



BOMBA KALORİMETRESİ İLE YANMA İSİSİNİN ÖLÇÜLMESİ

1. Amaç

Yakıtların (sıvı veya katı), gıda maddelerinin ve diğer birçok malzemenin yanma ısılarının bomba kalorimetresi ile ölçülmesi

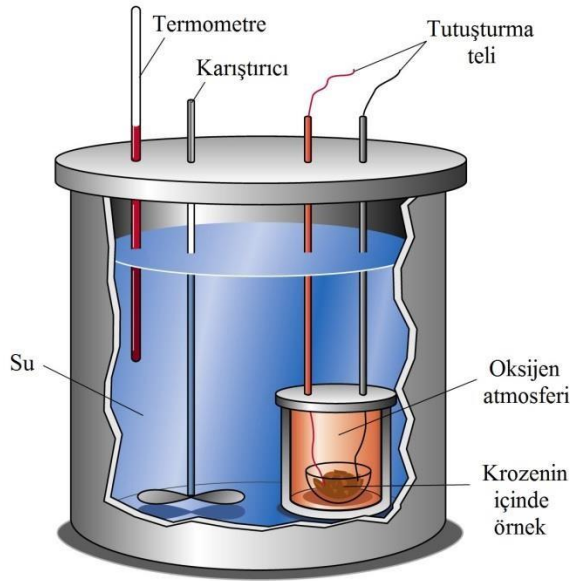
Öğrenme çıktıları

- Deneysel olarak sıvı bir yakıtın yanma ısısının hesaplanması
- Patlama, yaralanma vb. riskler taşıyan bir deneyde güvenlik önlemlerinin nasıl alındığının görülmesi
- Deneysel verilerin analiz edilmesi ve yorumlanması
- Deneysel sonuçların bir rapor halinde sunulması

2. Genel Bilgiler

2.1. Bomba Kalorimetresi

Hammaddenin içerdiği enerjiyi ölçmek için farklı tiplerde kalorimetreler (sabit basınç kalorimetresi, buz kalorimetresi, buhar kalorimetresi vb.) kullanılmakta olup çalışma prensipleri bu deney aşamasında kullanılan modelden farklıdır. Mühendislerin reaksiyondaki yanma ısısını ölçmek için en çok kullandıkları model ise “Bomba Kalorimetresi” olup literatürde “Kap Kalorimetresi” olarak ta adlandırılmaktadır.



Şekil 1. Tipik bir bomba kalorimetresi [1]

“Bomba Kalorimetresi” aynı zamanda gıda maddelerinin ne kadar enerji sağladığını, yakıtların (sıvı ya da katı) yandığında ne kadar enerji verdiğini göstermek için de kullanılır. Bu deney kapsamında hammadde olarak, katı/sıvı yakıtlar kullanılacaktır.

Çalışma prensibi:

- Yüksek basınca dayanıklı bir kap (bomba kalorimetresi kabı) içerisinde hammadde saf oksijen ortamında yakılır.
- Açığa çıkan ısı, kabın çevresindeki suyu ısıtır.
- Su sıcaklığının değişiminin ölçülmesi ve hesaplama yönteminde belirtilen formüllerin kullanımıyla ürünün yanma ısı/enerjisi belirlenir.

Bir yakıtın yanması sırasında oluşan su, buhar haline geçmiş ise verdiği ısı **alt ısı değer**, oluşan su, sıvı halde kalmış ise verdiği ısı **üst ısı değer** olarak tanımlanır. Bu iki değer arasında, *yoğunlaşma entalpisi* kadar fark vardır. Kalorimetrede yakma işleminin oda sıcaklığında yapılması nedeniyle oluşan su yoğunlaşır. Bu durumda, kalorimetrede hesaplanan ısı değer suyun yoğunlaşma ısını da içereceği için belirlenen ısı değer aslında yakıtın “üst ısı değeri”ne karşılık gelir [2]. Alt ısı değerinin hesaplanma yöntemi ise aşağıda verilmiştir.

2.2. Kalorifik Değer Hesabı

2.2.1. Hammaddenin Üst Isıl Değerinin Hesabı

Bomba kalorimetresinin çalışma prensibini doğru anlayabilmek için termodinamiksel analiz yapılması gereklidir [3]. Bunun için öncelikle; kalorimetre sisteminin adyabatik olduğu (evrenle ısı alışverişinin olmadığı) kabul edilir:

$$q_{\text{kalorimetre}} = 0 \quad (1)$$

Kalorimetre kabında yanma işlemi sabit hacimde gerçekleşir ve iş yoktur dolayısıyla;

$$w_{\text{kalorimetre}} = - \int p dV = 0 \quad (2)$$

Böylece, iç enerji değişiminin sıfır olduğu görülür.

$$\Delta U_{\text{kalorimetre}} = q_{\text{kalorimetre}} + w_{\text{kalorimetre}} = 0 \quad (3)$$

İç enerji de kalorimetrenin sistem ve çevre enerjileri toplamına eşittir:

$$\Delta U_{\text{kalorimetre}} = \Delta U_{\text{kalorimetre sistem}} + \Delta U_{\text{kalorimetre çevre}} = 0 \quad (4)$$



Bu formülde, $\Delta U_{\text{kalorimetre sistem}}$ enerji üretenlere, $\Delta U_{\text{kalorimetre çevre}}$; enerjiyi alanlara (absorblayana) karşılık gelmektedir.

Enerji hesapları yaparken entalpi dikkate alınmalıdır. Sonuçta, entalpi bir malzemenin yapısında depoladığı her tür enerjinin toplamıdır. Entalpi ile iç enerji arasındaki ilişki ise

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad (5)$$

eşitliği ile tanımlanabilir. Yoğuşan maddelerden dolayı çok küçük bir genişleme işi olduğu varsayılrsa bile katı ve sıvılar için " $\Delta(pV) \approx 0$ " olduğu kabul edilir. Bu deney kapsamında da entalpi değeri ile iç enerji değerinin birbirine eşit olduğu kabul edilmektedir. Bu nedenle, (5) bağıntısı (6) bağıntısına dönüşür.

$$\Delta H = \Delta U \quad (6)$$

Ayrıca, karıştırıcının dönmesi sonucunda bir sıcaklık artışı olmaktadır. (4) bağıntısından yararlanarak;

$$\Delta U_{\text{kalorimetre sistem}} = - \Delta U_{\text{kalorimetre çevre}} \quad (7)$$

eşitliği yazılabilir. Burada,

$\Delta U_{\text{kalorimetre sistem}}$: analiz edilecek hammaddenin yanmasıyla gelen enerji,

$Q_{\text{reaksiyon}}$: alevlenme telinin yanma enerjisi ($H_o * m$),

pamuk/iplikçik yanma enerjisi: ekstra yanmaya yardımcı olan malzemenin yanma enerjisi,

Q_{ext} : Dış enerjilerin toplamı olup bunlar; sülfürik asit/nitrik asit çözelti oluşum ısısı, yanma telinin verdiği ısı, yanmayı kolayca sağlamak amacıyla kullanılan ipliğin verdiği ısı ve yanmanın zor olduğu durumlarda kullanılan yardımcı malzemelerin verdiği ısıdır.

$\Delta U_{\text{kalorimetre çevre}}$: cihazın absorbladığı enerji (Q_{cihaz}) ve suyun absorbladığı enerji (Q_{su}) arasındaki farktır.

H_o : Analiz edilen ürünün gram başına verdiği yanma üst ısı değeri

m_{analiz} : Krozeyeye konulan ve analiz edilen maddenin kütlesi (gram)



- m_{su}** : Cihaza konulan suyun kütlesi (*gram*)
- c** : Suyun öz ısısı (*Joule.gram⁻¹.Celcius⁻¹*) olup *Joule* cinsinden hesap yapıldığı için **4.18 J/g.°C** olarak alınır.
- ΔT** : Yanma işlemi sonrasında bomba kalorimetresinin çevresindeki suyun sıcaklığındaki değişim (*°C*) olup cihaz tarafından ölçülmekte ve doğrudan cihaz ekranında görülebilmektedir
- C** : Cihazın ısı sığası (*J.°C⁻¹*) olup Hesaplanma yöntemi, “2.2.3. Cihazın Isı Kapasitesi Hesabı” kısmında anlatılmıştır.

2.2.2. Malzemenin Alt Isı Değerinin Hesabı

$$Hu = Ho - 5.85 * (9 * H + K) \quad (8)$$

- Hu** : Analiz edilen ürünün gram başına verdiği yanma alt ısı değeri (*Joule * gram⁻¹*)
- Ho** : Analiz edilen ürünün gram başına verdiği yanma üst ısı değeri (*Joule * gram⁻¹*)
- H** : Analiz edilen üründe ağırlıkça % hidrojen miktarı
- K** : Analiz edilen üründe ağırlıkça % nem miktarı [5,6]

2.2.3. Cihazın Isı Kapasitesinin Hesabı

İlk önce kalorimetre sisteminin “Isı Kapasitesi (C)” değeri hesaplanmalıdır çünkü bu değer her kalorimetre cihazına göre farklılık gösterir. Bunu hesaplayabilmek için standart maddelerle **kalibrasyon** yapılması gerekir.

Hatırlatma: Standart maddeden kasıt aynı özelliklere sahip ve “Ho” değerleri tam/net bilinen maddelerdir ve bu maddeleri kullanılıp kalibrasyon yapılmasındaki amaç; cihazın ısı kapasitesini hesaplamaktır.

- C** : Cihazın (kalorimetrenin) ısı sığası (*Joule * Celcius⁻¹*)
- Ho**: Standart maddenin (Benzoik asidin) yanma üst ısı değeri (*Joule * gram⁻¹*) olup laboratuvarda kullanılan benzoik asit tabletleri için 26461 *Joule * gram⁻¹* ‘dir.



****Hatırlatma:** Cihazın ısı sığası **1840.98 J/Celcius⁻¹** olarak bulunmuştur.

2.3. Bomba Kalorimetresi Güvenlik Önlemleri

Bomba kalorimetresinde yüksek basınçlı saf oksijen kullanıldığından, ayrıca yakma işlemi olduğundan ve çoğu zamanda yakıt analizleri yapıldığından tehlike bir cihazdır. Yaralanmalara hatta ölümlere bile yol açabilir. Dolayısıyla bomba kalorimetresi çalıştırılmadan önce bazı güvenlik önlemlerini bilmek ve almak şarttır. Örneğin;

1. Bomba kabının basınca dayanıklı bir kap olması gerekir. Laboratuvardaki deneyde başlangıçta bomba kabı oksijen basılmış hayliyle en fazla basınç 40 bar, çalışır durumda da en fazla 230 bar olmalıdır. Yani en başta oksijen basılırken asla 40 bar'dan fazla basılmaz ve çalışma anında basınç 230 bar'ı geçerse hemen tahliye sistemini açılır. Ayrıca tahliye sistemi de herhangi bir deney yapmadan önce içine oksijen basılmış basınçlı bir bomba kalorimetresi ile çalışıp çalışmadığı test edilmelidir.
2. Bazı maddeler patlama eğilimindedir (örneğin; peroksit oluşumundan dolayı) ve bunlar standart bomba kaplarına (bizim laboratuvarda deney için kullanılan) zarar verebilir. Bu tarz patlayıcı ya da patlayıcı maddeler açığa çıkaran ürünler analiz ediliyorsa; özel tasarımı bomba kapları kullanılmalıdır. Yani her bomba kabıyla her madde analiz edilemiyor. Yüksek riskli maddeler için yüksek güvenli kaplar lazım.
3. Eğer analiz edilecek maddenin patlama özelliği bilinmiyorsa analizin yapıldığı odadan ya da kalorimetre cihazının yakınından uzak durulmalıdır.
4. Bomba kalorimetrelerinde kalibrasyon için kullanılan popüler kimyasallardan olan benzoik asidin sıkıştırılmış hali yanmaktadır. Dolayısıyla benzoik asit ile kalibrasyon yapılacakken önce benzoik asidi biraz sıkıştırmak/baskılamak gerekir. Aynı şekilde yanıcı tozları, pudralarıda biraz sıkıştırmak/baskılamak gerekir.
5. Bazı kuru ürünler (örneğin ince tahta çubuklar, saman vb.) yandığından patlayabilir (şiddetli bir patlama değil ama yakma sırasında kroze dışına çıkıp hepsi yanmayabiliyor), Bu gibi durumlarda bu tarz materyalleri daima biraz nemli/ıslak bir şekilde kroze koymak lazım. Tam yanma söz konusu değilse (üründen de kaynaklanabilir, pamuk iplikten de) deney tekrar edilmelidir.
6. Düşük basınç altında yüksek yanıcı sıvılara (Örneğin; tetrametil dihidrojen disiloksan) pamuk iplik direk temas ettirilmez.



7. Gaz, kül vb. toksik yanma artıkları bomba kabının iç duvarında kalabilir. Temizlik yapılırken dikkatli olunmalıdır. (Örneğin; yanma ürünü sonucunda toksik bir gaz oluştuğu biliniyorsa gaz tahliye işlemi bir çeker ocakta yapılabilir).
8. Özetle; analiz ettiğimiz maddenin:
 - Koroziv
 - Yüksek yanıcı
 - Patlayıcı
 - Toksik
 - Bakteriyel kirleticiOlup olmadığının bilinmesi laboratuvarda çalışanlara minimum zarar gelmesi ve cihazın kullanım ömrünün uzun olması için çok önemlidir.
9. Analiz edilen ürün çok uçucu olabilir ya da yüksek mineral oranına sahip ve dolayısıyla yanması zor, düşük kalori değerlerine sahip olabilir; bunlar için özel tasarımı kapsüller/yanma çantaları bulunmaktadır. Bunlara ulaşmak için cihaz firmalarıyla iletişime geçilebilir. Mümkünse analiz edilen ürün hakkında fikir sahibi olmaya çalışılmalıdır.
10. Sıkıştırılmış oksijen yoğun bir şekilde yanmaya yardım eder ve yanıcı malzemelerle şiddetli bir şekilde reaksiyon verebilir (Örneğin saf oksijenli ortam analizlerinde makine yağı kullanılmamalıdır).
11. Kroze her analizden sonra incelenmelidir (zarar görüp görmediğine, inceliyor incelenmediğine). Güvenlik sebebiyle kroze 25 analizden fazla kullanılmamalıdır.
12. Ara ara teknik uzmanlar tarafından cihazı basınç testi, sızıntı testleri gibi testler yaptırılmalıdır. Bu testlerin/kontrollerin sıklığı test edilen maddelere, analizlerin şartlarına (basınç, sıcaklık vb.) göre uzmanlar tarafından belirlenir.
13. Oksijeni dekompozisyon tankına basmak için uygun ekipman kalorimetreye en az 1.5 m uzaklıkta olmalıdır.
14. Uygun maddelerle krozenin ve kalori kabının temizlenmesi gerekir. İyi temizlenmeyen parçalar ısı kapasitesini değiştirebileceği için sonuçları saptırır. Örneğin boyaların yanma ısılarını inceliyorsak; temizlik izopropil alkol ile yapılmalıdır. Yakıt analizi yapıyorsak deterjan yeterli bir temizlik aracıdır.



3. Deneysel Çalışma

Amaç

- Gaz yağı (kerosen), dizel (motorin), 95 oktan kurşunsuz benzinin (gasoline) (içlerinden seçilecek birinin analizi yapılacaktır) bomba kalorimetresi ile yanma ısısını hesaplamak.

3.1. Gerekli Aletler ve Kimyasal Maddeler:

- Bomba kalorimetresi Yüksek basınca dayanıklı dekompozisyon tankı
- 99% saflıkta oksijen
- Oksijeni dekompozisyon tankına basmak için uygun ekipman Oksijen Regulatorü
- Gaz yağı
- Dizel
- 95 oktan kurşunsuz benzin
- Kroze
- Yakma işlemi için tel
- Yakma adaptörü
- Manyetik karıştırıcı
- Pamuk iplik (ya da pamuk)
- 2 litrelik ölçüm kabı (ya da uygun bir dereceli silindir)
- Plastik tahliye hortumları ve elektrik kabloları
- Hassas terazi

3.2. Deneyin Yapılışı

1. Krozenin içine yaklaşık 0.3 gram örnek konur.
2. İçinde analizi yapılacak yakıt bulunan kroze bomba kalorimetresi içine yerleştirilir.
3. Pamuk iplik krozenin içine degecek uygun bir şekilde yerleştirilir.
4. Bomba kalorimetresi sıkıca kapatılır.
5. Büyük oksijen tüpü ve regülatörü kontrol edilir. Bağlantıların tam olduğundan emin olunur.



6. Oksijeni dekompozisyon tankına basmak için uygun ekipmanla bomba kalorimetresine oksijen basılır. Ne kadar basınçta oksijenin bomba kalorimetresinin içinde olduğu göstergeden görülmektedir. Laboratuvardaki deneyde 30 bar kadar oksijen basılır. Buda yaklaşık 30 saniye kadar bir sürede olur.
7. Oksijen basma işlemi bitince yanma adaptörü bomba kalorimetresinin tepesine takılır.
8. Bomba kalorimetresi cihaza konur.
9. Bomba kabının bulunduğu bölmeye değil, yanındaki su tankına 2 litre kadar su konur.
10. Cihazda gerekli elektronik işlemler asistan tarafından ayarlanır, suyun içindeki karıştırıcıdan kaynaklanan sıcaklık artışının sabitlenmesi için 3 dakika kadar beklenir ve 3 dakika sonunda yakma işlemi olur. 8. dakikada ekrandan sıcaklık değişimi ölçülür.

4.Araştırma/Ödev Kısmı

1. Bomba kalorimetresi dışındaki kalorimetre tiplerini çalışma prensipleriyle detaylıca anlatın.
2. Bomba kalorimetresinin kullanım/uygulama alanlarını detaylıca (**makale ve kitaplardan örnekler ile**) anlatın.
3. Bir yakıtın içindeki nem ve hidrojen miktarı deneysel olarak/cihazlarla nasıl bulunur?

Hatırlatma: Laboratuvara gelmeden önce aşağıda linki verilen video izleyiniz.

<https://www.youtube.com/watch?v=7Stj9fCSjvg>



KAYNAKLAR

- [1] http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/602/616516/Media_Assets/Chapter08/Text_Images/FG08_09.JPG (Erişim: 15.09.2017)
- [2] Ankara Üniversitesi, Ders Kodu KYM453, Kimya Mühendisliği Lab. II Föyü, Kalorimetre, 2012-2013
- [3] Çengel YA, Bowles NA (1994) Thermodynamics and engineering approach. 2nd edn., McGraw Hill, New York
- [4] IKA Calorimeter System C 200, Operating Instructions (20000008742, C200_012016)
- [5] IFRF Online Combustion Handbook, ISSN 1607-9116, Gerry Hesselman
- [6] Combustion Engineering and Fuel Technology, Oxford & IBH Publishing Company - A.K.Shaha, Fuels and Combustion
- [7] Pedersen J.R., Ingerarson A., Olsson J. (1999), Oxidation of Rapeseed Methly Ester (RME) and Diesel Fuel Studied with GC/MS, *Chemosphere*, 38, 11, 2467-2474