

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ
KM 481 -KİMYA MÜHENDİSLİĞİ LABORATUVARI II
KATI YAKITLAR

Yakıtlar oksidasyonla ısı ve ışık veren, bunun neticesinde büyük enerji kazandıran maddelerdir. Yakıtlar esas itibariyle karbon (C) ve hidrojen (H) bileşikleridir.

SINIFLANDIRILMALARI:

A – Gaz Yakıtlar

- 1- Tabii yakıtlar
 - a- Tabii gaz ve fraksiyonları (Yer gazı)
 - b- Sıvılaştırılmış petrol gazları (LPG)
- 2- Sentetik gaz yakıtlar
 - a- Kok fırını gazı,
 - b- Su gazı,
 - c- Asetilen,
 - d- Jeneratör gazı (producer gas)
 - e- Yüksek fırın gazı.

B- Sıvı Yakıtlar,

- 1- Tabii sıvı yakıtlar
 - a- Petrol veya ham yağ
- 2- Sentetik sıvı yakıtlar
 - a- Petrol fraksiyonları ve atıkları
 - b- Kömür katranı ve fraksiyonları
 - c- Alkoller

C- Katı yakıtlar

- 1- Tabii katı yakıtlar
 - a- Odun
 - b- Turba
 - c- Linyit
 - d- Taş kömürü
 - e- Antrasit
- 2- Sentetik katı yakıtlar
 - a- Kok
 - b- Odun kömürü
 - c- Briket
 - d- Petrol koku,
 - e- Koloidal yakıt ve pulvarize kömür

Bu yakıtlar enerji ihtiyacımızın toplamının %90'ını karşılarlar. Geri kalan %10 su gücü ve diğerleridir.

Bize şu anda gerekli olan katı yakıtlardan kömürler genel olarak iki maksatla kullanılır.

1. Isıtıcı, enerji verici olarak
2. Kimya endüstrisinde ana madde olarak

Isıtıcı ve enerji verici olarak kullanıldığı sistemler:

- 1- Izgarasız yakma sistemleri
 - a- Döner fırınlar
 - b- Şaht fırınlar
 - c- Elektro fırınlar
 - d- Gaz alev fırınlar
 - e- Pulverize fırınlar
- 2- Izgaralı yakma sistemleri
 - a- Döner ızgaralı sistemler
 - b- Izgarası hareketli basamaklı sistemler
 - c- Sabit ızgaralı kazanlar
 - d- Sabit ızgaralı alttan helezonik itmeli sistemler
 - e- Sabit ızgaralı basamaklı sistemler
- 3- Akışkan yataklı sistemler
 - a- Klasik akışkan yataklı yakma sistemleri
 - b- Hızlı rejimli akışkan yataklı sistemler

Kazanlarda ısıtma yüzeyi ısı iletiminin vaki olduğu yüzeylerin toplamıdır. Kazan cinsine göre ısıtma yüzeyi değişir. Kazan gücü ise 1 m² ısıtma yüzeyinin 1 saat zarfında hasıl ettiği buharın kg cinsinden ağırlığıdır. Kazanın gücü yakıtın kalorisine, ocağın çekme kabiliyetine, taze havanın girme ve yanmış buharların çıkma hızına (Ocağın çekmesi mm su sütunu ile ölçülür.), ızgara yüzeyinin ısıtma yüzeyine oranına (1m² ızgara yüzeyine ne kadar ısıtma yüzeyi düşerse, güç o kadar artar.), kazanın tipine ve yapısına bağlıdır.

Buharlaştırma Sayısı: Belirli bir miktar buhar elde etmek için harcanması lazım gelen kömür miktarıdır.

Kazanın Verimi: Enerji istihsal etmek için harcanmış kömüre mukabil elde edilen enerji miktarı, yani elde edilenin harcanana oranıdır. Teorik olarak 1 kg kömür 7000 kcal'dir. 1 KWS ise 860 Kcal'dir. Yukarıdaki örnek kazanda 1,29 KWS enerji elde edilmiştir. Halbuki 1 kg kömürden 7000/860 KWS enerji elde edilmesi lazımdır. Buna göre verim $1,29 \times 100 / 8,15 = 15,8$ yani %15,8'dir. Az görünmesine rağmen oldukça büyük bir verimdir. Kazan verimleri normal olarak %12 ile %1 arasında değişir. Bugüne kadar en yüksek verim İngiltere'de bir denemede saf oksijen yakarak %30 elde edilebilmiştir.

Bu izahlardan sonra, yukarıda belirtilen kullanılma yerlerine göre, kömürün özelliklerinin belirlenmesi, bazı değerlerin elde edilmesi lazımdır. Genel olarak bazı tip kömürlerin özellikleri aşağıda tabloda gösterilmiştir.

Yakıt Cinsi	Uçucu Madde	Sabit C	Kükürt	H ₂	C	N ₂	O ₂	Isı Değeri Btu/lb
Odun				6,02	50,16	0,09	43,4	8316
Odun kömürü				1,0	84,0			12850
Linyit	52,9	47,1	1,5	5,1	70,5	1,5	21,4	12160
Taşkömür	30,2	69,8	1,1	5,9	87,1	1,4	4,5	15560
Antrasit	6,2	93,8	0,6	2,7	94,0	1,0	1,7	14070

(Bu kömür numuneleri Pennsylvania (US) dan çıkan kömürlerden alınmıştır.)

Yine aynı kömürler için,

	Nem %	Kül %	Tam yanma için gerekli hava		Tam yanmada teşekkül eden duman		Açığa çıkan su lb / lb kömür
			Cu ft	lb	Cu ft	lb	
Odun		0,37	78,6	6,0	88,1	7,0	0,53
Odun kömürü	12,0	3,0	131,2	10,02	132,5	10,87	0,12
Linyit	6,34	7,93					
Taşkömür	1,44	6,18	139,0	10,6	145,1	11,53	0,49
Antrasit	2,26	12,69	127,5	9,57	130,4	10,63	0,23

Katı yakıtların analizleri:

Daha önce bahsedildiği gibi kömürlerin, kullanıldıkları yerlere göre özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Bunlar, ısı değerleri, bileşimleri, ihtiva ettikleri nem miktarları, koklaşma değerleri, ihtiva ettikleri uçucu madde miktarları v.s. dir.

Kömürlerin ısı değerleri, cinslerine ve bununla değişen bileşimlerine göre farklılaşır.(Tablo) Genel olarak laboratuarda kalorimetre cihazı ile tayin edilirler. Ancak bu cihazın bulunmadığı anlarda Dulong ve Vondraçak denklemleri ile hesaplamak mümkündür.

$$\text{Dulong Formülü: } I_u = 81 C + 334,6 \left(H - \frac{O + N}{8} \right) + 25 S \text{ cal/gr}$$

Azot miktarı ihmal edilebilir olduğu zaman O+N/8 terimi O/8 alınabilir.Bu denklem O yüzdesi fazla olduğu zaman doğruluktan uzaklaşır. Bunun için Vondraçak empirik bir denklem vermiştir.

$$I_u = (89.1 - 0.062C') C + 270 \left(H - \frac{O + N}{8} \right) + 25 S$$

Bu denklemler yardımıyla bulunan üst ısı değerleridir.Alt ısı değerlerini bulmak için

$$I_a = I_u - 60 \text{ W}$$

W: numunede ağırlıkça % su miktarı.

Kömürlerin ihtiva ettikleri nem; kabanem ve higroskopik nem olarak iki türlüdür. Ancak linyit kömüründe, taş kömürü gibi etüvde kurutma uygun olmaz, zira 100-110 °C da linyit kömürünün okside olup yanması veya bozuşması bahis mevzuudur. Çünkü linyit kömürü taş kömürüne nazaran daha yen, bu yüzden de daha az kararlıdır. Kömürün ihtiva ettiği uçucu maddeler, yanma sırasında alevin durumuna tesir ederler.(uzun ve kısa alev). Alevin bu durumu ise ocaklarda, fırınlarda, kazan sistemlerinde çok önemlidir.Uçucu maddesi fazla olan kömürler uzun alevle yanarlar. Kül tayininde, kül miktarının, külün kalitesinin, kömürün kullanıldığı yerlere tesir etmesinden ötürü mühimdir.

NOT: C, S, O, N, H : Elementlerin ağırlıkça yüzdeleri

C' : Ağırlıkça sabit Karbon yüzdesi

Küller:

- a- Kolay eriyen 1200 °C
- b- Orta eriyen 1200 °C - 1400 °C
- c- Zor eriyen 1400 °C – 1600 °C
- d- Erimeyen 1600 °C olmak üzere dört türlüdür.

Koklaşma işlemi, koklaşma derecesinin tayini, dumansız yakıt elde edilmesi ve uçucu maddelerden ayrıca istifade edilmesi yönünden mühimdir.

Kömürlerin bileşimlerinin bulunması için yapılan analizlere kesin (ultimate) analizler, nem, kül, uçucu madde, ısı değeri ve koklaşma analizleri ise takribi(proximate analizlerdir.)

Analizlere geçmeden evvel, kömür numunelerinin hazırlanışında yapılan işlemlerin sıhhati yönünden önemlidir. Pek çok numune alma usulü vardır. Esas gaye aynı cins kömürlerde meydana gelebilecek lokal farklılaşmaları minimuma indirmek veya yok etmek, numuneyi homojenleştirecek karıştırmayı yapmaktır. Bu karıştırmamanın en çok uygulananı dörtleme usulüdür. Buna göre bir kömür yığını (birkaç kg) dörde bölünüp diyagonal gelen iki parça birbiri ile karıştırılıp tekrar dörde bölünüp diyagonal gelenlerin birbiri ile karıştırılması ve bu işlemlerin analiz yapılabilecek kadar kömür numunesinin elde kalmasına kadar devam edilmesidir. Analizlerde parça büyüklüğü de önemli olduğundan, kömürün analizlerde kullanılacak parça büyüklüğüne getirilmesi gerekir. Laboratuar çalışmalarında, bizim için gerekli olan büyüklük 196-256 Mesh lik elekten geçebilecek toz kömürüdür.

ANALİZLER

Kömür Analizleri:

Linyit ve Taş Kömürünün Ayırt Edilmesi:

Sırsız bir porselen üzerine taş kömürü ile çizilmiş çizgi siyah, linyit kömürü ile çizilmiş çizgi kahverengidir. Bu taş kömüründe karbonun fazla olmasındandır.

3 gr. toz halindeki linyit numunesi ve taş kömürü numunesi 120 ml su ve 40 ml % 33'lük NaOH ile su banyosunda 15 dakika bekletilerek kaynatılır. İyice çalkalanır, bekletilir, süzülür. Süzüntü taş kömüründe renksiz, linyit kömüründe ise humik asitten dolayı kahverenkli dir.

Su miktarı tayini:

Kaba rutubet: Yakıtın, ortam sıcaklığında, pratik olarak, sabit tartıma gelene kadar kurutulması sureti ile yapılır. Numune, darası alınmış bir kaba konur. Muntazam olarak yayılır. Relatif rutubet (%60+10) olan havada 20 °C'da sabit tartıma gelene kadar tutulur. Bu sırada numune toz ve şiddetli hava akımından korunmalıdır.

$$\% \text{ kaba rutubet} = \frac{(a - b)}{a} \cdot 100$$

a- Kurutulmuş kömür tartımı gr. (ilk tartım)

b- Kurutulmuş kömür miktarı gr.

Higroskopik rutubet:

İki şekilde tayin edilir. Etüv metodu, Ksilol metodu. (Destilasyon)

Etüv Metodu: Havada kurutulmuş numune alınır. Bir petri kabına 25 gr. (su nisbeti düşük olması halinde 50 gr. 0,01 hassasiyetle tartılmış numune konur, petri kabının üzeri camı ile örtülerek (bir saat) tekrar 0,01 hassasiyetle tartılır. Etüve petri kabı açık olarak (saat camı yanında) konur. 106+2 °C'da sabit tartıma kadar kurutulur. Desikatöre alınmadan evvel petri kabı tekrar saat camı ile örtülür. Desikatörde soğutulur. Bu metodun linyite uygulanması hatalı neticeler verebilir.

$$\% \text{ Higroskopik nem} = \frac{(a - b)}{a} \cdot 100$$

a- Havada kurutulmuş kömür tartımı gr.

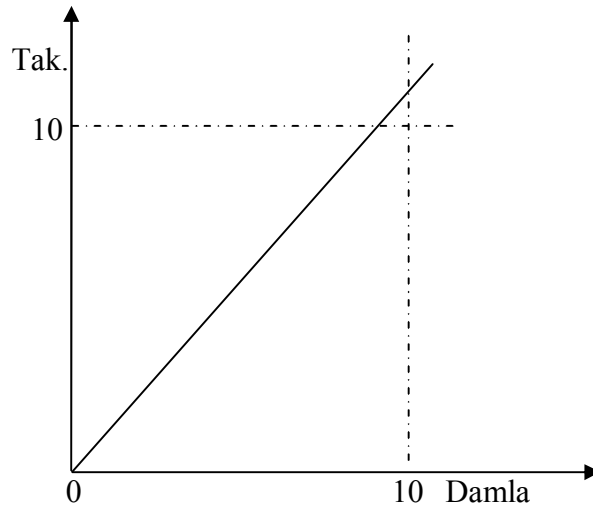
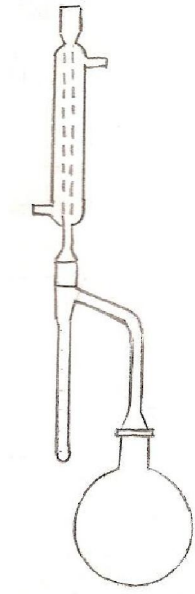
b- Etüvde kurutulmuş kömür tartımı gr.

Ksilol metodu: (Destilasyon metodu)

Numuneden 3-6 ml su vermeye yetecek kadar bir miktar (suyu çok olan numunelerden 30 gr. az olanlardan 50 gr.) kantitatif olarak tartılır, şekilde gösterilen cihazın 500 ml hacmindeki balonun içine konur. Buna evvelce su ile doyurulmuş 100 ml ksilol ilave edilir. Balona 0,01 ml'ye hassas ölçü kabı takılır, geri soğutucu altında ısıtma başlanır. Isıtma, destilasyonun, önce yavaş daha sonra, maddenin bir kısmı geçtikten sonra, daha hızlı olacak şekilde ayarlanır. Çok süratli ısıtmalarda destilat bulanık olur. İşlem süresinde soğutucudan geçen soğutma suyunun akışı durdurulur. Üst bölümdeki suyun kaynama noktası yakınına kadar ısınması sağlanarak, sıcak ksilol buharlarının, soğutucunun iç borusu etrafında birikmiş olan su damlalarını birlikte sürüklemesi temin edilir. Destilasyona, su tutucudaki su seviyesi sabit gelene kadar devam edilir (Takribi 3 saat). İşlem sonunda ölçü kabında

toplanmış olan destilat oda sıcaklığında soğuyuncaya kadar beklenir. Suyun hacmi kesinlikle okunur. Su, ksilol fazının baskısı altında olduğu için okunan hacim, gerçek hacimden farklıdır. Bunun için bir düzeltme grafiği hazırlamak gerekir. Ölçü kabı okunan işaretten biraz eksik miktarda ksilol ile doldurulur ve buna sıra ile 1, 2, 3, n ml su ilave edilir. Her ilaveden sonra okunan su seviyesi kaydedilir. İlave edilen su miktarı ile seviye arasında çizilen eğri, düzeltme grafiği olarak kullanılır. Böyle bir grafik, bir fikir vermek üzere şekilde gösterilmiştir.

Tayine başlamadan önce, cihazın bütün parçalarının bikromat sülfat asidi ile yağlardan tamamen temizlenmesi gerekir. Aksi takdirde su damlacıkları yağlı yüzeylere yapışıp kalarak, sonuçların hatalı olmasına sebep olur.



Bu temizleme işlemi kapları 15 dakika sıcak bikromat-sülfat asidi içerisinde tuttuktan sonra bol su ile iyice yıkayıp 10 dakika su buharı geçirmekle yapılabilir.

Taş Kömüründe Su Tayini:

(a)-Toz haline getirilmiş numune ağız açık olarak vezin kabında 105°C sabit tartıma kadar tutulur. Aradaki farktan % su hesaplanır.

(b)-Linyitte Su Tayini: Burada daha ziyade ksilol konur ve kaynatılır. Su tuzağında toplanan suyun hacminden % rutubet hesaplanır.

Kül Tayini:

Kaba rutubet tayininden sonra toz edilmiş kömürden 2-3 g alınarak platin krozede tartılır. Evvela hafif bek alevinde kroze meyilli olarak kızdırılır. Arada sırada Pt telle karıştırılır. Yanma bittikten sonra 50°-800°C kızdırılıp sabit tartıma getirilir. En iyisi termo element kontrolü ile muffel fırında (850°-900°C da) 300 mm genişlik 50 mm derinlikte köşeli porselen kayıkçıkta yapılmalıdır. Deney porselen kroze ile de yapılır. Linyit ve taş kömüründe kül tayini aynıdır.

Koklaştırma Numunesinin Hazırlanması

Numune 105°C de sabit tartıma kadar bekletilir, desikatörde soğutulur. Kurumuş numune 0,2 mm lik elekten geçecek şekilde öğütülür. Öğütme sırasında bütün numunenin elekten geçmesi şarttır. Numunenin çok az kalan kısmı bile, nasıl olsa sonunda bölünecek diye atılamaz. Zira zor öğütüldüklerinden dolayı sona kalan bu maddeler daha ziyade silika ve benzeri kül maddelerini teşkil eder.

Taş kömüründe Ham Kok Tayini

Toz edilmiş taş kömüründen 1 g alınarak ağırlığı 20 g , derinliği 4 cm, alt çapı 20, üst çapı 20 cm olan kroze konur ve ağzı kapatılır. Bir üçgen üzerine oturtulur. Bunzen beki alevinin uzunluğu 20 cm olacak şekilde ayarlanır. Mavi alevle kroze arasında bir santim mesafe olmalıdır. Böylece 7 dakika ısıtılır. Kroze soğutulup tartılır. Kalıntı ham koktur.

Linayitin koklaşması:

Koklaştırma Finkler metoduna göre yapılır. 1,00+0,005 g havada kurutulmuş numune alınır ve sırsız bir porselen kroze tartılır. Potadan havayı çıkarabilmek için numuneyi toz halinde sürüklemeyecek surette 10 dak. H₂SO₄ de kurutulmuş hava gazı veya H₂ sevk edilir. Sonra 2 dak. müddetle küçük bir bunzen beki alevinde ısıtılır. Alev tedricen büyütülür. Bu esnada kroze her iki taraftan alevler sarılacak şekilde ısıtılır. Gazlaştırılan maddenin sarı alevi kaybolunca kroze ve kapağının dış kısmında ki yanabilen madde kısımları da akkor haline getirmek için kroze yandan kuvvetle ısıtılır. Böylece koklaştırma 3 lü bek üzerinde 10 dak. da sona ermiş olur. Kroze havagazı veya H₂ akımında soğutulur ve tartılır.

Kömürde Eschka Yöntemiyle Kükürt Tayini:

1g örnek, iki kısım kızdırılmış MgO ve bir kısım susuz Na₂CO₃ veya aynı miktarda Na₂CO₃ ve K₂CO₃ karışımından (eschka karışımı) 3g alınarak iyice karıştırılır. Karışım platin veya nikel kroze konur, üstten kuvvetlice ısıtılır. Ara sıra platin telle karıştırılır. Kızıl dereceye kadar ısıtıldıktan sonra karışımda siyah tanecikler kalmaz. Kızdırma fırında sıcaklık yavaş yavaş yükseltilerek 800±25°C' de yapılabilir. Kroze, içinde 100ml su bulunan bir behere konur ve hafifçe ısıtılarak kütlenin suyu geçmesi sağlanır. Kroze saf suyla yıkanarak beherden çıkarılır. Behere 25ml derişik HCl ilave edilir. Kükürdü yükseltgemek için H₂O₂ konur ve kaynatılır. Süzülür ve süzüntü metil oranj damlatılarak seyreltik NaOH ile hafif kalevilendirilir. 1ml, 1N HCl ilave edilip hafifçe kaynatılarak pipetle %10'luk BaCl₂ damlatılır ve bagetle devamlı karıştırılır. 15 dak. Kaynatılır ve iki saat kaynama sıcaklığının altında bekletilir. Çözelti süzülür ve sıcak saf su ile yıkama suları AgNO₃ ile çökelti vermeyinceye kadar yıkanır. Çökelti platin ve porselen kroze bek alevinde yakılıp 925°C' de sabit tartıma getirilir. Birde Eschka karışımı ile tanık deneme yapılır.

$$\%Kükürt = \frac{A - B}{T} \times 13.4$$

A: Örnek ile bulunan BaSO₄ miktarı

B: Tanık deneyile bulunan BaSO₄ miktarı

C: Örnek tartımı

Kömürde Azot Tayini:

Azot tayini kjeldahl yöntemiyle yapılır. 1g örnek örnek kjeldahl balonunda 7-10g K₂SO₂ ve 0.6-0.8g metalik civa ile 30 ml derişik H₂SO₄ parçalanır. Ilıkken üzerine birkaç KMnO₄ kristali atılır ve yükseltgenmenin tam olması sağlanır. Soğuk balona 200ml saf su ilave eldir. %4'lük 25ml 0.1N K₂S ilave edilerek civa çöktürülür. Fenolftaleyn indikatörü yanında %40'luk NaOH ile bazik yapılır. Bundan önce soğutucunun ucu ayarlı 25ml 0.1N H₂SO₄'e bastırılmış olmalıdır. Saatte 100ml destilat toplanacak şekilde balonlar ısıtılır ve 150-200ml destilat toplanacak şekilde balonlar ısıtılır ve 150-200ml destilat toplanınca işlem sona erer. Asidin fazlası 0.1N NaOH çözeltisiyle titre edilir.

Analiz Neticeleri:

%Higroskobik su = a

% Kül = b

% Ham kok = c

% Uçucu madde = e

% Saf kok = c-b

% Yanabilen saf kömür = 100-(a+b)

% Saf kömürde saf kok = $\frac{c-b}{100-(a+b)} \cdot 100$

% Ham kokta kül = $\frac{b}{c} \cdot 100$

% Uçucu madde = 100-(a+c)

SORULAR:

1. Dörtleme metodu ile numune alma nasıldır?
2. Linyit ve taş kömürünün ayırt edilmesi deneyini açıklayınız.
3. Etüv metodu ile linyit kömüründe hidrokskobik su tayini neden yapılamaz?
4. Ksilol metodu ile higroskobik su tayininde bulanıklık hangi durumda görülür ve nasıl önlenir?