmektedir. (54) Bu aygıtın en önemli özelliği sıvı cürufun bölmeler arasında ısı taşıyıcısı ve gazlaşmamış karbonlu maddelerin gazlaştırma bölümünden yanma bölümüne transferi için bir ortam sağlamasıdır. Bu aygıtın çıkan gaz miktarı saatte 1000 Nm³ ü bulmaktadır. Gazın bileşimi şöyledir: (Hacim % si olarak) CO₂: 8, 5, O₂: 0, 5, C_nH_m: 0, 3, H₂: 45, CO: 23 ve CH₄: 2, 5. Bu aygıtın endüstriyel çapta uygulanması ve çalışma koşullarının ayarlanmasından sonra prosesden çok iyi değerler alınacağı ümit edilmektedir.

Inland Steel Co., (ABD) toz kömürün gazlaştırılması ile sentez gazı elde etmek için yeni bir proses geliştirmiştir. (55) Elde edilen gazın bileşimi:

(Hacim % si olarak) CO₂: 5, CO: 60, H₂: 29 ve N₂: 6 dir. Karbonun gaza dönüşüm oranı % 90 dir. Proses üç kademelidir. Birinci bölümde toz haldeki kömür yakıcılarda yanarak CO₂ e dönüştürülmektedir. Bu işlem 1600 - 1925°C ta yapılmakta ve içeriye verilen indirgenmiş cevherdeki demirin erimesini sağlamaktadır. Gazlar 1040 - 1315°C ta CO₂ in CO e dönüşümünü sağlamak için aşırı incelikte toz kömür ve az oksijenle birlikte ikinci bölmeye verilmektedir. Elde edilen gaz demir cevheri ile tepkimeye girer ve saf demire indirgendikten sonra birinci bölmeye geçmektedir. Bu işlem sonunda günde 44.000 m³ teknolojik gaz elde edilmektedir.

Yakıtların Katı Oksijen Taşıyıcıları ile Gazlaştırılması

ABD ve Batı Avrupa'da kömürden H₂, CO ve metanli karışımlar elde etmek için katı oksijen taşıyıcıları ile gazlaştırma işlemleri modernize edilmektedir. Yakınlarda metal - buhar prosesi yeniden önem kazanmaktadır. (56) Bu prosesin ilk aşamasında hava ve buhar karışımı yarı kokla tepkimeye girer ve çıkan gaz metal oksitleri indirger. Daha sonra reaktörde buhar metallerle tepkiyerek hidrojen ve karbonmonoksiti zengin gazlar açığa çıkarır. Bu gazlar metanlanarak havagazı bileşimine yakın bir gaz elde edilir. Proses 35 - 200 tm. basınç altında yürütülmektedir.

Elektrik Şeraresi Etkisi ile Gazlaştırma

Çeşitli ülkelerde elektrik şeraresi yardımı ile gazlaştırma çalışmaları yapılmaktadır.

Polonya'da % 26,6 oranında kül içeren kömürün gazlaşması sonucu, bileşiminde % 57,5 - 61,6 H₂, % 25 - 26 CO, % 1 - 1,5 CO₂, % 3 - 3,5 CH₄, % 5,5 - 7,5 C₂H₂ ve % 1 - 2 C₂H₄ bulunan bir gaz elde edilmiştir. Alınan ürünün kilogramı başına harcanan elektrik enerjisi 12 - 15 kw arasında değişmektedir. Yukarıdaki deneyde hiç sıvı veya katı ürün alınmamıştır. (57)

Katı yakıtların mikro dalga şerairesinde gazlaştırılması üzerine bir yazı yayınlanmıştır. 100 mg. nümune bir tepki kabına yerleştirilmiş ve 30 dakika üzerinden argon gazı geçirilerek ışınlanmıştır. Gaz ürünlerin bileşimi sürekli olarak kütle spektrometreleri ile ölçülmüştür. Başlangıçta gaz çıkış hızı fazla olmasına karşın, sonradan bu hız düşmektedir. Bu yöntemle taş kömürü ve linyitlerden elde edilen gazın bileşiminde bol miktarda H₂ ve CO bulunmakta, ayrıca gaz CH₄, C₂H₂ ve C₂H₄ içermektedir.

Akışkan yatakta, basınç altında, elektrikle ısıtma ile yarı - kokun buharla tepkimesi sonucu elde edilen gazın hidrojen miktarını arttırmak için araştırmalar yapılmıştır. 980 - 1010°C ve 70 atm. basınçta yapılan deneylerde yarı - kokun besi hızı 37 - 75 kg/saat ve buhar besi hızı 74 - 70 kg/saat olarak ayarlanmıştır. (Buhar - yarı kok oranı 0,8 - 1,5 kg/kg) Elektrodların tabakalara batma mik-

tarı 600 mm. ve yarıkokun deney aygıtında kalma süresi 10 - 20 dakikadır. Bu koşullar altında su gazı, tepkime dengesine çok çabuk erişilmektedir. Gazın bileşimi şöyledir. (Mol % si olarak) CO : 8, 9, H₂ : 32, 7, CH₄ : 14, 9, H₂O : 36,1

S O N U Ç

1 — Doğal gaz kaynaklarının azalması dünyadaki pek çok ülkede kömürden yüksek kalorili gaz üretimine dönük yeni teknolojik araştırmalara önem kazandırmıştır.

2 — Günümüzde kömürün hidrogazlaştırması, CO₂ emici bir ortamda gazlaştırma ve (oksijen ucuz bulunabildiği zaman) Lurgi yöntemi üzerinde çalışmalar yoğunlaşmaktadır.

3 — Düşük kaliteli yakıtlardan enerji santralında kullanılacak gaz elde etmek için, kömürün akışkan yatakta ve basınç altında gazlaştırılması, ümit verici bir yöntem olarak gözükmektedir.

4 — Nükleer tepkimelerden elde edilecek ısınn kömür gazlaştırılmasında kullanılması üzerine araştırmaların yoğunlaşması ileri bir adım olacaktır.

5 — SSCB'deki araştırmalar yeni, ekonomik ve etkin prosesler geliştirerek doğal gaz ve güç gazlarının yerini tutacak yüksek kalorili gazların kömürden üretilmesine yöneliktir.

K A Y N A K L A R

Bu yazı *Solid Fuel Chemistry*'den çevrilmiştir. *Solid Fuel Chemistry* 8, (1) 117 - 129 (1975).

1. Proceedings of the 11 th. International Gas Congress in Moscow. Report of the committee on the production of Synthetic Gases, Moscow 1970.
2. Gerhard, B., Erdöl und Köhle, 14 (5) 360 (1961).
3. Schmidt, J., Roth, W., Freiburger Forschungsh, A, (477) 59 (1968).
4. Milner, G., Mather, N. G., Gas World, 154A, (4017) 198 (1961).
5. Just, H., Erdöl und Kohle, (1) 14 (1954).
6. Friedman, S., Madden, R., Report, Invest. Bur. Mines, US dept. Interior, no. 6376, p. 31 (1964).
7. Forney, A. J., et al., Fuel Gasification, Amer. Chem. Soc., 128 (1967).
8. Grusen, G., Freiburger Forschungsh, A, (256) 5 (1963).
9. British Chem. Eng., 6, (9) 612 (1961).
10. Dent, F. J., Ricketts, T.S., Maccormac, M., Sixth World Power Conference, Melbourne, 3, 1037 (1962).
11. Jilek, J., Paliva, 44 (9) 274 (1964).
12. Heek, K. H., Glückauf, 107 (23) 895 (1971).
13. Chem. and Engng. News, 50 (2) 36 (1972).
14. Coal Age, 75 (12) 68 (1970).
15. Nat. Eng., 75 (2) 10 (1971).
16. Sheldrick, M. G., Chem. Eng., 78 (16) (1971).
17. Gorin, E., Mines Mag., 59 (10) 4, 55 (1969).
18. Gover, A. E., et. al. J. Fuel and Heat Tech., 19 (2) 12 (1972).
19. Farnsworth, J. F., Glenn, R. A., Symposium on Gasif. of Coal Amer. Chem. Soc., Sept. 31, 40 (1971).
20. Grace, R. J., Glenn, R. A., Zahradnik, R. Z., Ind and Eng. Chem. Process Des. and Dev., 11 (1) 95 (1972).
21. US Patent, cl. 48 - 197, no. 3429679, 25 Feb. 1969.

22. Chironis, N. P., *Coal Age*, **76** (12) 80 (1971).
23. Martin, R., *Zhurnal Inzhener - Neftyanik*, no. 4, (1972).
24. Ferai, A. I., *Fuel Gas*, Japan, **39** (396) 299 (1960).
25. Lee, B., Pyrcioch, E., *Chem. Eng. Prog., Symp. Ser.*, **66** no. 105 p. 152 (1972).
26. James, P., Sidney, K., *Inform. Circ. Bur. Mines, US dept., Interior* no. 7969, p. 11 (1960).
29. Al'tshuler, V. S., Sechenov, G. P., *Processes in a Fluidized Bed Under Pressure* (in Russian), *Izd-vo, Nauka, Moscow*, (1963).
27. Al'tshuler, V. S., Kantarovich, B., *Khimiya tv. topliva*, no. 1, p. 104, (1967).
28. Sechenov, G. P., Al'tshuler, V. S., in collection: *Gas Processes* (in Russian), *Izd - vo, Nauka, Moscow*, p. 41 (1967).
30. Al'tshuler, V. S., Gavrilova, A. A., *The High-Temperature Purification of Gases from Sulfur Compounds* (in Russian) *Izd - vo, Nauka, Moscow*, (1969).
31. Sechenov, G. P., Al'tshuler, V. S., in collection: *The Theory And Technology of Fuel Treating Processes* (in Russian) *Nedra, Moscow*, p. 82 (1966).
32. *Combustion*, **42** (8) 12 (1971).
33. *Chem. and Process Eng.*, **53** (2) 62 (1972).
34. Minoru, K., *Trans. Japan Soc. Mech. Eng.* **33** (253) 1435 (1967).
35. Scutaru, A. V., *Rev. minelor.*, **19** (2) 64 (1968).
36. Beeson, J. L., et. al., *Ind. and Eng. Chem., Process Des. and Dev.*, **9** (3) 460 (1970).
37. GFR Patent, cl. 121 - 1/10, 12g - 11/74, no. 1250792, 18 Apr. 1968.
32. US Patent, cl. 48 - 197, no. 3311460, 28 March 1967.
39. Plants, K. D., et. al., *Rept. Invest. Bur. Mines, US Dept. Interior*, no. 6364, p. 9, (1964).
40. Meier, Z., Köcker, H., Kotkamp, R., *Brennstoff - Chemie*, **50** (7) 196 (1969).
41. US Patent, cl. 48 - 206, no. 2962367, 29 Nov. 1960.
42. US Patent, cl. 48 - 63, no. 3088816, 7 May 1963.
43. US Patent, cl. 252 - 373, no. 34401177, 22 Apr. 1969.
44. US Patent, cl. 48 - 202, no. 3252773, 22 Apr. 1969.
45. US Patent, cl. 48 - 206, no. 3544291, 1 March 1970.
46. British Patent, cl. C5E, no. 1259425, 5 Jan. 1972.
47. GDR Patent, cl. 24e, 3/01, no. 51083, 20 Oct. 1966.
48. US Patent, cl. 48 - 202, no. 3567412, 2 March 1971.
49. FRG Patent, cl. 24e, 3/04, no. 976232, 16 May 1963.
50. GDR Patent, cl. 26a, 2, 24e, 1/01, no. 43253, 15 Nov. 1965.
51. GDR Patent, cl. 26a, 18/01, no. 68735, 5 Oct. 1969.
52. Jilek, J., *Paliva*, **45** (2) 49 (1965).
53. Iager, A., *Chem. Age, India*, **17** (5) 381 (1966).
54. Maccormac, M., Wrobel, J. *Instn. Gas Eng.*, **5** (5) 385 (1965).
55. *Chemical Engineering*, **11** p. 70 (1963).
56. Lebedev, V. V., *The Physicochemical Principles of Processes for Producing Hydrogen from Water* (in Russian), *Izd - vo, Nauka, Moscow*, 1969.
57. Musialski, A., Stanislaw, B., Swierczek, R., *Koks, smola. gaz.* vol 16, p. 123, (1971).
58. *Chem. and Ind.*, no. 31, p. 876, (1971).
59. Ravlick, V. J., Lee, B. S., Schora, F. C., *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, **67** (116) 228 (1971).

ÜYELERİMİZE

Odamız Yönetim Kurulu 22.8.1975 tarihindeki toplantısında, çok sayıda üyemizin Odamıza yaptığı yazılı başvuru ve TMMOB Başkanı Teoman Öztürk'ün işine son verilmesi üzerine, son günlerde yoğunlaşan teknik eleman kıyımı sorununu görüşmüştür.

Bu konuda Başbakan Süleyman Demirel'e aşağıdaki telgraf çekilmiştir. Üyelerimizin bilgisine sunulur.

Sayın Süleyman DEMİREL
Başbakan
A N K A R A

Başbakanlığınız döneminde teknik eleman ve memur kıyımı üzerine, kıyımın son bulacağı ve ayırım yapılmayacağını belirtmiş olmanıza rağmen, teknik elemanlar üzerindeki baskı ve kıyım devam etmektedir.

Son olarak, üyemiz olan bazı teknik elemanlar askerlik dönüşü bilinen bazı gurupların militanı olmadıkları için özellikle Sanayi Bakanlığı ve bağlı kuruluşlarda işe alınmamakta, yerlerine politik görüşü uygun olanlar tercih edilmektedir. Bu süregelen baskı ve kıyım zincirine eklenmiş bir halkadır. Vatani görevlerini yerine getirirken politik görüşlerine bakılmayan kişilerin işe alınırken politik görüşlerinin gözetilmesi demokrasimizin geleceği açısından düşündürücüdür.

Bu şekilde birçok teknik elemanın işsizlik ve açlığa itilmesi karşısında gereken ilgiyi göstermenizi bekler, durumu bilgilerinize arzederiz.

Saygılarımızla

Kimya Mühendisleri Odası A.
Başkan İhsan KARABABA

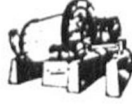
ASÖBA
Sanayi ve Ticaret

Sanayi Bölgesi
18. Sokak No : 11
KAYSERİ Tel : 7828

İMALÂTİMİZ



Paletli
Besleyiciler



Bilyalı ve
Çubuklu
Değirmenler



Konsantre
Tablaları



Çelik Döküm
Korkasörler



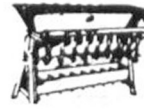
Jik



Spiral
Konveyörler



Dik ve yatık
Konveyörler
(Bantlı)



Hidroşayzer



Çamur
Pompaları



Titreşimli
Elekler



Flotasyon
Makinaları

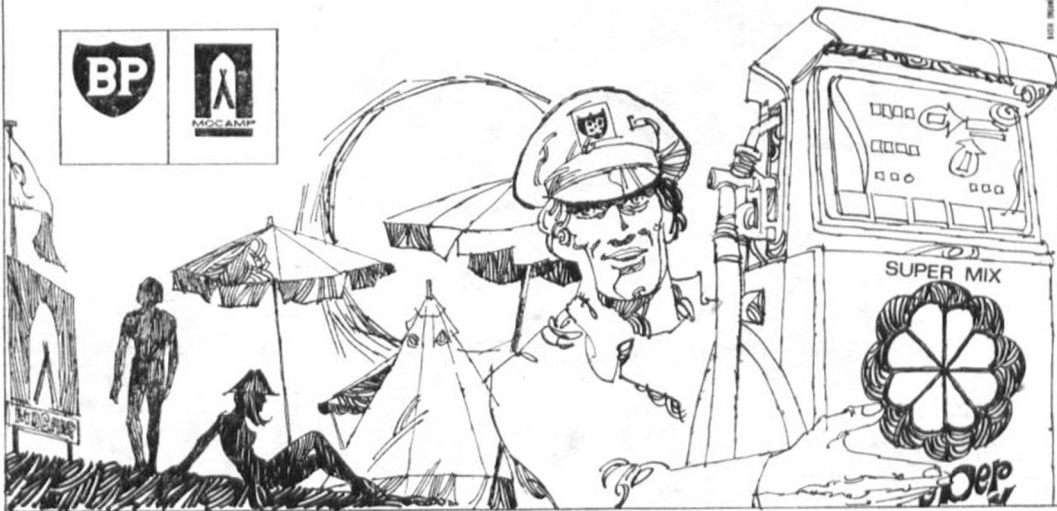


Komple
Tesisler

Komple Krom Konsantre Tesisleri / Komple Konsantre ve Flotasyon Tesisleri / Taş Kıırma Eleme' ve Yıkama Tesisleri

**BP istasyonlarında
5 ayırı oktanda benzinle ekonomi...**

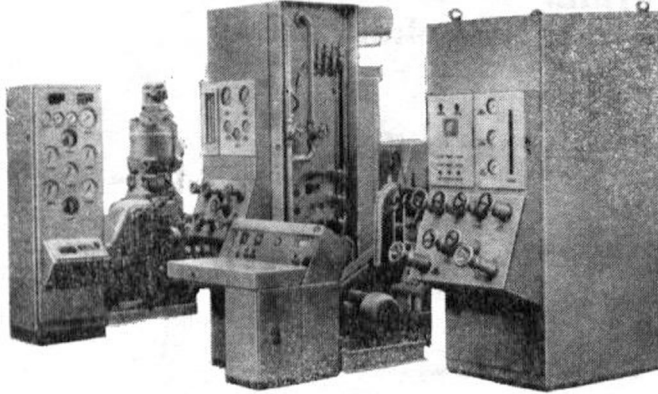
**Kervansaray Mocampları
Türk turizminin hizmetinde...**



1988 İZMİR/İSTANBUL

OKSİJEN KAPASİTELERİ SAATTE 10 İLÂ 7.000 m³ ARASINDA DEĞİŞEN
HAVA SEPARATÖRLERİ

O₂	Ne	Kr	N₂	Ar	He
<u>Modeli</u>	<u>Kapasitesi</u> (m ³ /saat; kg/saat) oksijen/nitrojen	<u>Cisim hali</u>	<u>Basınç</u> kfg/cm ²		
SKDS-70M	70 73	100 70	kuru gaz	165	
			sıvı		
KZhAZh-0.04	40 36	40 36	kuru gaz	200	
			sıvı		
K-0.15	165 90	70	kuru gaz	165	
			sıvı		
K-0.4	460 250	220	kuru gaz	165	
			sıvı		
KZh-2	2000 2000 argon -45	2000 2000	sıvı gaz sıvı	165 165	



Türkiye'de müracaat adresi:
SSCB TÜRKİYE TİCARET MÜMESSİLLİĞİ
Atatürk Bulvarı No. 106 Yenışehir, ANKARA
Telefon : 12 16 80 - 12 53 90
Telgraf : VNESHORG ANKARA

İhracatçı:

TECHMASHEXPORT





Lisanslar Know-How Teknoloji

V/O LICENSINTORG, Moskova
Sağladığı : fen ve tekniğin yanı sıra sanayi
ve imalatın her dalında patent
lisanslar,
düzenlediği : "teknoloji" yardımıyla birlikte
ticari esaslara dayalı
anlaşmalar.

metalurji - tıp
döküm sanayi - kimya
genel teknoloji
makina mühendisliği
kaynak - enerjetikler
gıda maddeleri - tekstil sanayii
elektronik - otomasyon sanayii

Türkiye'de müracaat adresi :
SSCB TÜRKİYE TİCARET
MÜMESSİLLİĞİ
Atatürk Bulvarı no. 106
Yenişehir, ANKARA
Telefon : 12 16 80 - 12 53 90
Telgraf : VNESHORG ANKARA

İhracatçı :

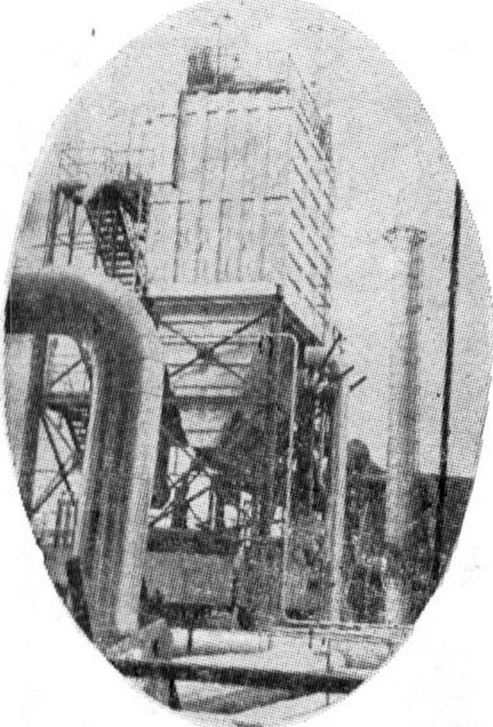
LICENSINTORG

31. Kakhovka
Moscow M-461- USSR
Tel. : 122-02-54
Telex : 7246



GEMONT genel montaj ve izolasyon koll. Őti

Müh: RECAİ DAVRAN ve Ort.

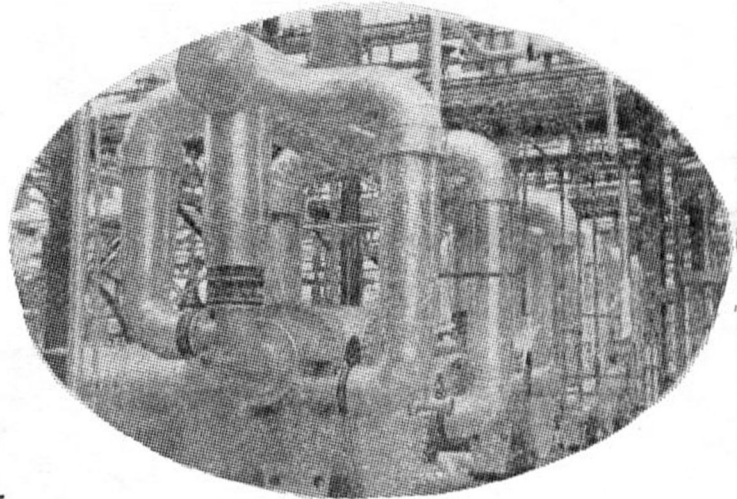


**İZOLASYON TEKNİĞİNİ
TÜRKİYE'YE KAZANDIRAN
GRUP OLARAK
EMRİNİZDEYİZ..**

- ✱ SAÇ KAPLI ISI İZOLASYONLARI
- ✱ SOĞUK DEPO ve RUTUBET İZOLASYONLARI
- ✱ ASMA TAVANLAR, SANDVIÇ SİSTEM İZOLELİ ÇATILAR

REFERANSLARIMIZ:

- 1- PETKİM Sentetik Kauçuk
ve Karbon Siyahı Fb. ları
50.000 m² izole sathı
- 2- İSKENDERUN DEMİR ÇELİK
TESİSLERİ
60.000 m² izole sathı
- 3- ALEMDAR Kimya Fb. ları
PENDİK-İst.
- 4- KİMSAN A.Ş. Fb. ları-İZMİT
- 5- MİNTAX Deterjan Fb. ları
- 6- ANADOLU Çimento Fb. ları-KARTAL



Adres: Şişhane, Okçumusa Cad. No.2 Kat 6 Tezgül han-İSTANBUL
Tel: 44 42 10 — Telg: İZOMONT-İSTANBUL

V/O Neftechimpromexport

Petrol Rafineri, Petrokimya, Kimya ve Selülozik - Kâğıt Tesislerini İhraç Etmektedir.

Hizmetlerimiz aşağıdaki kalemleri kapsamaktadır :

Petrol Rafinerileri için aşağıda belirtilen teknolojik üniteler :

- Elektrik usulü ile ham petrolü tuzsuzlaştırma ve susuzlaştırma
- Petrolü atmosferik ve atmosfer - vakuum damıtma üniteleri
- Petrol mamulleri katalitik seyirlerle rafine edilmesi ve yüksek oktanlı gazolin üretimi
- Aromatik hidrokarbonların katolitik seyirlerle elde edilmesi
- Gaz fraksiyonasyon
- Kükürt, bitüm, endüstriyel yağlar, parafin yağlı asitler ve diğer mamullerin istihsalı

Hidrokarbonlardan organik sentezin mamulleri olan amonyak, nitrik asit, azot ve fosfor gübreleri, fosfor ve fosfor tuzları, sülfirik ve fosforik asitler, kalsiyumlu ve kaustik soda, klor, sentetik kauçuk, ispirto ve diğerleri istihsal edecek teknolojik tesisler.

V/O NEFTEHİMPROMEXPORT doneleri toplarlama ve tetkik işlerini, projelendirme, inşaatı nezaret altında tutmakta, montaj, ayar ve işletmeye alma işlerini, ekipman, malzeme ve yedek parça sevkiyatını müşterinin teknik personelini hem Sovyetler Birliğinde hem de müşterinin memleketinde öğretime tabi tutup yapmaktadır.

Adresimiz :

**V/O Neftechimpromexport, 18/1,
Övchinnikovskaya nab., Moscow,
11 33 24 USSR**

Telgraf adresi :

**Neftechimpromexport. Moscow
Telefon : 220 - 11 - 09**

V/O NEFTEHİMPROMEXPORT'un teknik yardımı ile Türkiyede 1972 yılında Bandırma'da 120 bin ton/sene kapasiteli Sülfirik asit fabrikası yapılmıştır. 1973 yılında Ali-ağa'da (İzmir) Petrol rafinerisi kurulmuştur, kapasitesi 3 mln. ton/sene. Her iki tesis başarı ile işletilmektedirler.



herzaman

KLINGER

anımsanır.

vana, küresel vana, çek valf veya seviye göstergesi söz konusu olunca...

YAKACIK MAKİNE FABRİKASI
DÖKÜM VALF SANAYİ ve TİCARET A.Ş.

FABRİKA : Ankara Asfaltı - KARTAL - İSTANBUL
Tel : 53 40 73
BÜRO : Tel : 45 46 20
MAĞAZA : Necatibey Cad. 41/3 - KARAKÖY
Tel : 44 33 71 İSTANBUL
TELGRAF : KLINGER VANA - İSTANBUL