

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYASAL REAKSİYONLARIN İKİNCİ KANUN ANALİZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TENRİK GEMCİ

ANA BİLİM DALI : MAKİNA

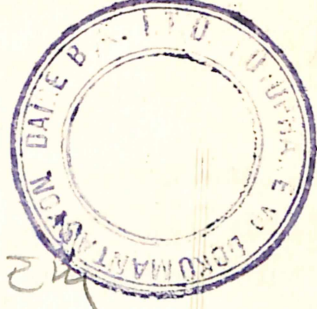
PROGRAMI : ENERJİ

1986

T.C.
İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İ.T.Ü. Makine Fakültesi
Deneme No. 8141
Kayıt No.
Fiatı
U D C

MAK
U251
027 G24



KİMYASAL REAKSİYONLARIN
İKİNCİ KANUN ANALİZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANA BİLİM DALI : MAKİNA
PROGRAMI : ENERJİ
MAK. MÜH. : Tefvik GEMCİ

TEZİ YÖNETEN : Doç.Dr. Aksel ÖZTÜRK



OCAK 1986

Ö N S Ö Z

Son yıllarda Avrupa ve Amerika'da termodinamik sistemlerin enerji ihtiyacı ve teknolojik kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi ikinci kanun analizine göre yapılmaktadır. İkinci kanun analizine göre yapılan hesaplarda enerjinin kalitesindeki (iş yapabilme potansiyeli) farklılaşma gözönüne alındığından birinci kanun analizine göre daha doğru sonuçlar vermektedir.

Kullanılabilir enerji kavramına dayanan ikinci kanun analizi için önce saf maddenin kullanılabilir enerji ifadesi, karışımların kullanılabilir enerji ifadesi ve kimyasal reaksiyonlu işlemlerde kimyasal maddelerin kullanılabilir enerji ifadesi çıkarılmıştır.

Kullanılabilir enerji denklemiyle de iş, ısı ve maddenin kullanılabilir enerji terimleri ile kayıp kullanılabilir enerji arasındaki bağıntı verilmiştir.

İzmit-Seka Kağıt Fabrikaları tesislerinde yapılan ikinci kanun analizi neticesinde enerji ekonomisi (daha verimli kullanılması) sağlanabileceği görülmüştür.

Memlekemizde halen birinci kanuna göre yapılan termodinamik sistemlerin analizi ikinci kanuna göre yapılarak enerjinin daha verimli kullanılması sağlanacaktır.

İzmit-Seka Kağıt ve Selüloz Fabrikası tesislerinde yapılan inceleme ve araştırmalarda her türlü kolaylığı gösteren yönetici ve mühendislere teşekkür ederim.

Teşvikleriyle çalışma azmi veren ve çalışmalarım da değerli zamanlarını esirgmeden yardım eden Doç. Dr. Aksel Öztürk'e şükranlarımı sunarım. Ayrıca yardımlarından dolayı Y.Doç. Dr. Abdurrahman Kılıç'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	ii
KULLANILAN SEMBOLLER	iv
BÖLÜM	
I. BAŞLANGIÇ	1
II. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
III. İKİNCİ KANUN ANALİZİ	5
3.1. Kullanılabilir Enerji	5
3.2. Kullanılabilir Enerji Denklemi	11
3.3. Mükemmel Gaz Karışımlarının Kullanılabilir Enerji	11
3.4. Kimyasal Kullanılabilir Enerji	14
3.4.1. Kimyasal Reaksiyonlarda Tersinir İş	15
3.4.2. Standart Formasyon Kullanıla- bilirliği	16
3.5. Tesirlilik (İkinci Kanun Verimi)	19
IV. KİMYASAL REAKSİYONLU İŞLEMLERE AİT UYGULAMA	20
4.1. İzmit-Seka Kağıt ve Selüloz Fabrikası.	20
4.2. Sülfite Selülozu Hazırlama Tesisi	22
4.2.1. Birinci Kanun Analizi Hesapları	24
4.2.2. İkinci Kanun Analizi Hesapları	31
V. NETİCE	38
EKLER	41
KAYNAKLAR	49

KULLANILAN SEMBOLLER

a	Aktivite (activity)
C_{p0}	Sabit basınçta mükemmel gaz özgül ısısı
d	Tam diferansiyel olan sonsuz küçük değişim
e, E	Özgül enerji ve toplam enerji
f	Fugasite (fugacity)
$\bar{f}_i$	i karışanının fugasitesi (fugacity of component i in a mixture)
g_0, G_0	Ölü halde özgül Gibbs enerjisi ve toplam Gibbs enerjisi
h, H	Özgül entalpi ve toplam entalpi
i, I	Birim kütle başına tersinmezlik ve toplam tersinmezlik
k, K	Özgül kullanılabilirlik ve kullanılabilirlik (availability)
k_a	Özgül akış kullanılabilirliği (flow availability, exergy)
k_f^0	Formasyon kullanılabilirliği
m	Kütle
$\dot{m}$	Kütle debisi
M	Mol kütlesi
n	Mol sayısı
p	basınç
P_i	i karışanının kısmi basıncı
q, Q	Birim kütle başına ısı geçişi ve toplam ısı alışverişi
$\dot{q}$	Isıl güç, bir andaki ısı geçişi
R	Gaz sabiti
$\bar{R}$	Evrensel gaz sabiti
s, S	Özgül entropi ve toplam entropi
	Sıcaklık
u, U	Özgül iç enerji ve toplam iç enerji
v, V	Özgül hacim ve toplam hacim
$\bar{v}$	Hız
w, W	Birim kütle başına yapılan iş ve toplam iş alış-verişi

$\dot{W}$	Güç, bir anda yapılan iş
W_{ky}, W_{ky}	Birim kütle başına kayıp iş ve kayıp iş
Y, Y_n	Mol oranı
γ_i	i bileşenin aktivite katsayısı (activity coefficient)
z	Yükseklik
ϵ	Tesirlilik (ikinci kanun verimi)
η	Verim
δ	Tam diferansiyel olmayan büyüklüğün sonsuz küçük değişimi
x, X	Özgül kullanılabilir enerji (available energy) ve kullanılabilir enerji
X_a	Akış hâlinde kullanılabilir enerji

Alt indisler

A	Açık sistem
a	akış hali
d	doymuş buhar
ç	açık sistemden çıkış hali
Ç	çevre, yanma işleminden çıkanlar (products)
d	doyma
f	formasyon (oluşum)
g	açık sisteme giriş hali
G	yanma işlemine girenler (reactants)
S	sistem
tr	tersinir (reversible)
tz	tersinmez (irreversible)
o	civar, ölü hâl özellikleri

Üst indisler

-	molar özellik, (sembolün üzerine konulan)
.	bir andaki değişim
o	standard hâlde özellik

BÖLÜM I

BAŞLANGIÇ

Termodinamik analiz yapmanın gayelerinden birisi de ısı cihazların (thermal plant) iyilik derecesini (verim, tesir katsayısı) artırmaktır. Enerjinin korunumu esasına dayanan birinci kanun analizine göre mekanik iş ve ısı, enerji bakımından eşdeğer olarak gözönüne alınmakta ve birinden diğerine dönüşümün mümkün olup olmayacağı düşünülmektedir. Bu ise termodinamik kayıpların hesaplanmasında bizi yanıltmakta ve hatâlı sonuçlar vermektedir.

Bir termik makinaya giren yakıtın kimyasal enerjisinin büyük bir kısmı (yanma, karışım gibi tersinmezlikler ve işlem sonucu faydalanılamıyan düşük basınçtaki buhar v.b. nedenlerle) mekanik enerjiye dönüştürülemez. Mesela düşük basınçtaki buharın ısı enerjisinin maksimum % 33'ü, elektrik enerjisinin %97'i mekanik enerjiye dönüştürülebilmektedir. Bu yüzden sırasıyla birincisi düşük-derecede (low-grade) ikincisi yüksek-derecede (high-grade) enerji kaynağıdırlar. Netice olarak bir enerjinin derece veya kalitesindeki (quality) veyahut mekanik enerjiye dönüştürülebilmesindeki üst sınırı tanımlayan bir ölçü gereklidir. İşte bu ölçü, termodinamiğin ikinci kanununa dayanan kullanılabilir enerji (available energy, exergy, exergien) kavramıyla yapılmaktadır (bölüm .III).

İkinci kanun analizine göre hesaplanan kayıplar ve iyilik dereceleri (performans), işlem (process) boyunca enerji kalitesindeki farklılaşmayı vermesinden dolayı, birinci kanun analizine göre daha doğru ve güvenilir sonuçlar vermektedir. İkinci kanun analizi neticesinde geliştirecek olan yeni termik makinaları, yenilenemeyen enerji kaynaklarının hızla tükendiği günümüzde enerjinin daha verimli kullanılmasını sağlayacağı aşîkardır.

Son yıllarda nükleer yakıtlardan elektrik enerjisi üretimi artmasına rağmen fosil yakıtlar en önemli enerji kaynağı olma özeliğini korumaktadır. Meselâ fosil yakıtlar güç üretimi dışında kimya ve metalurji işlemleri, alan ısıtılması ve taşımacılıkta halâ kullanılmaktadır. Tüm bu uygulamalar ise değişik şekillerdeki kimyasal reaksiyonlardan meydana gelir.

Bu çalışmada önemine binaen kimyasal reaksiyon ihtiva eden termik makinalar ve işlemler incelenmiştir.

BÖLÜM II

KAYNAK ARAŞTIRMASI

Termik makinalarda meydana gelen kayıpların sebebi, hâl değişimi esnasındaki iç ve dış tersinmezliklerdir. İkinci kanun analiziyle hesaplanan tersinmezliğin (irreversibility) çok doğru sonuçlar vermesi, geliştirilecek yeni termik makinalarda iyilik derecelerinin artırılmasını sağlayacaktır.

İlk defa 1803'de Lazare Carnot mekanik enerji dönüşümlerinde maksimum işin (en yüksek verim) sürtünmesiz ve sistemi hareket ettiren kuvvetler farkının (dengesizliğin) sonsuz küçük olması (tersinir işlem) ile mümkün olacağını belirtmiştir. Sadi Carnot babası Lazare'nin bu fikrini ısı enerjisinin mekanik enerjiye dönüştürülmesine uygulamıştır [17] .

S.Carnot 1824 yılında yayınladığı "Reflections on the Motive Power of Heat" makalesinde herhangi bir sıcaklık farkının ısı makinasını tahrik edeceğini ve bu işin maksimum olabilmesi için sonsuz küçük sıcaklık farkında ısı geçişinin (tersinir olarak) meydana gelmesi ile mümkün olacağını bulmuştur [3] .

Bundan sonraki gelişmeler tersinir iş, tersinmezlik, maksimum tersinir faydalı iş (kullanılabilir enerji) kavram ve tarifleri, bunların termodinamik sistemlere uygulanması ile olmuştur [2,9] . Kullanılabilir enerji analizinin değişik sistemlere uygulanması (karıştırma ve kimyasal reaksiyon olmaması hali) ve bunlarla ilgili çalışmalar son zamanlarda oldukça artmıştır [8,15,19] .

A.Öztürk açık sistem için tersinir iş, tersinmezlik ve kullanılabilir enerji denkleminin integral şeklini elde etmiştir [10] .

Kullanılabilir enerji analizinin karışımlara (mükemmel gaz, ideal ve ideal olmayan çözeltiler) uygulan-

ması ise M.V. Sussman [17] ve T.J. Kotas [7] tarafından ele alınmıştır.

J. W. Gibbs kimyasal reaksiyonlarda ürünler ile reaksiyona katılanların (reactant) kimyasal potansiyel farkının iş vereceğini ve bunun maksimum olması için madde geçişinin sonsuz küçük kimyasal konsantrasyon farkında (tersinir madde geçişi) olması ile mümkün olacağını belirtmiştir [17].

Kimyasal reaksiyonların ikinci kanun analizine ait uygulamalar ise; akışkan yataklı buhar çevrimi [19] . propulsiyon jetler [4] . kağıt ve selüloz sanayii [6] v.b. değişik araştırmacılar tarafından yapılmıştır.

Ayrıca uygulama alanı olarak seçilen İzmit-Seka Kağıt ve Selüloz Fabrikası ünitelerinde yapılan inceleme, gözlem ve etütler [16] bu çalışmada faydalanılan kaynakları meydana getirmiştir.

BÖLÜM III.

İKİNCİ KANUN ANALİZİ

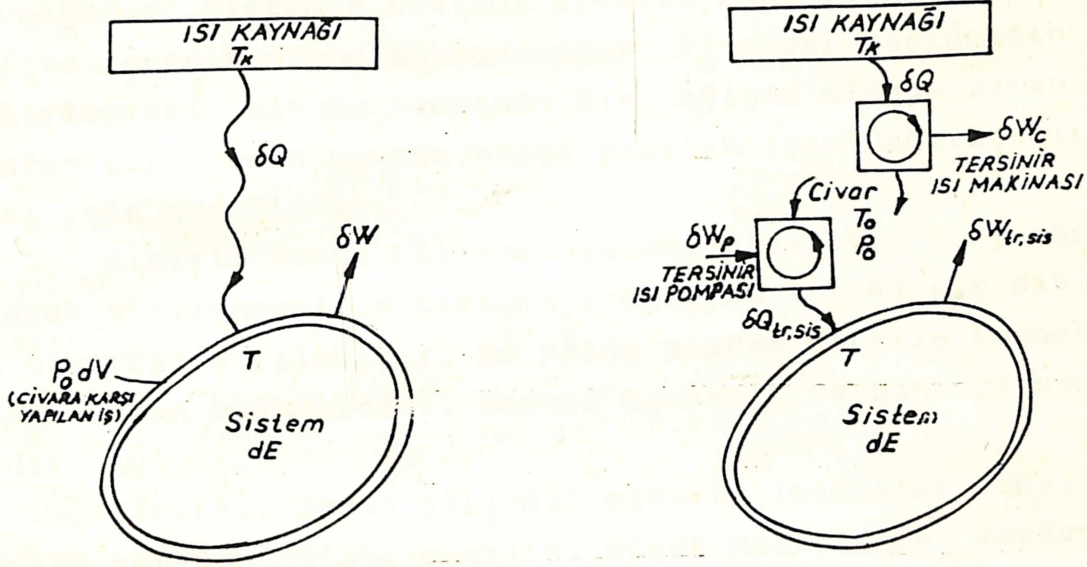
3.1. Kullanılabilir Enerji

Her gerçek hâl değişimi belirli bir hızda husule gelir ve termodinamik denge hâline sapmalar sonlu mertebededir. Bu yüzden gerçek hâl değişimleri herhangi bir mertebede tersinmezdir. Tersinmezliğe sebep olan faktörlerin en önemlileri: (1) sürtünme, (2) sonlu basınç farkında genişleme, (3) sonlu sıcaklık farkında ısı geçişi, (4) mekanik ve elektromagnetik histerizis (mıknatıslanma), (5) sıfır olmayan rezistansdan akan elektrik akımı, (6) yanma, (7) iki farklı maddenin karışımı, (8) serbest düşme v.s. dir. Bir sistemin tersinir işi; gerçek hâl değişimine benzeyen, fakat bütün işlemlerin tersinir olduğu ideal bir hâl değişiminden elde edilecek işdir. Sonsuz küçük bir hâl değişiminde sistemden elde edilecek tersinir işin (Şekil 1.)

$$\delta W_{tr} = \delta Q (1 - T_o / T_K) - dE + T_o dS \quad (1)$$

olduğu görülür. Bir sistemin veya açık sistemin hareketli sınır işinin bir kısmı civara karşı yapılır. Tersinir iş teriminden civar basıncına karşı yapılan iş çıkarılırsa tersinir faydalı iş elde edilir. Buna göre tersinir faydalı işin

a) sistem için



şekil 1. Sistemin (a) gerçek, (b) tersinir hâl değişimi [10] .

$$\delta W_{tr, fay} = \delta Q (1 - T_0/T_K) - dE + T_0 dS - P_0 dV \quad (2)$$

b) açık sistem için

$$\dot{W}_{tr, fay} = \dot{Q}_A (1 - T_0/T_K) - \frac{d}{dt} \int_V P (e - P_0 v - T_0 s) dV - \int_A \rho (e - P v - T_0 s) - (\vec{V} \cdot \vec{n}) dA \quad (3)$$

oldukları görülür [10] .

Bir sistem civarı (yakın çevresi) ile termodinamik denge hâlinde ise bu hâle ölü hâl (dead state) denir. Sistem ölü hâlde iken, civarın, sistem üzerinde hiçbir tesiri olmaz, bu hâlde sistem artık hiç iş yapamaz. Ölü hâlin seçilmesinde referans olarak yalnız ısı ve mekanik dengeler gözönüne alınırsa buna şartlı denge (restricted equilibrium) ve ısı ve mekanik denge yanında kimyasal denge de gözönüne alınırsa buna şartsız denge (unrestricted

equilibrium) denir [7].

Sistemin sıcaklığı referans civar sıcaklığı T_0 'a eşitse bu hâlde civarla ısııl denge mevcuttur. Bu durumda sistemin ısı enerjisinden faydalanılamaz. Yani T_0 civar sıcaklığındaki bir sistem sıfır-derecede (zero-grade) ısı kaynağıdır. Sistemin basıncı civarın basıncı P_0 değerine eşitse mekanik denge sözkonusudur. P_0 civar basıncının belirlenmesi, sistem hacminde bir değişme olduğu zaman sistem tarafından civara karşı yapılan işin değerlendirilmesi için gereklidir.

Sınırlı denge hâlinde sistem, civarıyla kimyasal olarak etkilenmeyi ve karışmayı önleyen fizikî bir sınır-
la civardan ayrılmıştır. Bu hâlde sistem civarın konsant-
rasyonundan bağımsızdır, sadece sıcaklık ve basınca bağ-
lıdır.

Sınırsız denge hâlinde, civarın (atmosfer, okyanus-
lar ve yeryüzü) Gibbs Enerjisi düşük maddelerden meydana
geldiği kabul edilir. Yani civar sıfır-derecede madde ve
ısı kaynağından meydana gelmiştir. Meselâ fosil yakıtlar
yüksek-derecede madde (high-grade substances) kaynağı,
geotermal enerji yüksek-derecede ısı enerjisi kaynağı
(high-grade thermal energy) dırlar. Bu durumda sırası
ile kimyasal ve ısııl denge sözkonusu değildir.

Akış hâlindeki bir maddenin hızıyla gösterilen
kinetik enerji, ideal şartlar altında, tamamıyla mekanik
işe dönüştürülebilir. Yeryüzüne göre hızlar izafi olarak
düşünüldüğünde bir maddenin kinetik kullanılabilir ener-
jisi, o maddenin kinetik enerjisine eşit olur. Aynı şe-
kilde herhangi bir referansa (meselâ deniz seviyesi)
göre değerlendirildiği zaman bir maddenin potansiyel
kullanılabilir enerjisi de, o maddenin potansiyel enerji-
sine eşit olacaktır. Meselâ bir barajda biriken su yüksek-
derecede potansiyel enerji kaynağıdır.

Sistem, verilen bir hâlden ölü hale gelinceye kadar
bütün işlemlerin tersinir bir şekilde gerçekleştirildiği
ve ısı alışverişinin yalnız civar ile olduğu bir hâl de-
ğişiminde sistemden alınan iş, maksimum tersinir faydalı
iş veya sistemin kullanılabilir enerjisi (available energy)

adını alır. Buna göre (2) denkleminde $T_K = T_0$, ilk hâl indissiz ve son hâl ölü hâlde "o" indisi alınarak gösterilirse sistemin kullanılabilir enerjisi birim kütle başına

$$\chi = u + P_0 v - T_0 s - g_0 + \frac{v^2}{2} + g(z - z_0) \quad (4)$$

olur. Eğer kinetik ve potansiyel kullanılabilir enerjiler hariç tutulursa elde edilen

$$k = (u - u_0) + P_0(v - v_0) - T_0(s - s_0) \quad (5)$$

denklemini civar şartlarına bağlı olarak maddenin bir özeliği olmaktadır ki bu özeliğe kullanılabilirlik (availability) denilmektedir.

Akış hâlindeki maddenin maksimum tersinir faydalı işi, (3) denklemine $g_0 = h_0 - T_0 s_0$ ile çarpılan süreklilik denklemini $\left(\frac{d}{dt}\right) \int_V \rho dv + \int_A \rho (\vec{v} \cdot \vec{n}) dA = 0$ nin eklenmesiyle $T_K = T_0$ alınmasıyla elde edilen

$$\chi_a = h - T_0 s - g_0 + \frac{v^2}{2} + g(z - z_0) = \chi + (P - P_0)v \quad (6)$$

akış hâli için kullanılabilir enerji,

$$k_a = h - T_0 s - g_0 = k + (P - P_0)v = \Delta G_{T_0} \quad (7)$$

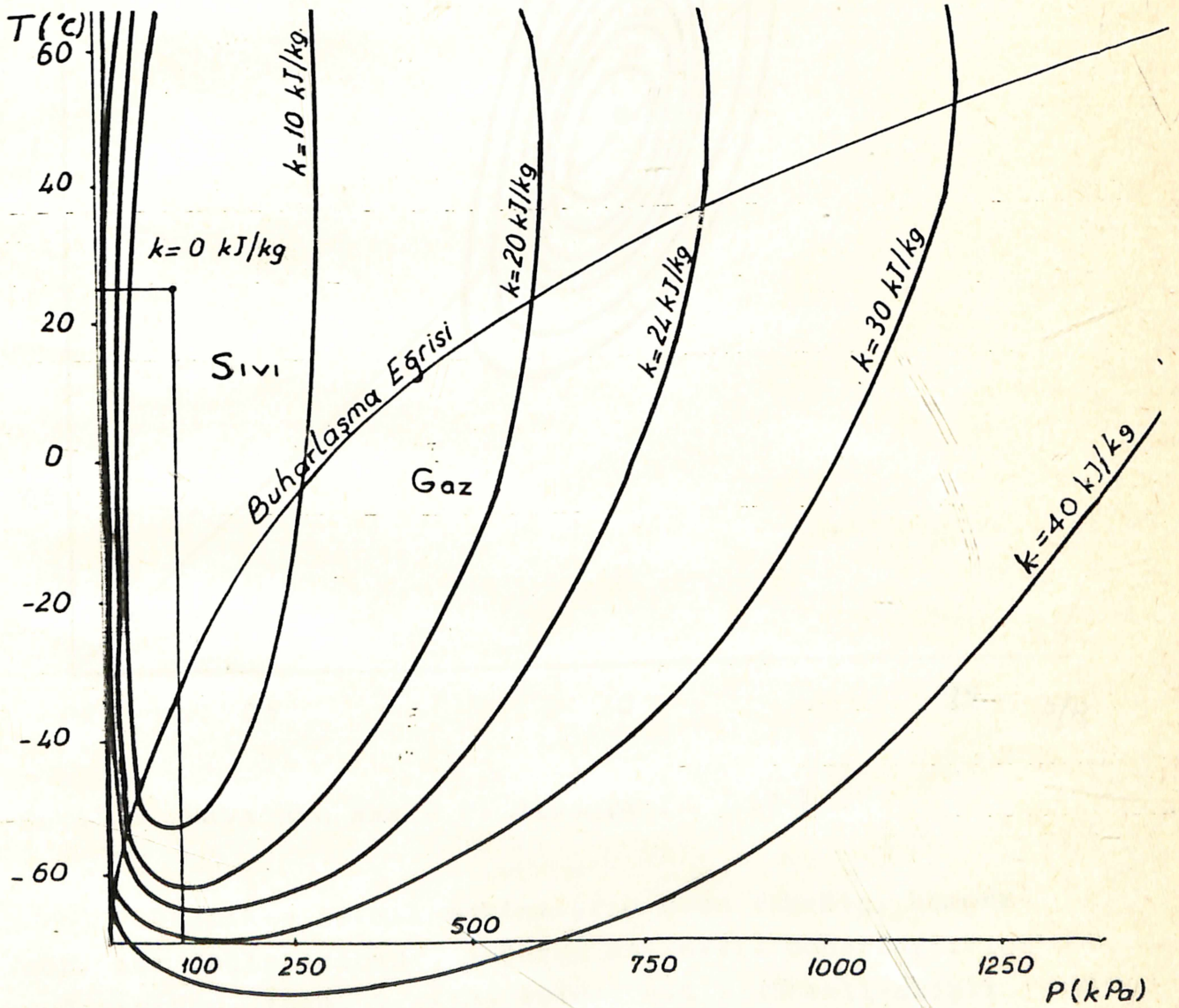
akış kullanılabilirliği (flow availability) adını alır.

Eğer saf maddenin mükemmel gaz hâlinde olduğu kabul yapılsa (7) denkleminde akış kullanılabilirliği ve kullanılabilirlik

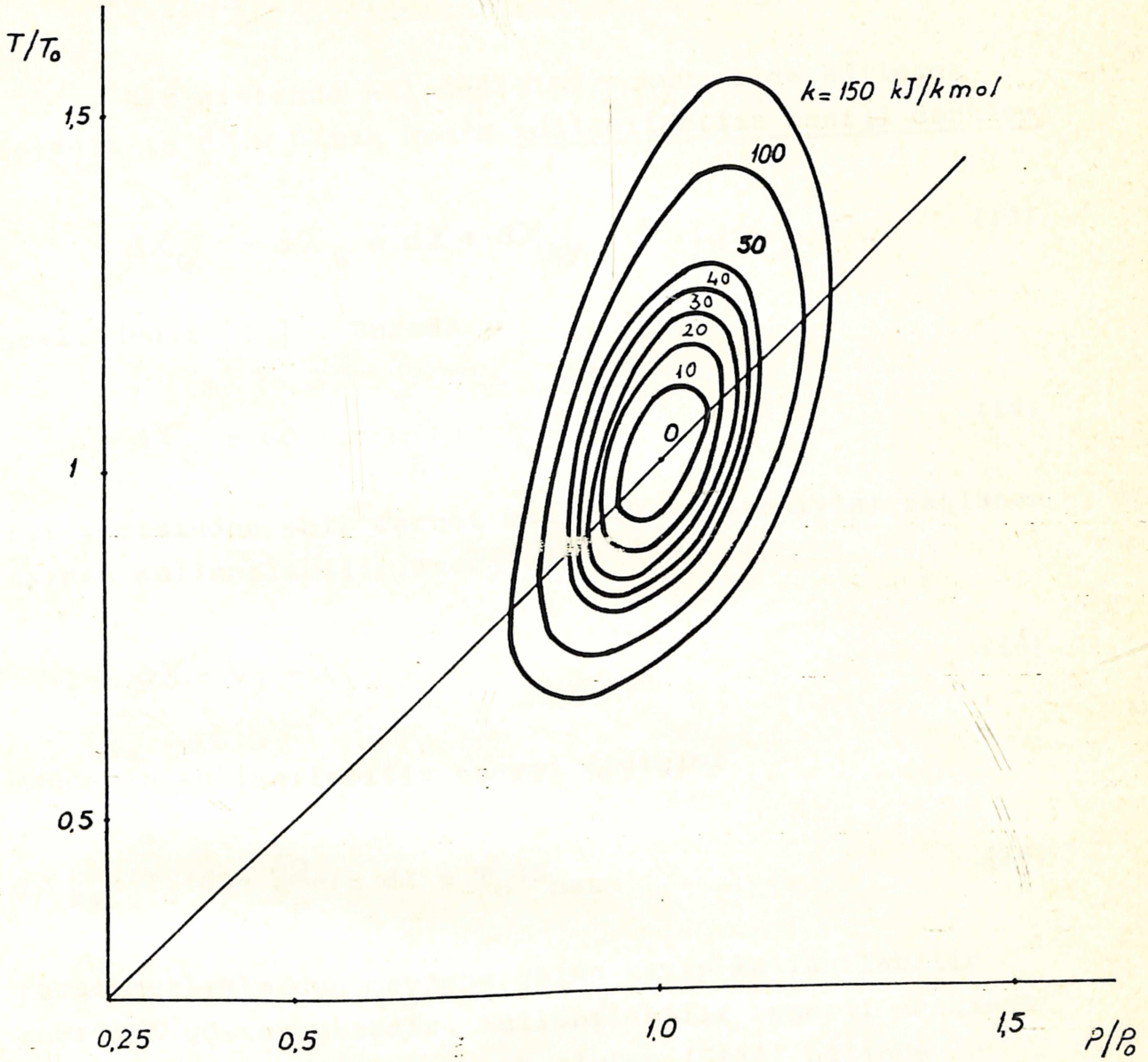
$$k_a = \int_{T_0}^T C_{p_0} dT - T_0 \left[\int_{T_0}^T \frac{C_{p_0}}{T} dT - R \ln \frac{P}{P_0} \right] \quad (8.a)$$

$$k = \int_{T_c}^T C_{v0} dT + P_0 \left(\frac{RT}{P} - \frac{RT_0}{P_0} \right) - T_0 \left[\int_{T_0}^T \frac{C_{p0}}{T} dT - \int_{P_0}^P \frac{dp}{P} \right] \quad (8.b)$$

şeklinde basınç ve sıcaklığa bağlı olarak hesaplanabilir. Şekil 2. ve Şekil 3. de sırasıyla Freon-12 ve Hava için basınç ve sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilirlik diyagramları görülmektedir.



Şekil 2. Freon-12 nin $k=k(P,T)$ diyagramı [12] .



Şekil 3. Hava'nın $k=k(P,T)$ diyagramı [12] .

Pratikte termik makinaların çoğu (türbin, kompresör, ısı değiştiricisi, soğutma makinası, buharlaştırıcı yoğusturucu, lüle, kısılma işlemi v.b.) sürekli-akışlı sistemlerdir. Kimyasal reaksiyon ve karışımın olmadığı işlemlerde maddenin bileşimi değişmemekte, sisteme giren ve çıkan madde miktarı (süreklilik denkleminde) sabit kalmaktadır. Sürekli-akışlı saf bir maddenin akış kullanılabiliirliği bir mol başına

$$\bar{k}_a = \bar{h} - T_0 \bar{s} - \bar{g}_0$$

olur

3.2. Kullanılabilir Enerji Denklemi

Bir sistemde hâl-değişimi sonucu elde edilecek faydalı iş dX_w olmak üzere kullanılabilir enerji denklemi

$$dX_Q - dX_w = dX + dX_{ky} \quad (13)$$

şeklindedir [10] . Burada

$$dX_Q = \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T_K}\right) = \eta_c \delta Q \quad (14)$$

ısı geçişinden (bir Carnot makinası vasıtasıyla) sağlanan ısının kullanılabilir enerjisi

$$dX = X_2 - X_1 \quad (15)$$

maddenin kullanılabilir enerji değişimi

$$dX_{ky} = T_0 \left(dS - \frac{\delta Q}{T_K}\right) = dI = T_0 dS_{net} \quad (16)$$

tersinmezliklerden meydana gelen kayıp kullanılabilir enerjiyi göstermektedir. Kullanılabilir enerji denklemi sürekli-akışlı, sürekli-açık sistem (SASA) hâlinde

$$\dot{W}_{fay} = \eta_c \dot{Q}_A + \sum \dot{m}_g x_{ay} - \sum \dot{m}_ç x_{aç} - \dot{X}_{ky} \quad (18)$$

olur.

3.3. Mükemmel Gaz Karışımlarının Kullanılabilir Enerjisi

Herhangi bir P basınç ve T sıcaklığındaki gaz karışımının kullanılabilirliği, her bir karışanın kısmî basıncı (P_i) ve karışım sıcaklığı (T) hâlimden standard referans hâl (ölü hâl, P_0 civar basıncı ve T_0 civar sıcaklığı)

ile dengeye ulaşırken meydana gelen kullanılabilirlik değişimlerinin toplamından ibarettir [17] . Gerçekte sıfır olan, herbir karışanın kendi ölü hâlindeki (formasyon) kullanılabilirliğini (Bölüm 3.4) k_i yi ekleyip çıkararak

$$K_{P,T}^{kar} = \sum_i (n_i \bar{k}_i)_{P_i,T} = \sum_i n_i (\bar{k}_{iP_i,T} - \bar{k}_{iP_0,T_0} + \bar{k}_{iP_0,T_0}) \quad (19)$$

yazılabilir. Neticede $(\bar{k}_{iP_i,T} - \bar{k}_{iP_0,T_0}) = \Delta \bar{k}_i$ karışanın kendi ölü hâline göre P_i izafi basınç ve T sıcaklığındaki kullanılabilirliğini göstermek üzere (19) denklemi

$$K_{P,T}^{kar} = \left(\sum n_i \Delta \bar{k}_i \right) = \left(\sum n_i \Delta \bar{G}_i \right) \quad (20)$$

hâlini alır. Sürekli-akış hâlindeki ikili (binary) gerçek gaz karışımı için akış kullanılabilirliği (20) denkleminde

$$\begin{aligned} K_{P,T}^{kar} &= n_A \Delta \bar{k}_{aA} + n_B \Delta \bar{k}_{aB} \\ &= n_A \left[(\bar{h}_A - T_0 \bar{s}_A)_{P_A,T} - g_{oA} \right] - n_B \left[(\bar{h}_B - T_0 \bar{s}_B)_{P_B,T} - g_{oB} \right] \end{aligned} \quad (21)$$

bulunabilir. Mükemmel gaz karışımı olması hâlinde karışımın akış kullanılabilirliği sabit basınçtaki özgül ısı denklemi ($\bar{C}_{P_0}(T)$) ve kısmî basınç oranı (y_i) kullanılarak

$$(K_a)_{P,T}^{kar} = n_A \left[\int_{T_0}^T \bar{C}_{P_{oA}}(T) dT - T_0 \left(\int_{T_0}^T \bar{C}_{P_{oA}}(T) \frac{dT}{T} - \bar{R} \int_{P_0}^{P_A} \frac{dP}{P} \right) \right]$$

$$+ n_B \left[\int_{T_0}^T \bar{C}_{p_{OB}}(T) dT - T_0 \left(\int_{T_0}^T \bar{C}_{p_{OB}}(T) \frac{dT}{T} - \bar{R} \int_{P_0}^{y_A P} \frac{dP}{P} \right) \right] \quad (22)$$

elde edilir. Sıcaklık farkının az olduğu hâl değişimlerinde ortalama özgül ısılar kullanılarak

$$(K_a)_{P,T} = n_A \left[\bar{C}_{p_{OA}}(T-T_0) - T_0 \left(\bar{C}_{p_{OA}} \ln \frac{T}{T_0} - \bar{R} \ln \frac{y_A P}{P_0} \right) \right] \\ + n_B \left[\bar{C}_{p_{OB}}(T-T_0) - T_0 \left(\bar{C}_{p_{OB}} \ln \frac{T}{T_0} - \bar{R} \ln \frac{y_B P}{P_0} \right) \right] \quad (23)$$

karışımın akış kullanılabilirliği hesaplanabilir.

T_0 sıcaklığı ve P^0 standard hâl basıncındaki saf maddelerin izotermal olarak karıştırılmasıyla elde edilen gerçek karışımlarda Gibbs enerjisi değişimi (ikili karışım için)

$$\Delta G_{T_0} = n_A (\bar{G}_A - \bar{g}_A^0) + n_B (\bar{G}_B - \bar{g}_B^0) = \bar{R} T_0 (n_A \ln a_A + n_B \ln a_B) \quad (24)$$

ile hesaplanır [20]. Burada $\bar{G}_A$ ve $\bar{g}_A^0$ sırasıyla A bileşeninin karışımdaki kısmi Gibbs enerjisi ve Standart hâldeki saf A maddesinin Gibbs enerjisi, ($a_A = \bar{f}_A / f_A^0$) A karışımının aktivitesi (activity) olmaktadır. Mükemmel gaz karışımı hâlinde

$$a_A = \frac{y_A P}{P^0}$$

olur ve (24) denklemi

$$(\Delta \bar{G})_{T_0} = \bar{R} T_0 \left(n_A \ln \frac{y_A P}{P^0} + n_B \ln \frac{y_B P}{P^0} \right) \quad (25)$$

hâlini alır. Bu şekilde T_0 sıcaklığında ideal olmayan çözelti ve karışımların Gibbs enerjisi değişiminden karışımın akış kullanılabilirliği hesaplanabilir.

A karışanının aktivite katsayısı (activity coefficient)

$$\gamma_A = \frac{a_A}{Y_A} \quad (26)$$

olmak üzere (24) denklemini

$$K_{\text{kar}}^{\text{To,P}} = \Delta G_{\text{To}} = \bar{R}T_O (n_A \ln \gamma_A Y_A + n_B \ln \gamma_B Y_B) \quad (27)$$

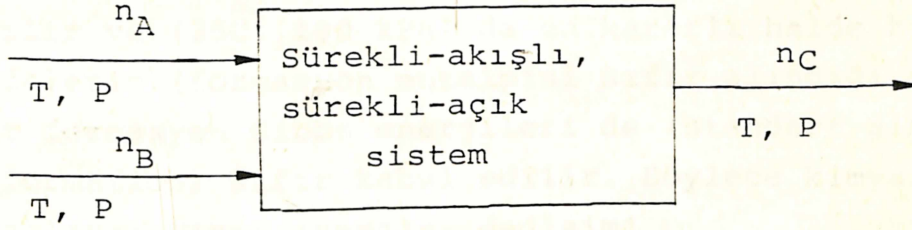
şeklinde yazılabilir. Katı ve sıvı çözeltilerde de geçerli olan bu denklemde $\gamma=1$ olursa ideal çözelti hâli meydana gelir.

3.4. Kimyasal Kullanılabilir Enerji

Yakıtlar ve kimyasal bileşikler civarla şartlı denge (restricted equilibrium) hâlinde olsalar bile atmosferdeki oksijen ile reaksiyona girmeye ve bunun sonucu ekzoterm reaksiyon ise ısı açığa çıkarma ve endoterm reaksiyonsa ısı alma potansiyeline sahiptirler. Kimyasal reaksiyon sonunda civarla kimyasal denge (madde alışverişinin durması) şartının da sağlanması gerekir.

Kimyasal reaksiyonlarda işlem esnasında maddenin cins ve miktarı değişir. Bu bakımdan atmosferde standart hâlde (Standart hal; 25C sıcaklıkta katı için 100 kPa basınçta saf madde, gaz için 100 kPa kısmi basınçta mükemmel gaz, çözelti için 1 molar konsantrasyonunda ideal çözelti şeklindedir [14].) en kararlı yapıya (biçime) (most stable form) sahip bulunan N_2 (gaz), H_2 (gaz), C(grafit), S(kristal), Fe(kristal), O_2 (gaz), Hg(sıvı) v.b. maddelerin entalpileri sıfır kabul edilerek, bunlardan elde edilen CH_4 , H_2O , CO_2 , OH, Wa, FeS_2 v.b. maddelerin oluşumu (formation) esnasında verilen veya çekilen ısı miktarı o maddenin standart formasyon entalpisi (standart enthalpy of formation) (h_f^O) adını alır.

Şekil 4'deki genel bir kimyasal reaksiyonda (reaksiyona giren ve çıkanların aynı P,T hâlinde bulunduğu) açığa çıkan reaksiyon ısısı (heat of reaction) veya yanma entalpisi (enthalpy of combustion)



Şekil 4. Yanma işlemi

$$(\bar{h}_{G\dot{C}})_{T,P} = (H_{\dot{C}})_{T,P} - (H_{\dot{G}})_{T,P} = n_C \left[(\bar{h}_f^O)_C + (\Delta \bar{h})_C \right]_{T,P} - n_A \left[(\bar{h}_f^O)_A + (\Delta \bar{h})_A \right]_{T,P} - n_B \left[(\bar{h}_f^O)_B + (\Delta \bar{h})_B \right]_{T,P} \quad (28)$$

ile hesaplanır. Reaksiyona giren ve çıkan maddelerin herbirinin P_0 ve T_0 da bulunması hâlinde reaksiyon ısısı

$$\bar{h}_{G\dot{C}O} = n_C (\bar{h}_f^O)_C - n_A (\bar{h}_f^O)_A - n_B (\bar{h}_f^O)_B \quad (29)$$

ile hesaplanır ve bunun negatif işaretlisi, ürünler içerisinde H_2O 'nun sıvı fazda bulunması hâlinde üst ısı değeri (higher heating value) ve H_2O nun buhar fazında bulunması hâlinde alt ısı değeri (lower heating value) adını alır.

3.4.1. Kimyasal reaksiyonlarda tersinir iş

SASA halindeki kimyasal reaksiyonlu bir işlemde tersinir iş (1) denkleminde (Şekil.4)

$$W_{tr} = G_G - G_C = n_A \bar{g}_A + n_B \bar{g}_B - n_C \bar{g}_C = -\Delta G \quad (30)$$

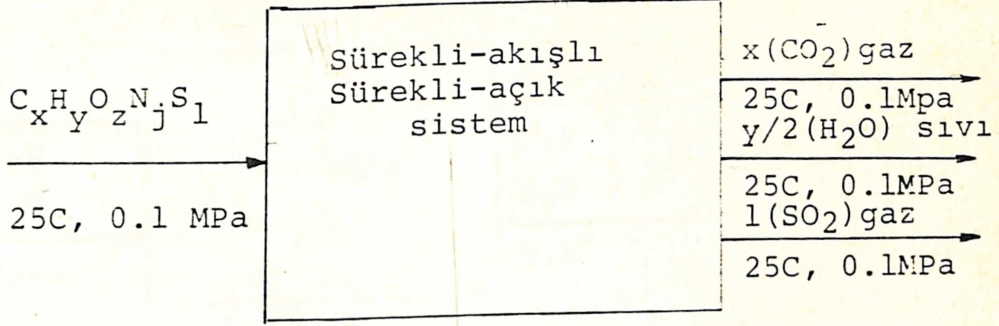
hesaplanır. Reaksiyona giren ve çıkan maddelerin (bileşim değiştiğinden) Gibbs enerjisi hesabı formasyon entalpisinde olduğu gibi formasyon Gibbs enerjisi esasına göre yapılır ve (25C, 100 kPa) da en kararlı halde bulunan maddelerin (formasyon entalpisi sıfır alındığı gibi) standart formasyon Gibbs enerjileri de (standart gibbs energy of formation) sıfır kabul edilir. Böylece kimyasal reaksiyonlarda Gibbs enerjisi değişimi

$$\begin{aligned} G_C - G_G &= \sum_C n_C (\bar{g}_f^\circ + \Delta \bar{g})_C - \sum_G n_G (\bar{g}_f^\circ - \Delta \bar{g})_G \\ &= \sum_C n_C [\bar{h}_f^\circ + \Delta \bar{h} - T_O \bar{s}]_C - \sum_G n_G [\bar{h}_f^\circ + \Delta \bar{h} - T_O \bar{s}]_G \end{aligned} \quad (31)$$

ile hesaplanır ve entropi hesabı termodinamiğin üçüncü kanununa göre tesbit edilen mutlak entropi kavramına göre yapılır.

3.4.2. Standart Formasyon Kullanılabilirliği

Kimyasal reaksiyon esnasında civarla şartsız dengeye (unrestricted equilibrium) ulaşacağından (Bölüm 3.1) de bahsedilmişti. Burada elde edilecek tersinir faydalı işe formasyon kimyasal kullanılabilir enerji denir. Şekil 5'deki gibi bir kimyasal reaksiyonda reaksiyon işlemine giren ve çıkan maddelerin herbirisinin P_O civar basıncı ve T_O civar sıcaklığında bulunması hâlinde reaksiyonun standart formasyon Gibbs enerjisi değişiminin negatifi, reaksiyona giren bileşiğin standart formasyon (kimyasal) kullanılabilirliği (standart chemical availability) olarak tarif edilir. Saf hâlde ve 25C, 100 kPa da bileşik ve



Şekil 5. Yanma işlemi

elementlerin standart formasyon kullanılabilirlik hesabı izafi olarak seçilen tam yanma ürünlerine (yanma entalpisi (heats of combustion) tablolarının hazırlanmasında olduğu gibi) göre yapılır ve tam yanma ürünleri olarak seçilen H_2O (sıvı), CO_2 (gaz), N_2 (gaz), SO_2 (gaz), AlO_3 (kristal), O_2 (gaz), Fe_2O_3 (kristal), Fe_2O (kristal) v.b. nin standart formasyon kullanılabilirlikleri sıfır kabul edilir [18]. Şekil 5'deki yanma işleminde $(C_xH_yO_zN_jS_l)$ bileşiğinin standart formasyon kullanılabilirliği

$$(\bar{k}_f^O)_{C_xH_yO_zN_jS_l} = - \left(\sum_{\phi} n_{\phi} (\bar{g}_f^O)_{\phi} - \sum_G n_G (\bar{g}_f^O)_G \right)$$

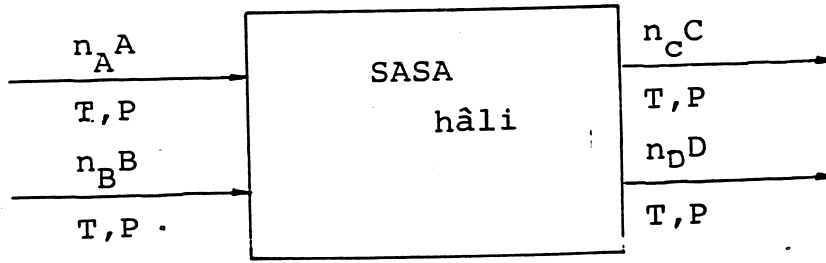
$$= (\bar{g}_f^O)_{C_xH_yO_zN_jS_l} - x(\bar{g}_f^O)_{CO_2_{\text{gaz}}} - \frac{y}{2} (\bar{g}_f^O)_{H_2O_{\text{sıvı}}} -$$

$$l(\bar{g}_f^O)_{SO_2_{\text{gaz}}}$$

(32)

ile hesaplanır.

Kimyasal reaksiyona giren ve çıkan maddelerin herbirinin aynı P, basınç ve T sıcaklığında bulunması hâlinde (Şekil 6) reaksiyonun (formasyon) kullanılabilirliği değişimi

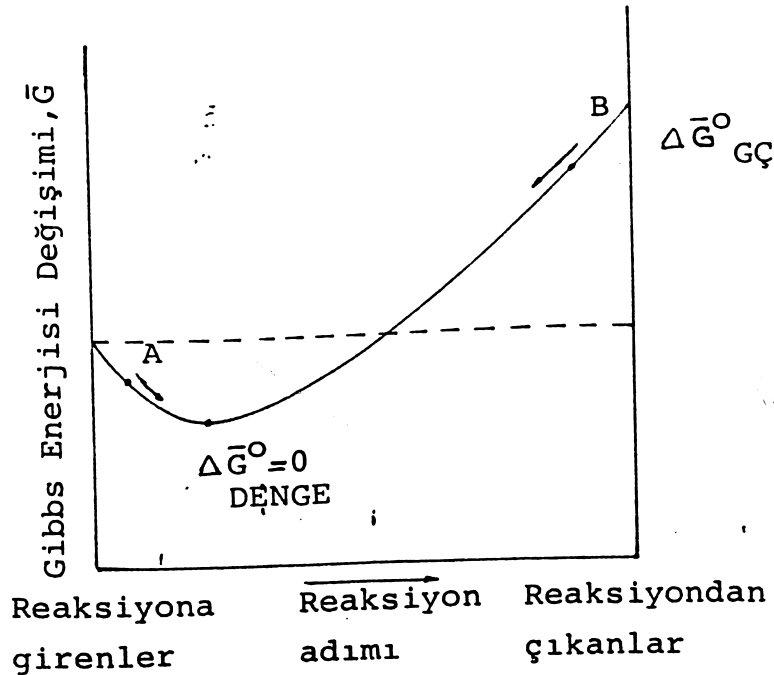


Şekil 6. P,T hâlindeki yanma işlemi

$$\begin{aligned}
 (\bar{k}_f)_{GÇ} &= n_C \bar{k}_C + n_D \bar{k}_D - n_A \bar{k}_A - n_B \bar{k}_B \\
 &= n_C [\bar{k}_f^o + \Delta \bar{k}]_C - n_D [\bar{k}_f^o + \Delta \bar{k}]_D \\
 &\quad - n_A [\bar{k}_f^o - \Delta \bar{k}]_A - n_B [\bar{k}_f^o - \Delta \bar{k}]_B
 \end{aligned} \tag{33}$$

şeklinde standart formasyon kullanılabilirliği esasına göre yapılır.

Şekil 7. kimyasal reaksiyon esnasında Gibbs enerjisi değişimini göstermektedir. $\Delta \bar{G}^o = 0$ olduğu noktada kimyasal reaksiyon dengeye ulaşmaktadır (madde alışverişi durmaktadır).



Şekil 7. Kimyasal reaksiyon esnasında Gibbs enerjisi değişimi

3.5. Tesirlilik (İkinci Kanun Verimi)

Tesirlilik (ikinci kanun verimi) çıkıştaki kullanılabilirliğin girişteki kullanılabilirliğe oranı

$$\xi = \frac{\text{çıkıştaki kullanılabilir enerji}}{\text{girişte mevcut kullanılabilir enerji}}$$

$$\xi = \frac{\sum_G k_g}{\sum_G k_g} = \frac{\sum_G k_g + \Delta k}{\sum_G k_g}$$

olarak veya enerji kazanılan akışdaki kullanılabilir enerji değişiminin enerji kaybedilen akışdaki kullanılabilir enerji değişimine oranı

$$\xi' = 1 - \frac{\text{kayıp kullanılabilir enerji}}{\text{sarfedilen kullanılabilir enerji}}$$

$$\xi' = \frac{\sum / \Delta k / (\text{enerji kazanılan akış tarafı})}{\sum / \Delta k / (\text{enerji kaybedilen akış tarafı})}$$

Adyabatik yanma işleminde tesirlilik (Şekil 6)

$$\xi = \frac{K_C + K_D}{K_A + K_B}$$

hesaplanır.

BÖLÜM IV

KİMYASAL REAKSİYONLU İŞLEMLERE AİT UYGULAMA

4.1. İzmit-Seka Kağıt ve Selüloz Fabrikası

İzmit tesislerinde odun ve saman selülozu, odun ve saman hamuru, her türlü yazı ve baskı kağıtları, gazete kağıdı, sargılık kağıtlar, sigara kağıdı, karton ve mukavva üretilmektedir. Kağıt üretimi iki safhada gerçekleşmektedir. Önce selüloz ihtiva eden hammadde (odun, saman ve eski kağıt) işlenerek, kağıt üretimi için gerekli renk, kuvvet ve yapıya sahip selüloz (pulp) elde edilir. Daha sonra kağıt hamuru ile selüloz karışım hâlinde kağıt makinalarına verilir ve burada istenilen kalınlıkta kağıtlar elde edilir.

Kağıt üretiminin çeşitli safhalarında (pişirme çözetisi, odun yongalarının pişirilmesi v.b.) buhar ile işlemler çok fazladır. Buhar kullanımı, buhar kazanlarında üretilen yüksek basınçlı buharın kademeli basınç çıkışlı bir karşı basınçlı türbinde genişletilmesinden sonra kağıt üretimi işlemleri ve ısıtma şeklinde olur.

Kağıt sanayiinde enerji kullanımı, kağıt üretimine harcanan fuel-oil (buhar üretimi için) ve elektrik enerjisinden meydana gelir.

İzmit tesislerinde satın alınan eşdeğer ısı enerjisi

	<u>Eşdeğer GJ</u>	<u>%</u>
Fuel-Oil ^x	3122497	84.7
Elektrik gücü	564604.6	15.3
	3687100.6	100.0

^x $h_{aH} = 40869 \text{ kJ/kg}$ (alt ısı değeri) alırmak üzere

ve eşdeğer enerji sarfiyatı

	<u>Eşdeğer GJ</u>	<u>%</u>
Buhar olarak	2848960.9	77.3
Elektrik gücü olarak	<u>838139.72</u>	<u>22.7</u>
	3687200.6	100.0

(1984 yılı için) görülmektedir [16].

Tablo 4.1. de Türkiye ve bazı Avrupa ülkelerinde bir ton kağıt, karton ve selüloz üretimi başına ortalama birim enerji tüketimi görülmektedir.

Daha önceki teorik çalışmaları sanayideki bir işleme uygulamak için Seka tesisleri enerji tüketimi fazla olmasından dolayı seçilmiştir. Tabii ki çok geniş uygulama alanı olan bu işletmede belli bir işleme çalışmalarının uygulanması düşünülmüştür. Bu da bundan sonraki kısımda anlatılacak olan Sülfite Selülozu Hazırlama Tesislerindeki işlemlerdir.

Tablo 4.1. Bazı ülkelerin kağıt sanayii ortalama birim enerji tüketimi; kağıt, karton, satılan selüloz ve hamur bazında (1976).^x

	<u>Elektrik kWh/ton</u>	<u>Fuel-Oil TEP/ton</u>	<u>Toplam Enerji TEP/ton</u>
Avusturya	217	0.301	0.360
B.Almanya	238	0.317	0.382
Fransa	472	0.256	0.385
İsveç	1013	0.174	0.451
ABD	447	0.369	0.491
Danimarka	589	0.332	0.493
İsviçre	1400	0.361	0.743
Türkiye	1252	0.528	0.870
Norveç	2519	0.213	0.901

ITEP (Ton Eşdeğer Petrol) = 10.5 milyon kcal (alt ısı değer)

^x"Energy Conservation in Industry", M.S.Ar, T.S.K.B, January 1981.

4.2. Sülfite Selülozu Hazırlama Tesisi

Bu tesis hem beyaz (ağartılmış) hem de esmer (ağartılmış) sülfite selülozu üretir. Tesis üç ayrı kısma ayrılır:

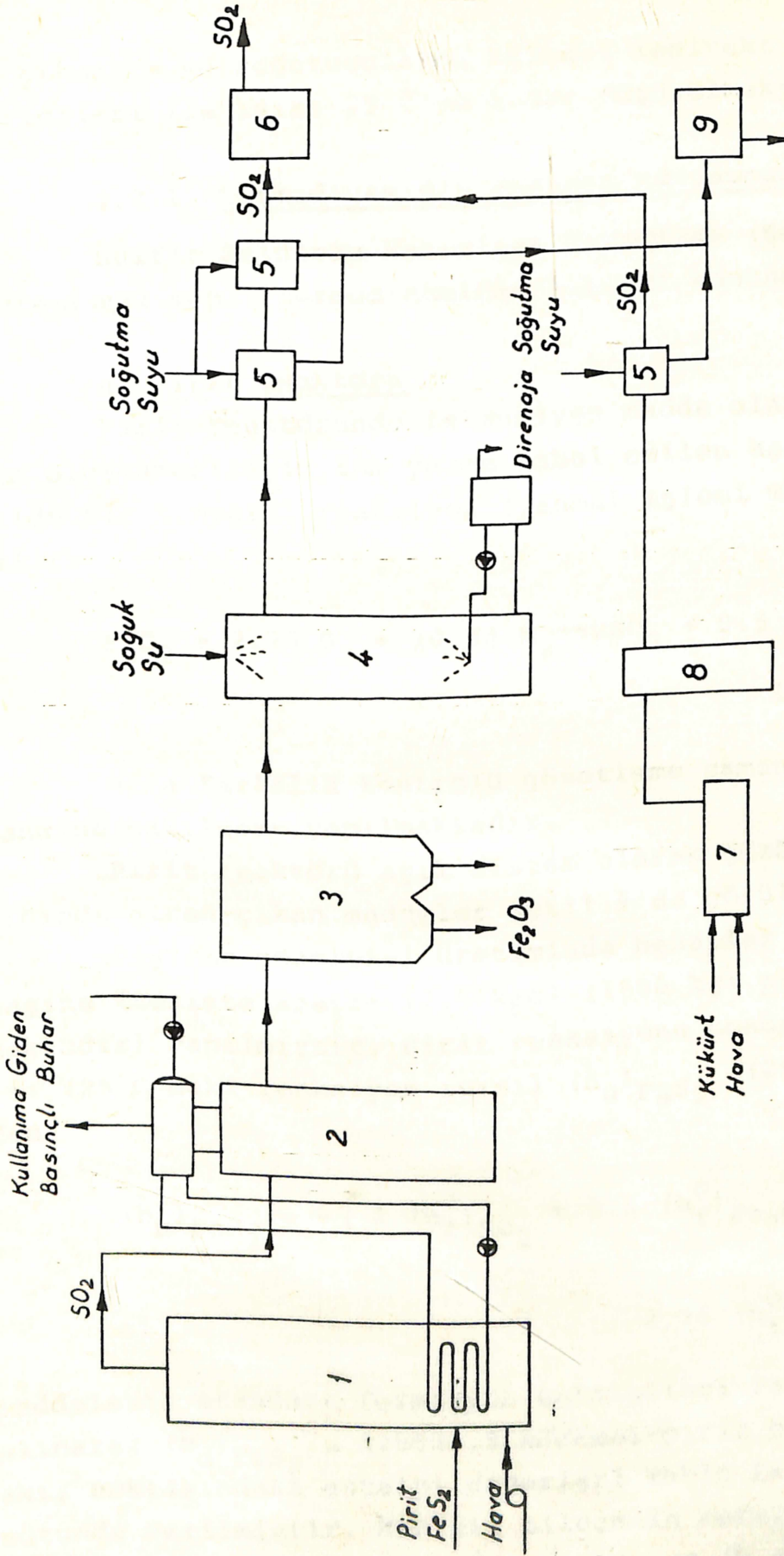
- a) Pişirme çözeltilisi üretimi
- b) Pişirme prosesi
- c) Ağartma prosesi

Bu tesiste kullanılan buhar, merkezi kazan sistemin-den 1176.8 kPa (11ata) ve 540 kPa(5.5ata) basınçlarda alınır. Ayrıca pirit artık ısı kazanından da 2550 kPa(26ata) basınçda buhar sağlanıp, yerel bir basınç düşürücü ile basıncı 540 kPa basınca indirilir. Burada yalnızca pişirme çözeltilisi üretimi bölümünün hesapları yapılmıştır. Şekil 8'deki şema, pişirme çözeltilisi üretiminin basitleştirilmiş akış şemasını göstermektedir.

Pişirme çözeltilisi (kalsiyum bisülfite) piritlerin (FeS_2) akışkan yataklı yanma hücresinde (bu hücreye artık ısı kazanı ve gaz temizleme sistemi bağlıdır) yanmasıyla açığa çıkan kükürt dioksit'in dolgulu bir kulede kalsiyum karbonat ve su ile reaksiyonu sonucu meydana gelir. Kalsiyum karbonat dolgu kulesinden çıkan pişirme çözeltilisinin son sıcaklığı 5 C ila 25 C arasında olup, bu sıcaklık çevre sıcaklığına bağlıdır.

Pirit tesisi çalıştığı sürece artık ısı kazanı hamur hazırlama tesisine saatte 2.5 ton buhar sağlar. Bir yılın %20'si kadar zamanda bakım ve temizleme yüzünden yardımcı bir kükürt dioksit üretim ünitesi devreye girer. Bu yardımcı tesis ham kükürtü hava ile yakarak kükürt dioksit üretir ve Şekil 8'deki şemadan görüleceği gibi bu ünitenin artık ısı geri alım sistemi yoktur.

Gaz temizleme elemanları yıkama kolonları ve elektro filtrelerden müteşekkildir. Yıkama kolonlarında devridaim eden suyun az bir miktarı taşmakta ve 50 C civarında sıcaklığı olan bu taşma suyu drenaja verilmektedir. Üretilen SO_2 gazı yıkama kolonlarından 60 C



Şekil 8. Sulfit Selülozü Hazırlama Tesisi Akış Şeması

1. Sıvı Yataklı Pirit Reaktörü
2. Artık Isı Kazanı
3. Kuru Elektro Filtre
4. Gaz Soğutucular
5. Yaş Elektro Filtre
6. Yardımcı Kükürt Yakma
7. Yıkama Kolonu
8. Soğutma Suyu Tankı
9. Final SO_2 Output

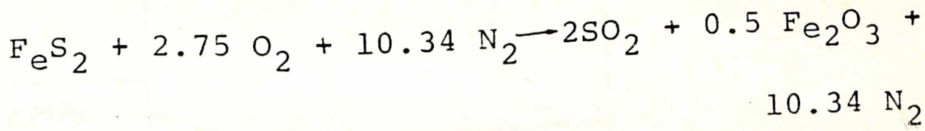
da çıkmakta ve soğutucularda bulunan indirekt ısı değıştiricileri ile ısısı 25 C'ye kadar düşürölmektedir.

4.2.1. Termodinamiğin Birinci Kanununun Uygulanması

Sülfite Selülozu Hazırlama Tesisinde (Şekil 8) her bir üniteye ayrı ayrı termodinamiğin birinci kanunu uygulanmıştır.

a) Pirit Reaktörü

Pirit reaktöründe istenmeyen madde olan SO₃ gazının oluşmaması için tam yanma kabul edilen aşağıdaki şekilde bir kimyasal reaksiyon (yanma) işlemi meydana gelir:



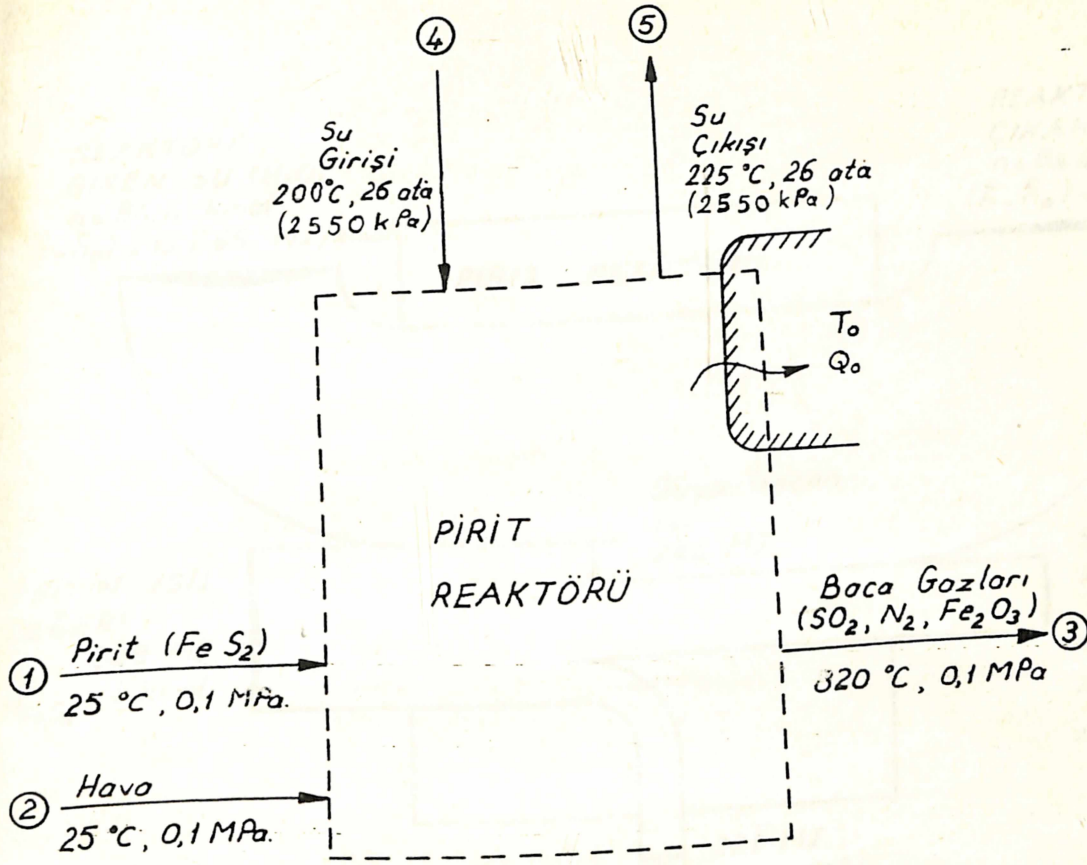
Hava fazlalık kontrolü gözetleme camından alevin rengine bakılarak yapılmaktadır.

Pirit reaktörü açık sistem olarak gözönüne alındığında giren-çıkan maddeler Şekil 9'da görölmektedir.

Pişirme çözeltili üretiminde hesaplar 1kmol pirit başına (tesiste saatte 12.5 kmol (1500 kg) pirit yakılmaktadır) yapılmıştır. Pirit reaksiyonu sonunda açığa çıkan ısı (25 C deki reaksiyon ısısı) ($\bar{h}_u$) FeS₂ (29) denklemin-den

$$(\bar{h}_u)_{\text{FeS}_2} = - \left[2 (h_f^0)_{\text{SO}_2} + 0.5 (h_f^0)_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - (h_f^0)_{\text{FeS}_2} - 2.75 (h_f^0)_{\text{O}_2} \right]$$

maddelerin standart formasyon entalpileri Tablo Ek.1. den alınarak ($\bar{h}_u$) FeS₂ = 828533.5 kJ/kmol-pirit bulunur. Her akış noktasındaki entalpi değerleri Tablo Ek.3 de 7. sütunda verilmiştir. Her bir bileşenin entalpisi hesaplanırken mükemmel gaz kabülü yapıldı ve ($\bar{h}_T - \bar{h}_{298}$) değışı-



Şekil 9. Pirit Reaktörü

mi Tablo 2 de verilen sabit basınçta özgül ısı denklemin-den

$$(\bar{h}_T - \bar{h}_{298}) = \int_{298}^T \bar{C}_{po}(T) dT$$

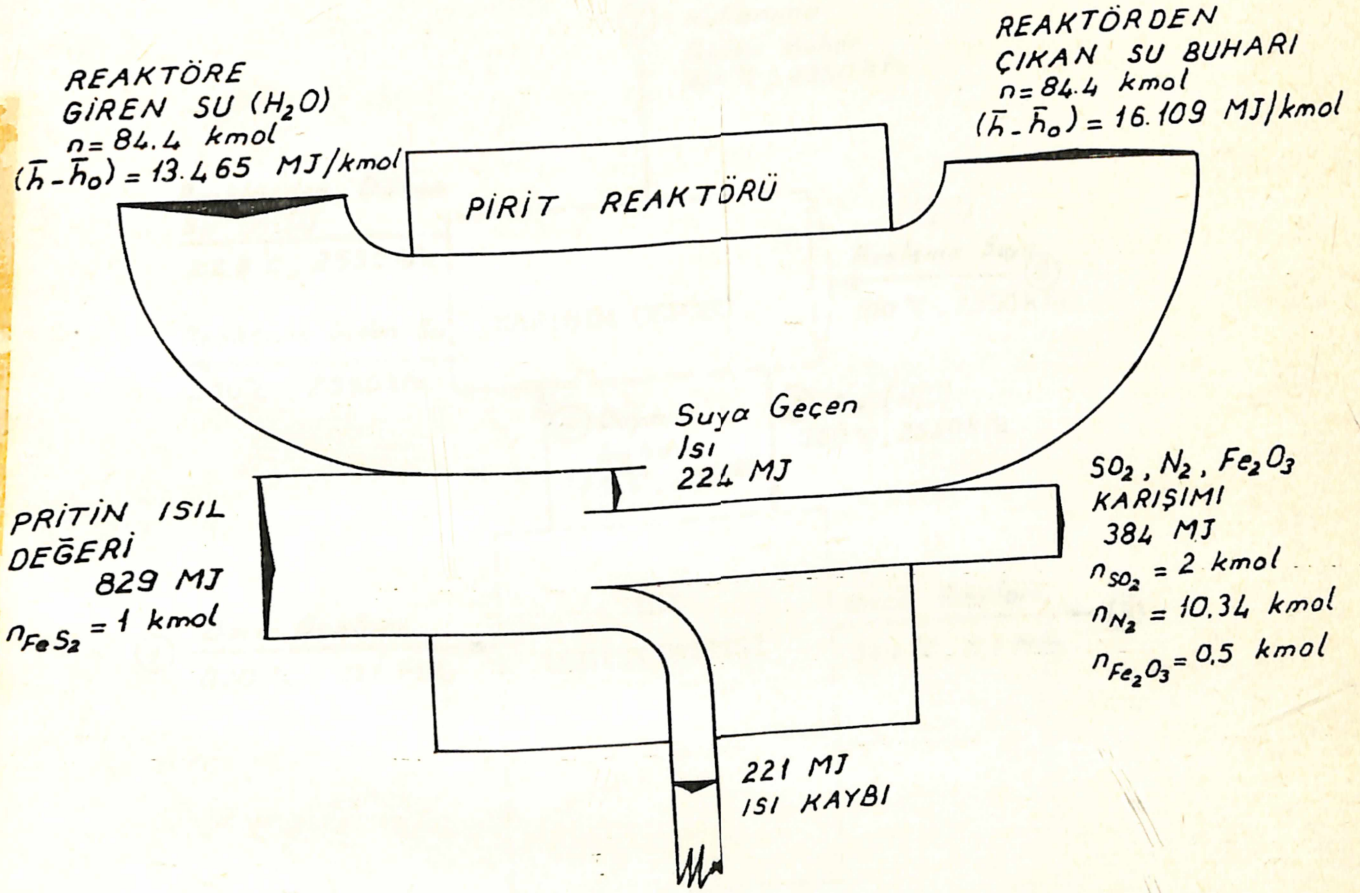
Tablo Ek 4. deki computer programıyla yapılmıştır.

Pirit reaktörü için termodinamiğin birinci kanunu yazılırsa ısı kaybı

$$Q_A = Q_{ky} = \sum n_3 \bar{h}_3 - \sum n_2 \bar{h}_2 - n_1 \bar{h}_1 - n_4 (\bar{h}_5 - \bar{h}_4) = -224502$$

k J/kmol-pirit

bulunur. Şekil 10'da, pirit reaktörü entalpi akış diyagramı görülmektedir.



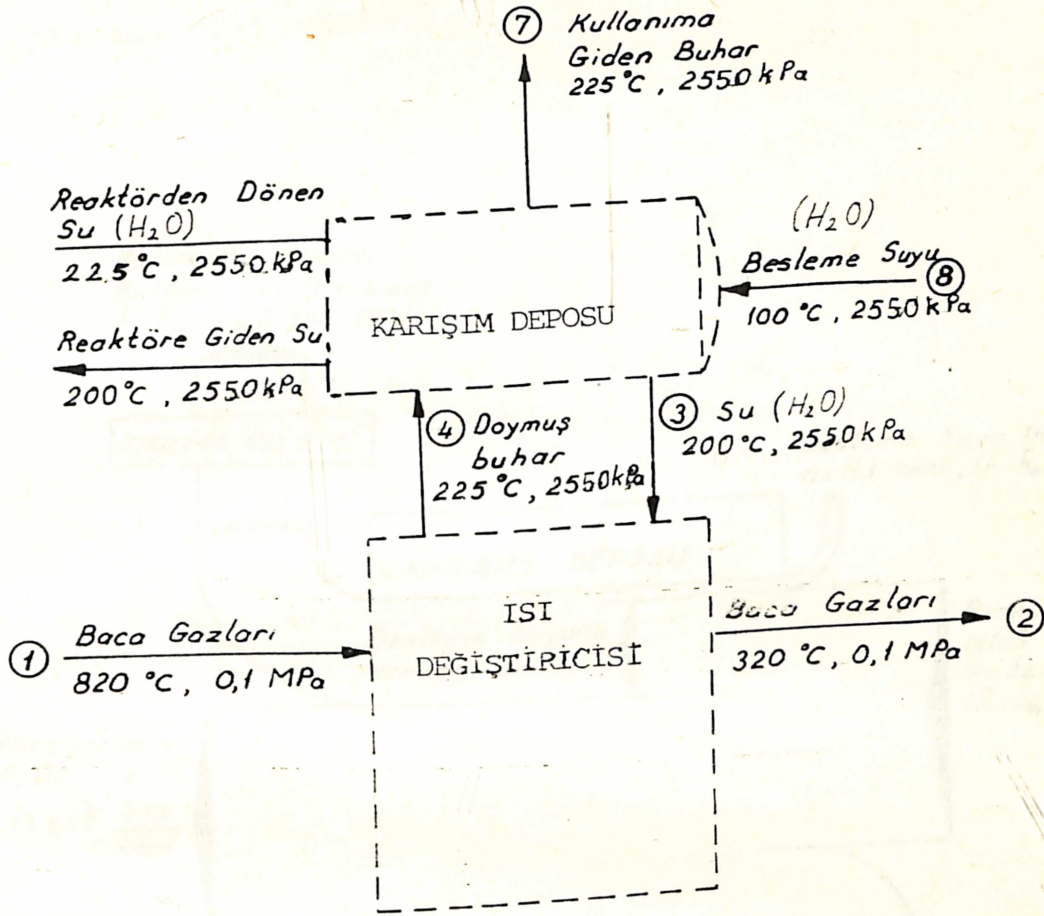
Şekil 10. Pirit Reaktörü Sankey Entalpi Akış Diyagramı

b) Artık Isı Kazanı

Şekil 11. de görülen artık ısı kazanından saatte 2550 kPa basınçta 2.5 ton doymuş buhar elde edilmekte ve bir kısılma işlemiyle basıncı 540 kPa (55.ata) düşürülerek kullanım için selüloz tesislerine dağıtılmaktadır. Isı değiştirici kısmında dolaşan su miktarı, entalpi dengesinden

$$n_2 \bar{h}_2 - n_1 \bar{h}_1 + n_4 \bar{h}_4 - n_3 \bar{h}_3 = 0$$

ve Tablo Ek. 3. de 7. sütundan değerler alınarak



Şekil 11. Artık Isı Kazanı (Isı Değiştirici ve Karışım Deposu)

$$n_3 = n_4 = 7.2 \text{ kmol}$$

bulunur. Karışım deposuna reaktörden ısınarak gelen suyun sıcaklığı ölçülmemektedir. Bu sıcaklık karışım deposu entalpi dengesinden

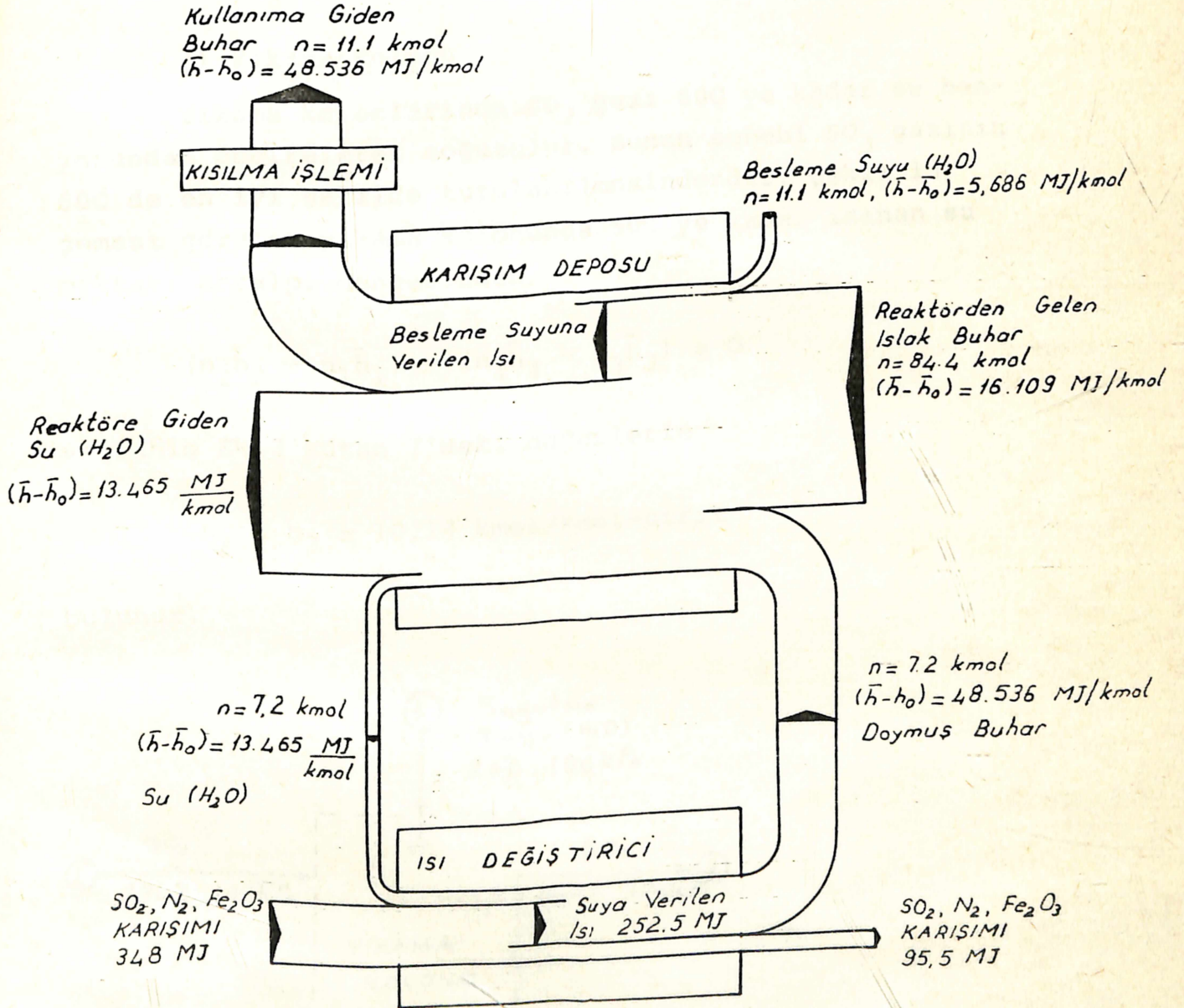
$$n_7 (\bar{h}_7 - \bar{h}_8) + n_3 (\bar{h}_3 - \bar{h}_4) - n_6 (\bar{h}_5 - \bar{h}_6) = 0$$

$$(\bar{h}_T)_6 = 17998. \text{ kJ/kmol-su}$$

ıslak buhar bölgesinde olduğundan kuruluk derecesi

$$x_6 = \frac{h_6 - h_5}{h_{sb}} = 0.0179$$

bulunur. Şekil 12. de Artık ısı kazanı entalpi akış diyagramı görülmektedir.



Şekil 12. Artık Isı Kazanı Sankey Entalpi Akış Diyagramı

c) Kuru Elektro Filtre

Kuru elektro filtrede Fe_2O_3 (hematit) ve N_2 önce bir siklonda 35-40'ı tutulmada daha sonra elektriklenmiş yüzeylerde toplanan hematit belirli aralıklarla buradan alınmaktadır. 320C de giren SO_2 gazı kuru elektro filtreden 290 C de ayrılmaktadır.

ç) Yıkama Kolonu

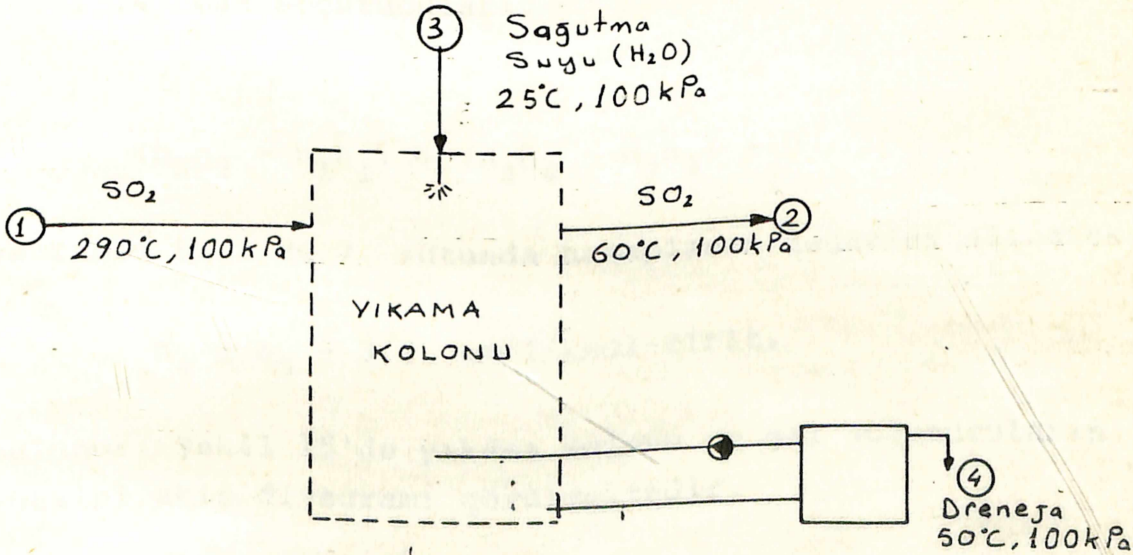
Yıkama kolonlarında SO_2 gazı 60C ye kadar su banyosundan geçirelerek soğutulur. Bunun sebebi SO_3 gazının 60C de en iyi şekilde tutulabilmesindendir. Şekil 13 şeması görülen yıkama kolonunda 50C ye kadar ısınan su miktarı entalpi dengesinden

$$(n_2 \bar{h}_2 - n_1 \bar{h}_1) + (n_4 \bar{h}_4 - n_3 \bar{h}_3) = 0$$

ve Tablo Ek.3 sütun 7'deki değerlerle

$$n_4 = n_3 = 10.14 \text{ kmol/kmol-pirit}$$

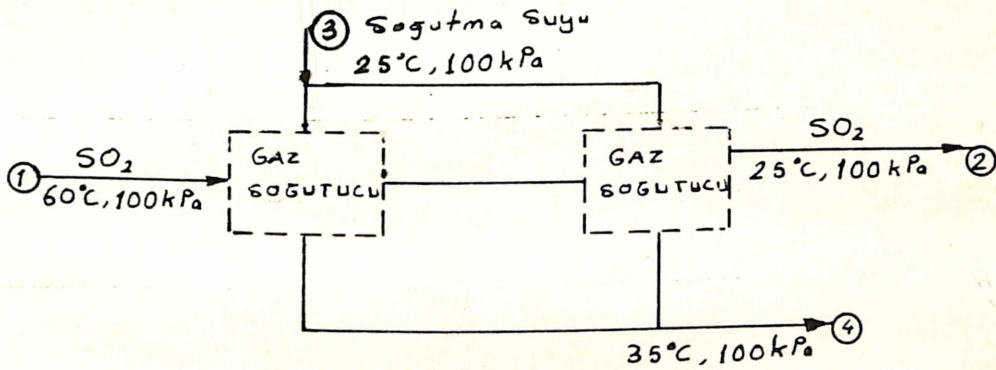
bulunur.



Şekil 13. Yıkama Kolonu Şeması

d) Gaz Soğutucular

Şekil 14'de görülen yıkama kolonunda 60°C sıcaklıkta giren SO₂ gazı 25°C ye kadar soğutulur. İndirekt ısı değıştiricilerinde 35 C ye kadar ısınan soğutma suyu esmer stok yıkama işleminde kullanılmaktadır. Isınan su miktarı entalpi dengesinden



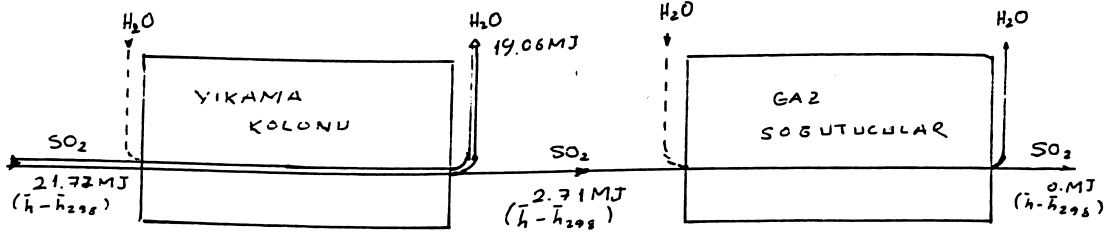
Şekil 14. Gaz Soğutucuları.

$$(n_2 \bar{h}_2 - n_1 \bar{h}_1) + (n_4 \bar{h}_4 - n_3 \bar{h}_3) = 0$$

ve Tablo Ek.3 de 7. sütunda hesaplanan değerler alınarak

$$n_4 = n_3 = 3.6 \text{ kmol/kmol-pirit.}$$

bulunur. Şekil 15'de yıkama kolonu ve gaz soğutucuların entalpi akış diyagramı görülmektedir.



Şekil 15. Yıkama Kolonu ve Gaz Soğutucular Sankey Entalpi Akış Diyagramı

4.2.2. İkinci Kanun Analizi Hesapları

a) Pirit Reaktörü

Piritin standart formasyon kullanılabilirliği (32) denkleminde

$$(\bar{k}_f^O)_{\text{FeS}_2} = (\bar{g}_f^O)_{\text{FeS}_2} + 2.75 (\bar{g}_f^O)_{\text{O}_2} - 2 (\bar{g}_f^O)_{\text{SO}_2} - 0.5 (\bar{g}_f^O)_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

ve standart formasyon Gibbs enerjileri (Tablo Ek.1)den alınarak

$$(\bar{k}_f^O)_{\text{FeS}_2} = 805380. \text{ kJ/kmol-pirit}$$

hesaplanır. Standart Formasyon Kullanılabilirliğinin tarifinden SO_2 , Fe_2O_3 , O_2 , N_2 ve H_2O (sıvı) nın standart formasyon kullanılabilirlikleri sıfırdır. Şekil 9'daki pirit reaktörü için kullanılabilir enerji denklemi (18) denkleminde

$$n_1 \bar{k}_{a1} + n_2 \bar{k}_{a2} = n_5 \bar{k}_{a5} - n_4 \bar{k}_{a4} + n_3 \bar{k}_{a3} + \chi_{ky}$$

şeklindedir. Herbir maddenin formasyon esasına dayanan akış kullanılabilirlikleri mükemmel gaz kabul ederek (22) ve (33) denkleminde Tablo Ek 4'deki computer programıyla hazırlanmıştır. Tablo Ek 3'de 11. sütundan verilen bu değerlerle

$$\chi_{ky} = 519016. \text{ kJ/kmol-pirit}$$

pirit reaktörü ikinci kanun verimi

$$\epsilon_{\text{reaktör}} = 1 - \frac{\chi_{ky}}{n_1 \bar{k}_{a1} + n_2 \bar{k}_{a2}} = 0.341$$

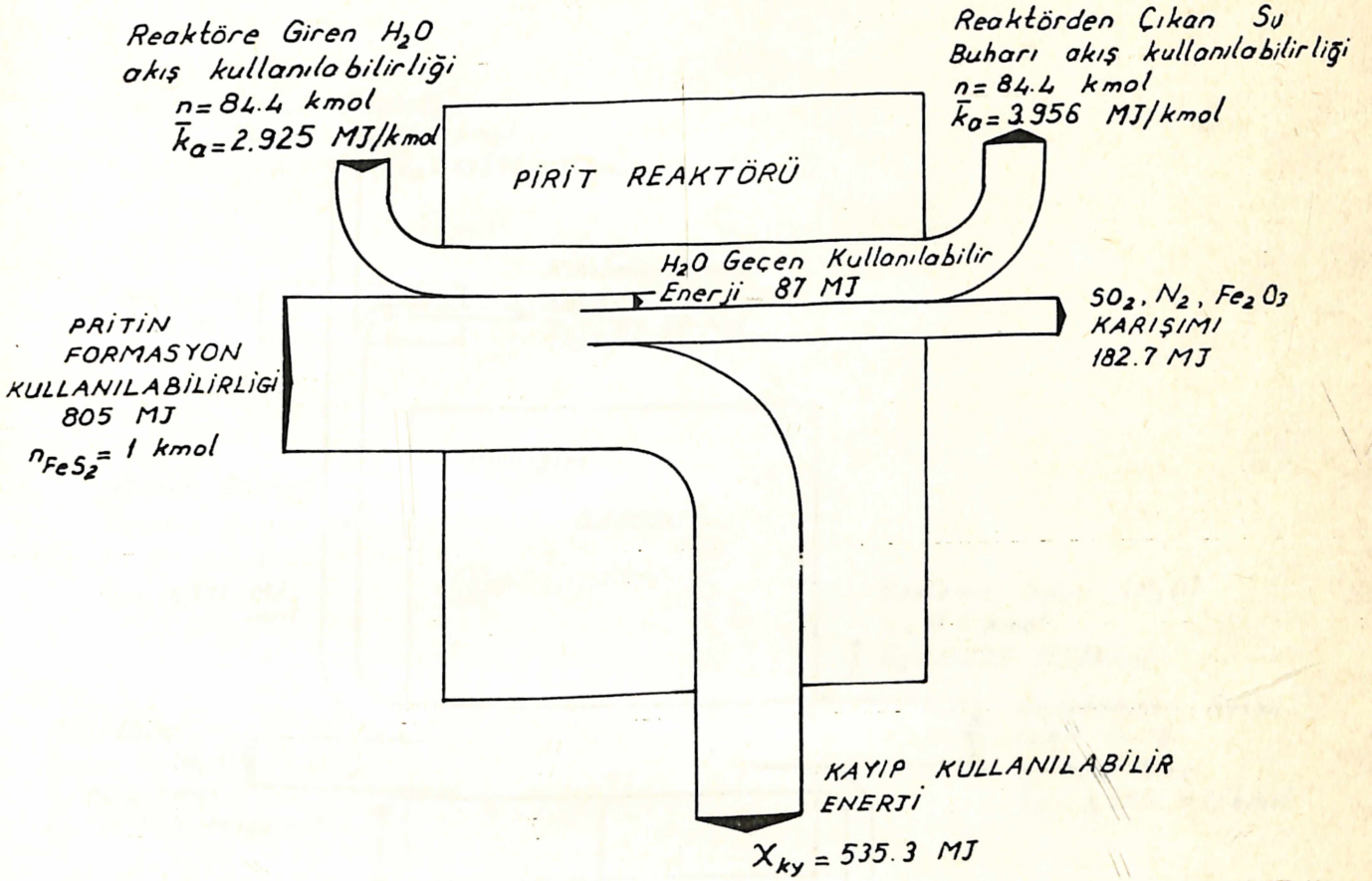
bulunur. Şekil 16. da pirit reaktörü kullanılabilirlik akış diyagramı görülmektedir.

b) Artık Isı Kazanı

Şekil.11'deki ısı değiştiricisi için kullanılabilir enerji denklemi

$$(n_1 \bar{k}_{a1}) = (n_4 \bar{k}_{a4} - n_3 \bar{k}_{a3}) + n_2 \bar{k}_{a2} + \chi_{ky}$$

$$\chi_{ky} = 59648.62 \text{ kJ/kmol-pirit}$$



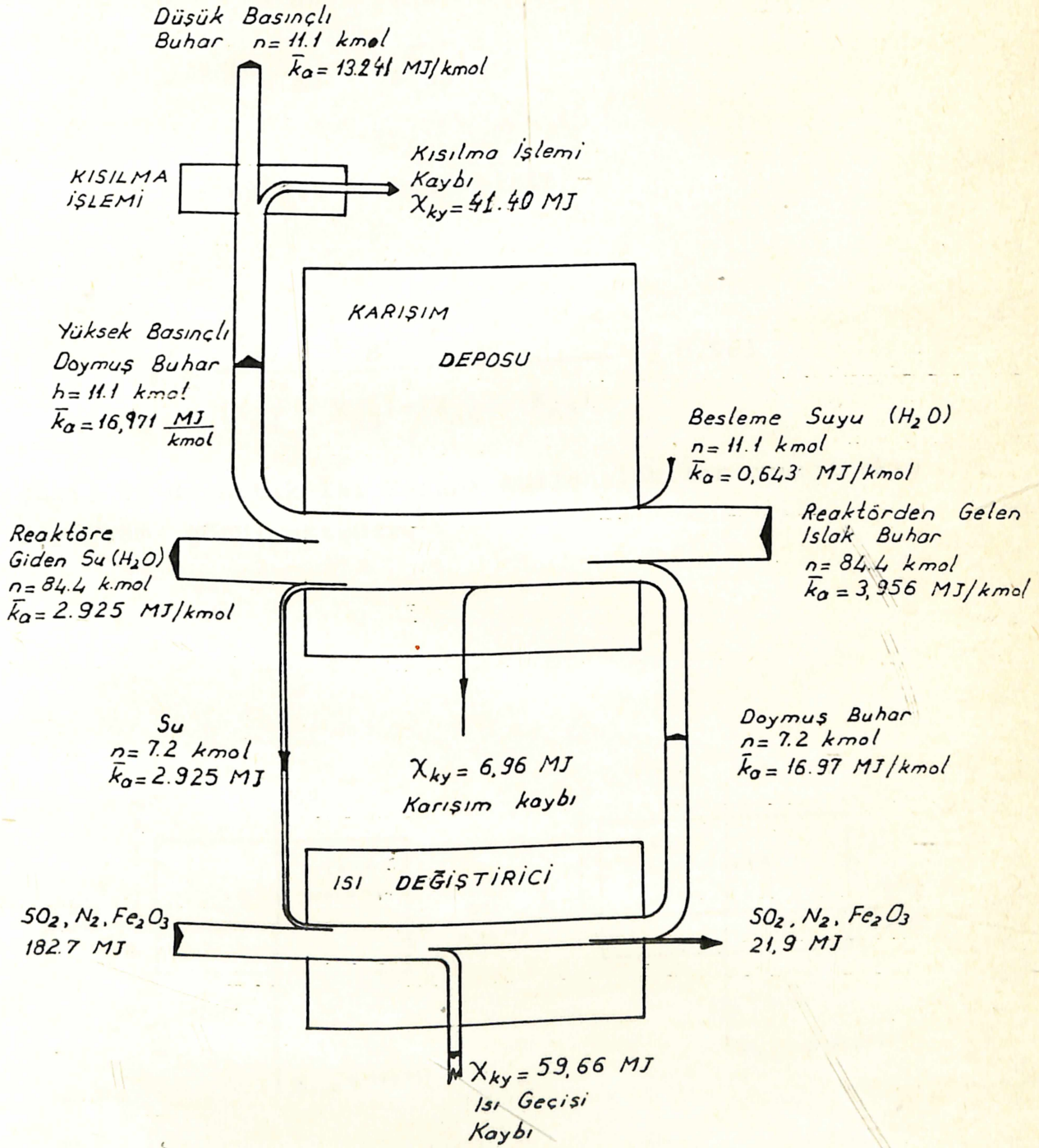
Şekil 16. Pirit Reaktörü Sankey Kullanılabilirlik Akış Diyagramı

$$\varepsilon_{1s1} \text{ değ} = 1 - \frac{X_{ky}}{n_1 \bar{k}_{a1} + n_3 \bar{k}_{a3}} = 0.707$$

veya

$$\varepsilon'_{1s1} \text{ değ} = \frac{n_4 \bar{k}_{a4} - n_3 \bar{k}_{a3}}{n_1 \bar{k}_{a1} - n_2 \bar{k}_{a2}} = \frac{101131.2}{160708.6} = 0.629$$

bulunur.



Şekil 17 Artık Isı Kazanı Sankey Kullanılabilir Enerji Akış Diyagramı

Karışım deposu kullanılabilir enerji denklemi
(Şekil 11)

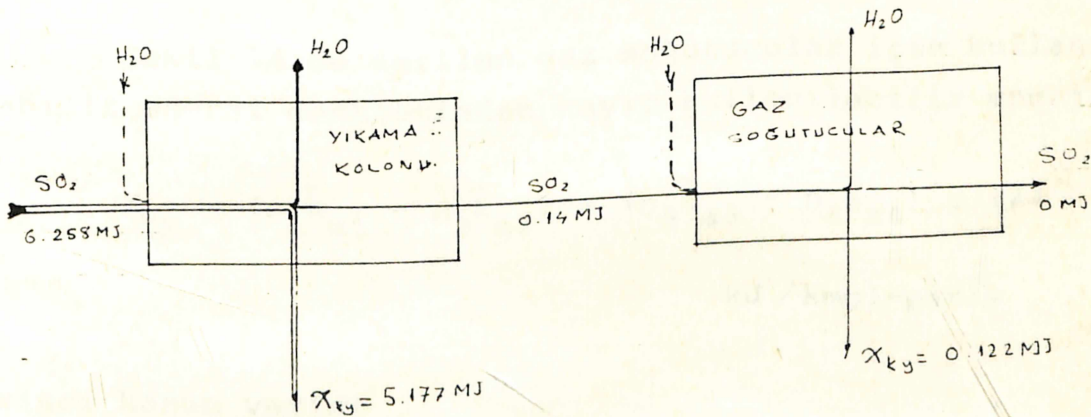
$$\chi_{ky} = (n_8 \bar{k}_{a8} - n_7 \bar{k}_{a7}) + (n_4 \bar{k}_{a4} - n_3 \bar{k}_{a3}) + (n_6 \bar{k}_{a6} - n_5 \bar{k}_{a5})$$

$$\chi_{ky} = 6906.8 \text{ kJ/kmol-pirit}$$

ve

$$\varepsilon' = \frac{(K_{a7} - K_{a8})}{(K_{a4} - K_{a3}) + (K_{a6} - K_{a5})} = 0.963$$

Şekil 17 da Artık Isı Kazanı kullanılabilir enerji akış diyagramı görülmektedir.



Şekil 18. Yıkama Kolonu ve Gaz Soğutucuları Sankey Kullanılabilirlik Akış Diyagramı

c) Yıkama Kolonu

Yıkama kolonu kullanılabilir enerji denklemi
(Şekil 13)

$$\chi_{ky} = (n_1 \bar{k}_{a1} - n_2 \bar{k}_{a2}) + (n_3 \bar{k}_{a3} - n_4 \bar{k}_{a4}) = 5177$$

kJ/kmol-pirit

ve tesirlilik

$$\xi_{yık. kol} = 1 - \frac{\chi_{ky}}{n_1 \bar{k}_{a1} + n_2 \bar{k}_{a2}} = 0.172$$

veya

$$\xi'_{yık. kol} = 1 - \frac{\chi_{ky}}{n_1 \bar{k}_{a1} - n_2 \bar{k}_{a2}} = 0.153$$

ç) Gaz Soğutucular

Şekil 14 de verilen gaz soğutucular için kullanılabilir enerji denkleminde kayıp kullanılabilir enerji

$$\chi_{ky} = (n_1 \bar{k}_{a1} - n_2 \bar{k}_{a2}) + (n_3 \bar{k}_{a3} - n_4 \bar{k}_{a4}) = 122$$

kJ / kmol-pirit

ikinci kanun verimi

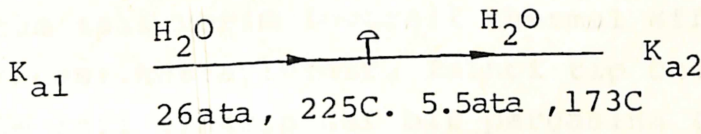
$$\xi = 1 - \frac{\chi_{ky}}{n_1 \bar{k}_{a1} + n_3 \bar{k}'_{a3}} = 0.128$$

$$\xi' = 1 - \frac{\chi_{ky}}{n_1 \bar{k}_{a1} - n_2 \bar{k}_{a2}} = 0.128$$

Şekil 18 de yıkama kolonu ve gaz soğutucuların kullanılabilirlik akış diyagramı görülmektedir.

d) Kısılma İşlemi

Artık ısı kazanın da saatte 12.5 kmol pirit yanması başına 2500 kg (138.77 kmol) 2550 kPa (26 ata) basınçta elde edilen doymuş buhar, kullanım için 540 kPa (5.5 ata) basınca kısılmaktadır.



$$\bar{k}_{a1} = 16971 \text{ kJ/kmol}, \bar{k}_{a2} = 13241 \text{ kJ/kmol}$$

1kmol-pirit başına kısılma işlemindeki kayıp kullanılabilir enerji

$$x_{ky} = \frac{138.77}{12.5} (k_{a1} - k_{a2}) = 41403 \text{ kJ/kmol-pirit}$$

tesirlik

$$\xi = 1 - \frac{x_{ky}}{K_{a1}} = 0.78$$

olur. Şekil 17'de Kısılma İşlemi Kullanılabilirlik Akış Diyagramı görülmektedir.

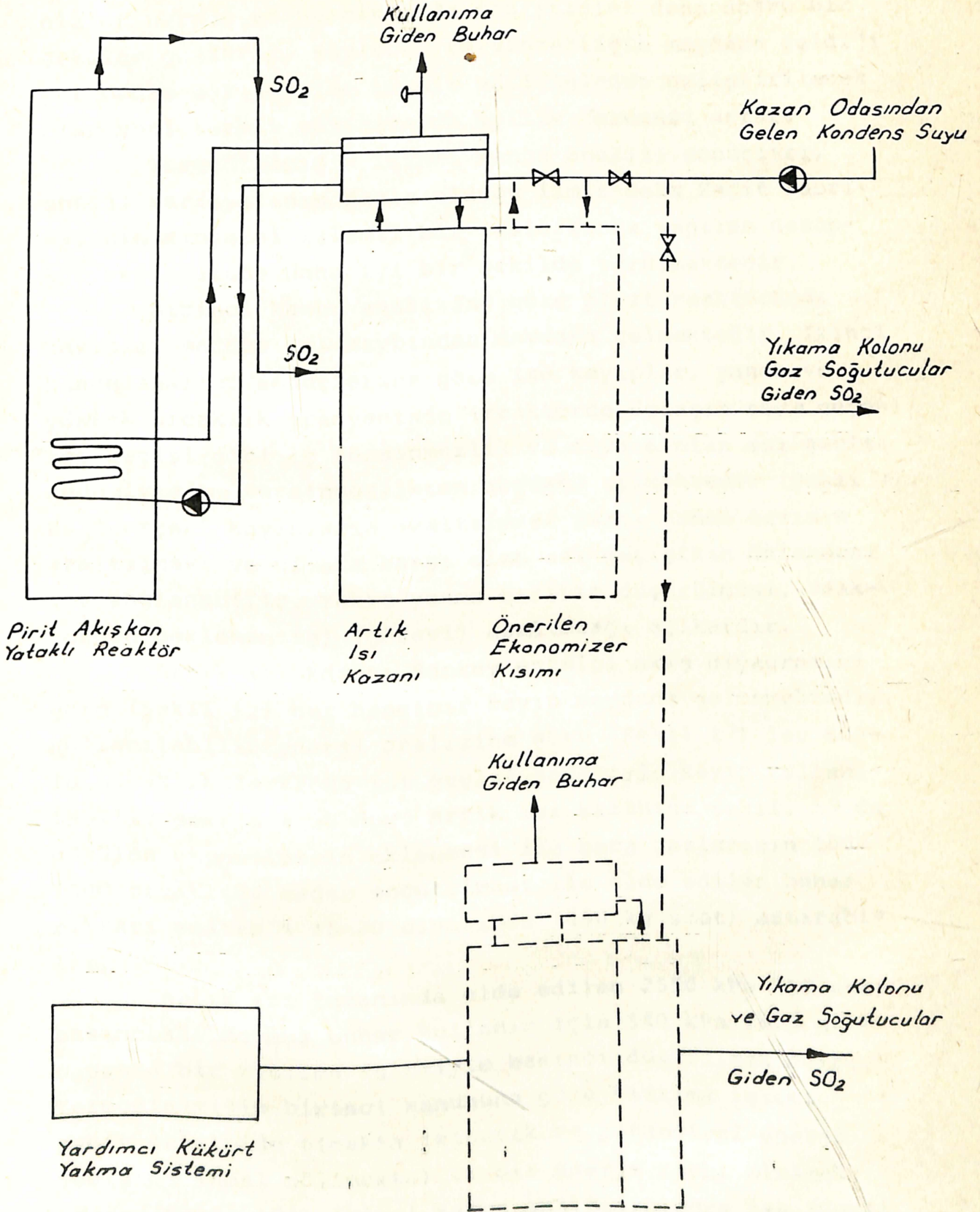
BÖLÜM V

NETİCE

Isıl cihazların başlıca iki tip (alışılmış) iyilik derecesi kriteri (criteria of performance) vardır. Birincisi enerji dönüşüm oranı şeklindeki bütün güç makinasının iyilik derecesini (performance) belirtmede kullanılan tüm ısı verim (overall thermal efficiency) ve iyilik derecesi katsayısıdır. İkinci tip önemli kriter, genellikle ısı cihazın her bir parçasına (plant component) ayrı ayrı uygulanan gerçek çıkış (actual output) in ideal çıkışa (ideal output) oranı şeklindedir. Yani izentropik verim (isentropic efficiencies), ısı oran (thermal ratio), mekanik verim (mechanical efficiency) v.b. şeklindedir. Bu kriterlerin (açık ve kesin) ifadesinde enerjinin tüm biçimleri (iş, ısı, iç enerji v.b.) eşit alınır. Oysa ikinci kanuna göre enerjinin kalitesi işlem esnasında değişmektedir (miktarı sabit kalmasına rağmen).

İkinci kanun analizi işlem esnasında enerjinin kalitesindeki veya iş yapabilme potansiyelindeki değişmeyi nazarı itibare alır. Bu yüzden ikinci kanun verimi (tesirlilik) termodinamik mükemmelliğin derecesini gösterir, yani termik makinanın "tersinir" işleme ne kadar yakın olduğu (gerçek işlemdeki işin maksimum elde edilebilecek işe göre mukayesesi) ortaya çıkar.

Tersinmezlikle ($dI = SW_{tr} - SW$) net entropi artışı arasındaki (16) bağıntısı bize tersinmezliğe sebep olan faktörlerden dolayı entropi artışının elde edilebilecek işteki azalma ile orantılı (orantı katsayı da T_0 civar sıcaklığı) olduğunu vermektedir. Demekki kayıp enerjiyi azaltarak işlemin iyilik derecesini artırmak için tersinmezliği azaltmak gerekmektedir. (Bir, termodinamik işlemde) tersinmezlikle sistemin iş, ısı ve enerji akışı arasındaki bağıntı kullanılabilir enerji denklemi yardımıyla daha açık bir şekilde görülür. Bu husus bize (ikinci kanun



Şekil 19. Artık Isı Kazanına Önerilen Ekonomizerin Şeması

analizi vasıtasıyla) tersinmezliğin hangi faktöre bağlı olarak nerede ve ne miktarda değiştiğini daha doğru bir şekilde gösterir. Böylece, tersinmezliğin meydana geldiği yer doğru bir şekilde tespit edildiğinden geliştirilecek olan yeni termik makinalarda iyilik derecesi artar.

Termodinamiğin ikinci kanun analizi sonuçları, enerji sarfiyatının fazla olduğu İzmit-Seka Kağıt Fabrikasının kimyasal işlemleri bir tesisinde yapılan hesaplar neticesinde daha iyi bir şekilde görülmektedir.

Birinci kanun analizine göre pirit reaktöründe kayıplar sadece ısı kaybından meydana gelmektedir. İkinci kanun analizi sonuçlarına göre ise kayıplar, yanma ve yüksek sıcaklık gradyanında (reaktörde dolaşan suya geçen) ısı geçişi gibi üç tersinmezlik ve civara olan ısı geçişi nedeniyle dış tersinmezlikten meydana gelmektedir (Şekil 16). Bu (gerçek) kayıpların azaltılması yakıt yanma hızının azaltılması ve civara karşı olan ısı geçişinin önlenmesi ile sağlanabilir. Yakıt yanma hızının düşürülmesi, reaktörden beklenen işi (görevi) azaltacağı aşıkardır.

Artık ısı kazanı Sankey entalpi akış diyagramına göre (Şekil 12) her hangibir kayıp meydana gelmemektedir. Kullanılabilir enerji analizine göre (Şekil 17) ise sonlu sıcaklık farkında ısı geçişi nedeniyle kayıp kullanılabilir enerji % 30 dur. Artık ısı kazanına Şekil. 19 de görülen ekonomizerin eklenmesi ile baca gazlarının 100-150C sıcaklığa kadar soğutulması ile elde edilen buhar miktarı saatte % 15-20 civarında (450 kg/saat) artırabilir.

Artık ısı kazanında elde edilen 2550 kPa (26 ata) basınçtaki doymuş buhar kullanım için 540 kPa (5.5 ata) basınca bir kısılma işlemiyle basıncı düşürülmektedir. Termodinamiğin birinci kanununa göre kısılma işlemi sabit entalpide olmakta (kinetik ve potansiyel enerji değişimi ihmal edilmekte) ve bir enerji kaybı olmamaktadır (Şekil 10). İkinci kanun analizine göre ise (Şekil 11.) kısılma işlemi (tersinmez işlem) neticesinde ortaya çıkan kayıp kullanılabilir enerji % 22 dir. Bu kullanılabilir enerji kaybı buharın kullanım basıncında üretilmesi ile ortadan kaldırılabilir.

E K L E R

TABLO EK 1. BAZI BİLEŞİMLERİN 25 °C VE 100 kPa DA STANDART FORMASYON ENTALPİSİ, STANDART FORMASYON GİBBS FONKSİYONU VE MUTLAK ENTROPİSİ

Madde	Formülü	M	Fazı	$\bar{h}_f^o$ kJ/kmol	$\bar{g}_f^o$ kJ/kmol	$\bar{s}^o$ kJ/kmol
Pirit ^a	FeS ₂	119.97	kristal	-177904	-166626.	53.245
Demir oksit ^b	Fe ₂ O ₃	159.692	kristal	-825503	-743 484	87.47
Kükürt dioksit ^b	SO ₂	64.063	gaz	-296843	-300132	248.309
Oksijen ^b	O ₂	31.999	gaz	0	0	205.309
Azot ^b	N ₂	28.013	gaz	0	0	191.609
Su ^b	H ₂ O	18.015	buhar	-241827	-228583	188.833
Su ^b	H ₂ O	18.015	sıvı	-285838	-237178	70.049
Kükürt ^b	S	32.064	kristal	0	0	32.109
Demir ^b	Fe	55.85	kristal	0	0	27.429

a. R.C.Weast, M.J. Astle, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 62nd Edition, 1981

b. JANAF Thermochemical Data, The Dow Chemical Company, Thermal Laboratory, Midland, Michigan.

TABLO EK 2. BAZI MÜKEMMEL GAZLARIN VE SAF BİLEŞİKLERİN
SABİT BASINÇTA ÖZGÜL ISI DENKLEMLERİ

Madde	Faz	Geçerli aralık K	Sabit basınçta özgül ısı denk. $\theta = T(K)/100 \ C_{p0}$ (kJ/kmol-K)	Maks hata %
Pirit ^a	katı	273-773	$44.7688 + 5.589824\theta$	?
Demir oksit ^a	katı	273-1097	$103.42848 + 6.711136\theta - 177.15056\theta^{-2}$	2.0
Kükütr dioksit ^a	katı	300-2500	$32.2168 + 2.21752\theta - 0.0347272\theta^2$	2.5
Azot ^b	gaz	300-3500	$39.060 - 512.79\theta^{-1.5} - 1072.7\theta^{-2} - 820.40\theta^{-3}$	0.43
Oksijen ^b	gaz	300-3500	$37.432 + 0.020102\theta^{1.5} - 178.57\theta^{-1.5} + 236.88\theta^{-2}$	0.30

^a

R.H.Perry, C.H.Chilton, "Chemical Engineering Handbook",
Table 3-174, 5 th ed, McGraw-Hill, 1973

^b

G.J.Van Wylen, R.E.Sonntag, "Fundamentals of Classical
Thermodynamics", SI version 3rd, John Wiley and Sons, 1985.

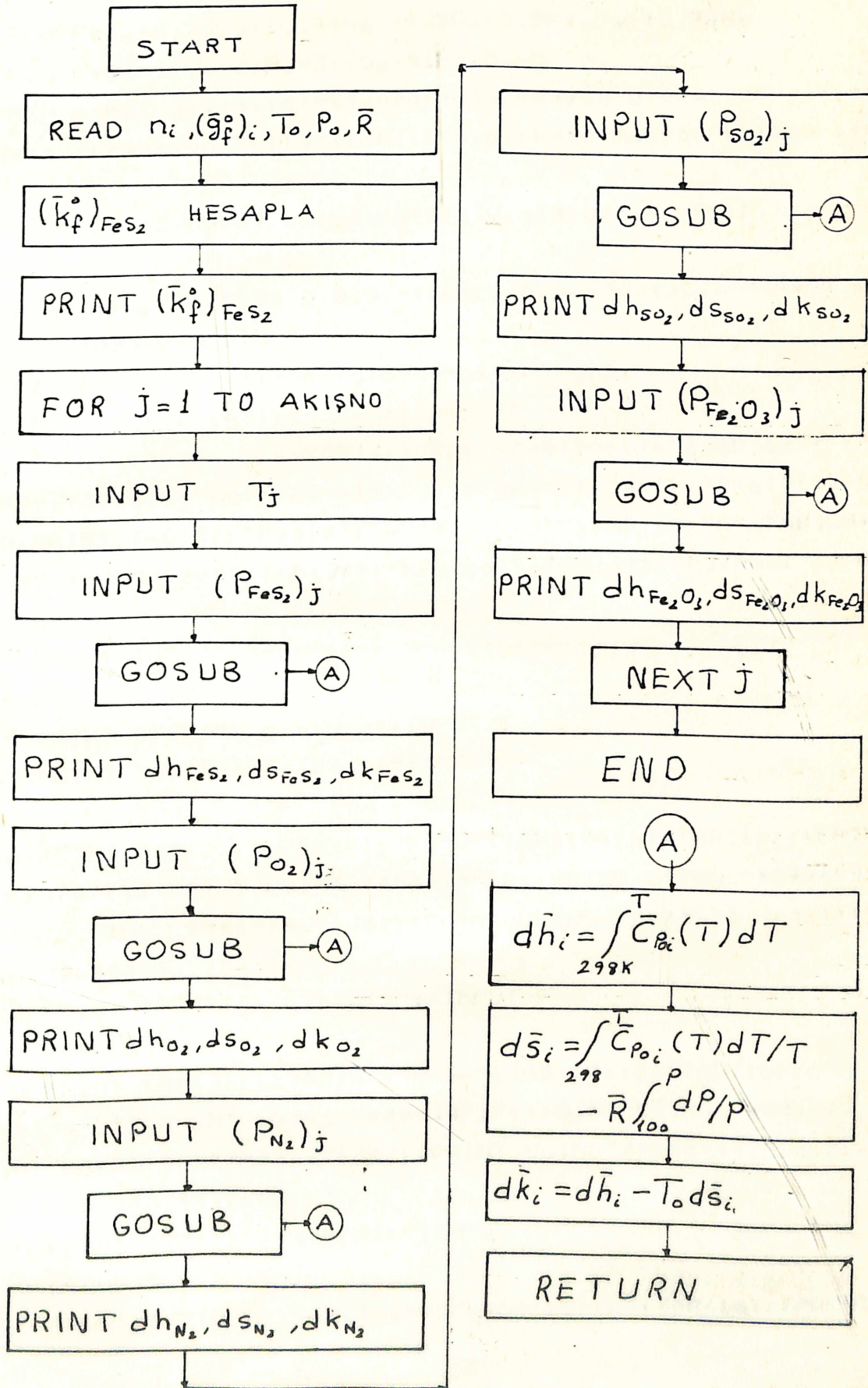
TABLO. EK.3. PIŞIRME ÇÖZELTİSİ ÜRETİM TESİSİ ENTALPİ, ENTROPİ VE AKIŞ KULLANILABİLİRLİĞİ DEĞERLERİ

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Akış no'su	Karışanlar	n kmol	T. °C	P kPa	($\bar{h}_T - \bar{h}_{298}$) kJ/kmol	$\bar{h} = \bar{h}^\circ_f + d\bar{h}$ kJ/kmol	($\bar{s}_T - \bar{s}_{298}$) kJ/mol	k°_f kJ/kmol	$ k - k_o $ kJ/kmol	$ k_a - k^\circ_f + dk $ kJ/kmol
<u>PIRİT REAKTÖRÜ:</u>										
1	FeS ₂	1.00	25	100	0	-177904	0	805380	0	805380
2	Hava	13.09	25	100	0	0				
3	N ₂	10.34	820	80.5	24566	24566	41.34	0	12240	12240
	SO ₂	2.00	820	15.5	36387	-260456	73.06	0	14604	14604
	Fe ₂ O ₃	0.5	820	4.	114994	-710569	205.24	0	53800	53800
4	H ₂ O	84.4	200	2550	13465	-272373	28.88	0	1915	1915
5	H ₂ O	84.4	225	2550	16109	-269729	34.74	0	2820	2820
<u>ARTIK ISI KAZANI</u>										
1	N ₂	10.34	820	80.5	245666	245666	41.34	0	12240	12240
	SO ₂	2.00	820	15.5	36387	-260456	73.06	0	14604	14604
	Fe ₂ O ₃	0.5	820	4	114994	-710569	205.24	0	53800	53800
2	N ₂	10.34	320	80.5	8678	8678	22.00	0	2117	2117
	SO ₂	2.0	320	15.5	12202	-284641	43.73	0	-838	-838
	Fe ₂ O ₃	0.5	320	4	36359	-789144	110.22	0	3496	3496

TABLO. EK.3. (DEVAM)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Akış no'su	Karışanlar	n kmol	T. °C	P kPa	$(\bar{h}_T - \bar{h}_{298})$ kJ/kmol	$\bar{h} = \bar{h}^\circ_f + d\bar{h}$ kJ/kmol	$(\bar{s}_T - \bar{s}_{298})$ kJ/mol	$\bar{k}^\circ_f$ kJ/kmol	$\bar{k} - \bar{k}_O$ kJ/kmol	$\bar{k}_a = \bar{k}^\circ_f + d\bar{k}$ kJ/kmol
3	H ₂ O	7.2	200	2550	13465	-272373	35.35	0	2925	2925
4	H ₂ O	7.2	225	2550	48536	-237302	105.87	0	16971	16971
5	H ₂ O	84.4	200	2550	13465	-272373	35.35	0	2925	2925
6	H ₂ O	84.4	225	2550	16109	-269729	40.76	0	3956	3956
7	H ₂ O	11.1	225	2550	48536	-237302	105.87	0	16971	16971
8	H ₂ O	11.1	100	2550	5686	-280152	16.91	0	643	643
<u>YIKAMA KOLONU</u>										
1	SO ₂	2	290	100	10886	-289065	25.95	0	3129	3129
2	SO ₂	2	60	100	1355	-295488	4.31	0	70	70
3	H ₂ O	10.34	25	100	0	-285838	0	0	0	0
4	H ₂ O	10.34	50	100	1880	-283958	6	0	91	91
<u>GAZ SOĞUTUCULAR</u>										
1	SO ₂	2	25	100	0	-296843	0	0	0	0
2	H ₂ O	3.6	35	100	750	-285088	2.5	0	5	5

TABLO EK.4 BİLGİSAYAR ALGORİTMASI VE PROGRAMI




```

10 REM SULFIT SELULOZU HAZIRLAMA TESISI HESAPLARI
20 REM *****
30 REM  $\text{FeS}_2 + 2.75\text{O}_2 + 10.34\text{N}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10.34\text{N}_2$ 
40 REM  $\text{FeS}_2=1; \text{O}_2=2; \text{N}_2=3; \text{SO}_2=4; \text{Fe}_2\text{O}_3=5$ 
50 REM n=Mol sayisi; gf=Standart formasyon gibbs enerjisi; kf=St
    andart formasyon kullanilabilirliigi; k=formasyon kullanilabilirli
    gi
60 READ n1,n2,n3,n4,n5,gf1,gf2,gf3,gf4,gf5,T0,P0,R,kf1,kf2,kf3,k
    f4,kf5
70 DATA 1,2.75,10.34,2,0.5,-166626,0,0,-300132.,-743484.,298.15,
    100,8.31434,0,0,0,0
80 kf1=n1*gf1+n2*gf2+n3*gf3-n4*gf4-n5*gf5
90 PRINT "kf1=";kf1;"kJ/kmol-pirit"
100 PRINT TAB(0);"i";TAB(4);"Kom";TAB(10);"n";TAB(18);"T";TAB(24
    );"P";TAB(31);"dh";TAB(41);"ds";TAB(51);"dk";TAB(61);"k=kf+dk
110 PRINT TAB(3);"Fozis";TAB(9);"kmol";TAB(18);"K";TAB(23);"kPa";
    TAB(29);"kJ/kmol";TAB(39);"kJ/kmol";TAB(49);"kJ/kmol";TAB(62);"k
    J/kmol"
120 PRINT TAB(0);"-----"
130 FOR i=1 TO 9
140 PRINT "T("i") giriniz":INPUT T
150 PRINT "P1("i") giriniz":INPUT P
160 GOSUB 500
170 PRINT TAB(0);i;TAB(4);"FeS2";TAB(10);n1;TAB(16);:PRINT USING
    "#####";T;:PRINT USING "#####.";P;:PRINT USING "#####.";dh1;:
    PRINT USING "#####.";ds1;:PRINT USING "#####.";dk1;:PRINT US
    ING "#####.";k1;
180 PRINT "P2("i") giriniz":INPUT P
190 GOSUB 500
200 PRINT TAB(0);i;TAB(4);"FeS2";TAB(10);n2;TAB(16);:PRINT USING
    "#####";T;:PRINT USING "#####.";P;:PRINT USING "#####.";dh2;:P
    RINT USING "#####.";ds2;:PRINT USING "#####.";dk2;:PRINT US
    ING "#####.";k2
210 PRINT "P3("i") giriniz":INPUT P
220 GOSUB 500
230 PRINT TAB(0);i;TAB(4);"N2P";TAB(10);n3;TAB(16);:PRINT USING P

```



```

#####;T;:PRINT USING "####.#";P;:PRINT USING "#####.";dh3;:P
RINT USING"#####.";ds3;:PRINT USING"#####.";dk3;:PRINT USI
NG"#####.";k3
240 PRINT "P4("i") giriniz":INPUT P
250 GOSUB 500
260 PRINT TAB(0);i;TAB(4);"SO2";TAB(10);n4;TAB(16);:PRINT USING"
#####;T;:PRINT USING"####.#";P;:PRINT USING"#####.";dh4;:PRIN
T USING"#####.";ds4;:PRINT USING"#####.";dk4;:PRINT USING"##
#####.";k4
270 PRINT "P5("i") giriniz:INPUT P
280 GOSUB 500
290 PRINT TAB(0);i;TAB(4);"Fe2O3";TAB(10);n5;TAB(16);:PRINT USIN
G"#####;T;:PRINT USING"####.#";P;:PRINT USING"#####.";dh5;:PR
INT USING"#####.";ds5;:PRINT USING"#####.";dk5;:PRINT USING"
#####.";k5
300 NEXT i
310 END
500 REM SUBROUTINE ALT PROGRAMI
510 REM dh=100*Cp(Te)dTe "ENTALPI DEGİSİMİ"
520 Te=T/100
530 Te0=T0/100
540 dh1=100*(44.7688*(Te-Te0)*5.589824*(Te^2-Te0^2)/2)
550 dh2=100*(37.432*(Te-Te0)+0.020102*(Te^2.5-Te0^2.5)/2.5-178.5
7*(Te^(-0.5)-Te0^(-0.5))/(-0.5)+236.88*(Te^(-1)-Te0^(-1))/(-1))
560 dh3=100*(39.06*(Te-Te0)-512.79*(Te^(-0.5)-Te0^(-0.5))/(-0.5)
+1072.7*(Te^(-1)-Te0^(-1))/(-1)-820.4*(Te^(-2)-Te0^(-2))/(-2))
570 dh4=100*(32.2168*(Te-Te0)+2.21752*(Te^2-Te0^2)/2-0.0347272*(
Te^3-Te0^3)/3)
580 dh5=100*(103.42848*(Te-Te0)+6.711136*(Te^2-Te0^2)/2-177.1505
6*(Te^(-1)-Te0^(-1))/(-1))
590 REM dst=Cp(Te)dTe/Te ;dsp=-R*dP/P ;ds=dst+dsp "ENTROPI DEGİS
İMİ"
600 dst1=44.7688*LOG(Te/Te0)+5.589824*(Te-Te0)
610 dst2=(37.432*LOG(Te/Te0)+0.020102*(Te^1.5-Te0^1.5)/1.5-178.5
7*(Te^(-1.5)-Te0^(-1.5))/(-1.5)+236.88*(Te^(-2)-Te0^(-2))/(-2))
620 dst3=39.06*LOG(Te/Te0)-512.79*(Te^(-1.5)-Te0^(-1.5))/(-1.5)+
1072.7*(Te^(-2)-Te0^(-2))/(-2)-820.4*(Te^(-3)-Te0^(-3))/(-3)

```



```

630 dst4=32.2168*LOG(Te/Te0)+2.21752*(Te-Te0)-0.0347272*(Te^2-Te
0^2)/2
640 dst5=103.42848*LOG(Te/Te0)+6.711136*(Te-Te0)-177.15056*(Te^(
-2)-Te0^(-2))/(-2)
650 dsp=-R*LOG(P/P0)
660 REM dk=dh-T0*ds "AKIS KULLANILABILIRLIGI DEGISIMI"
670 ds1=dst1+dsp:ds2=dst2+dsp:ds3=dst3+dsp:ds4=dst4+dsp:ds5=dst5
+dsp
680 dk1=dh1-T0*ds1:dk2=dh2-T0*ds2:dk3=dh3-T0*ds3:dk4=dh4-T0*ds4:
dk5=dh5-T0*ds5
690 k1=kf1+dk1:k2=kf2+dk2:k3=kf3+dk3:k4=kf4+dk4:k5=kf5+dk5
700 RETURN

```


K A Y N A K L A R

- 1) Baehr, H.D., Schmidt, E.F., "Definition und Berechnung von Brennstoffexergien", Brennstoff Warme Kraft Bd.15 Nr.8, August 1963.
- 2) Bruges, E.A., "Available Energy and the Second Law Analysis", Academic Press Inc., Publisher London, 1959.
- 3) Carnot, S., "Reflection On the Motive Power of Heat", Review by Steiner, J.C., 1959.
- 4) Clarke, J.M., Horlock, J.H., "Availability and Propulsion", Journal Mechanical Engineering Science, Vol.17 No.4, 1975.
- 5) Dinçer, S., "Kimya Mühendisliğinde Denge Süreçlerinin Termodinamiği", B.Ü., 1984.
- 6) Hanna, W.T., Frederick, W.J., "Energy Conservation In the Pulp and Paper Industries", CEP, May 1978.
- 7) Kotas, T.J., "Exergy Concepts for Thermal Plant", Int J. Heat and Fluid Flow, Vol. 2 No.3, 1980.
- 8) Kotas, T.J., "Exergy Criteria of Performance for Thermal Plant", Int J. Heat and Fluid Flow, Vol.2 No.4, 1980.
- 9) Moran, M.J., "Availability Analysis: A Guide to Efficient Energy Use", Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey, 1982.

- 10) Öztürk, A., Kılıç, A., "Termodinamik Problemleri", Kipaş Dağıtımçılık, 1984.
- 11) Öztürk, A., Kılıç, A., "Termodinamik Özelik Bağıntıları", İ.T.Ü., 1982
- 12) Öztürk, A., "Kullanılabilirlik Diyagramları", Yayınlanmamış, 1985
- 13) Perry, R.H., Chilton, C.H., "Chemical Engineers Handbook", 5th Edition, Mc. Graw-Hill, 1973.
- 14) Petrucci, R.H., "General Chemistry", 3th Edition, 1982.
- 15) Reisted, G.M., "A Property Diagram to Illustrate Irreversibilities in the R 12 Refrigeration Cycle", ASHRAE Transactions, Part.2 Say. 97-101, 1972.
- 16) "Seka-İzmit Tesisleri Enerji Tasarrufu Etüdü", NIFES (National Industrial Fuel Efficiency Service Limited), 1984.
- 17) Sussman, M.V., "Availability Analysis", 2nd Edition, Tufts University, 1981.
- 18) Sussman, M.V., "Standart Chemical Availability", CEP, January 1980.
- 19) Tabi, R., Mesko, J.E., "First and Second Law Analysis of an Advanced Steam Cycle With Fluidized-Bed Head Input", IECEC, Boston, May 1979.
- 20) Van Wylen, G.J., Sonntag, R.E., "Fundamentals of Classical Thermodynamics", SI Version (3rd Edition), John Wiley and Sons, 1985.

- 21) Weast, R.C., Astle, M.J., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 62nd Edition, 1981.
- 22) JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition, NSRDS-NBS 37, June 1971.