

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMOKİMYASAL HİDROJEN
ÜRETİMİ İÇİN YENİ H_2SO_4
PARÇALAMA ÇEVİRİMLERİ

Mak.Yük.Müh. İ.Tekin ÖZTÜRK

F.B.E. Makina Mühendisliği Anabilim Dalı Isı Proses Programında
hazırlanan

DOKTORA TEZİ

29/98

Tez Savunma Tarihi : 8 Şubat 1993
Tez Danışmanı : Prof.Dr. Doğan ÖZGÜR (Y.T.Ü.)
Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Osman GENÇELİ (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Eralp ÖZİL (M.Ü.)

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
İSTANBUL

İSTANBUL, Şubat 1993

TEŞEKKÜR

Doktora tezimi yöneten, çalışmam boyunca ilgi ve desteklerini esirgemeyen, olumlu eleştiri ve önerileri ile çalışmama büyük katkıda bulunan hocalarım, Prof. Dr. Ertuğrul BİLGEN'e, Prof. Dr. Doğan ÖZGÜR 'e ve Doç. Dr. İsmail TEKE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca ilgisi ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Dr. Abdelaziz HAMMACHE'a teşekkürü borç bilirim.

İ. Tekin ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

ÖZET

SUMMARY

SEMBOLLER

I. BÖLÜM Sayfa No

1. GİRİŞ	1
1.1 Hidrojenin Şimdiki Kullanım Sahası ve Üretimi	2
1.2 Hidrojenin Termokimyasal Yolla Üretimi Metodlarına ve Problemlerine Genel Bakış	3
1.3 S-I Kimyasal Çevrimi	5
1.3.1 GA Mühendislik Çevrimi Bölüm I e Genel Bakış	7
1.3.2 GA Mühendislik Çevrimi Bölüm II ye Genel Bakış	7
1.3.3 GA Mühendislik Çevrimi Bölüm III e Genel Bakış	8
1.3.4 GA Mühendislik Çevrimi Bölüm IV e Genel Bakış	8
1.3.5 GA Mühendislik Çevriminin Enerji Gereksinimi	8
1.4 Sülfürik Asit Parçalama Çevrimleri	9
1.4.1 GA nin Sülfürik Asit Parçalama Çevrimi	10
1.4.2 Schepers'in Sülfürik Asit Parçalama Çevrimi	13
1.4.3 Diğer Sülfürik Asit Parçalama Çevrimleri	16
1.5 Bu Çalışmanın Amacı	19

II. BÖLÜM

2. ÇEVİRİMLERİN TERMODİNAMİK ANALİZİNDE TAKIP EDİLEN YOL	21
---	----

2.1 Termodinamik Bilgi Bankası ve Kullanılması	21
2.2 Enerji ve Ekserji Eşitlikleri	21
2.3 Gibbs Enerjisinin Azaltılması Prensibi	25
2.4 $H_2O - H_2SO_4$ Gerçek Sıvı Karışımı İçin Entalpi, Entropi ve Aktivasyon İfadeleri	27
2.5 Termodinamik Model ve Bilgisayar Programı	29

III. BÖLÜM

3. ÇEVİRİMLERİN MÜHENDİSLİK ANALİZİNDE TAKİP EDİLEN YOL	32
3.1 Yatırım Maliyeti Hesapları	32
3.2 Ekonomik Hesaplar	33
3.3 Cihazlarda Kullanılacak Malzemelerin Seçimi	33
3.4 Üretim Maliyeti Hesabı İçin Yapılan Kabuller	34
3.4.1 Üretim Kapasitesi	34
3.4.2 Yüksek Sıcaklıktaki Nükleer Isının Maliyeti	35
3.4.3 Ekonomik Kabuller	35
3.5 Mühendislik Analizi Modeli ve Bilgisayar Programı	36

IV. BÖLÜM

4.1 SÜLFÜRİK ASİT PARÇALAMA ÇEVİRİMİ I	37
4.1.1 Sülfürik Asitin Konsantrasyonunun Arttırılması Bölümü	42

4.1.2 Sülfürik Asitin Buharlaştırılması ve Kısmen SO ₃ Üretimi Bölümü	43
4.1.3 SO ₃ ün Parçalanması Bölümü	43
4.2 SÜLFÜRİK ASİT PARÇALAMA ÇEVİRİMİ I İN DEĞERLENDİRİLMESİ	44
4.2.1 Termodinamik Bakımdan Değerlendirme	44
4.2.2 Mühendislik Bakımından Değerlendirme	47
4.3 ÇEVİRİM I İN ANA SONUÇLARI	50

V. BÖLÜM

5.1 SÜLFÜRİK ASİT PARÇALAMA ÇEVİRİMİ II	51
5.1.1 Sülfürik Asitin Konsantrasyonunun Arttırılması Bölümü	61
5.1.2 Sülfürik Asitin Buharlaştırılması ve Kısmen SO ₃ Üretimi Bölümü	61
5.1.3 SO ₃ ün Parçalanması Bölümü	62
5.1.4 SO ₂ - O ₂ Ayrıştırma Bölümü	64
5.2 SÜLFÜRİK ASİT PARÇALAMA ÇEVİRİMİ II NİN DEĞERLENDİRİLMESİ	67
5.2.1 Termodinamik Bakımdan Değerlendirme	67
5.2.2 Mühendislik Bakımından Değerlendirme	72
5.3 ÇEVİRİM II NİN ANA SONUÇLARI	74

VI. BÖLÜM

6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	75
KAYNAKLAR	78

EK-1	GA'nın ve Schepers'in Sülfürlük Asit Parçalama Çevrimleri İçin Şekil 3 ve Şekil 4'e Göre Kütle Dengesi Tabloları	83
EK-2	Çevrimlerin Termodinamik Analizinde Kullanılan Bilgisayar Programının Listesi	87

ÖZGEÇMİŞ



ÖZET

Çevrimlerin enerji, ekserji analizleri, akış hatlarının kimyasal denge hesapları ve ekonomik analizleri hazırlanan bilgisayar programı ile yapılmıştır. Kimyasal denge hesaplarında Gibbs enerjisinin azaltılması prensibi kullanılmıştır. Sülfürik asit ve su karışımı için gerçek karışımın termodinamik özellikleri kullanılmıştır.

Bu çalışma ile hidrojen üretimi için önerilen S-I (kükürt - iyod) kimyasal çevrimlerinden biri olan GA (General Atomic) mühendislik çevriminin sülfürik asit parçalama bölümü için iki yeni çevrim önerilmiştir. Yeni çevrimlerde enerji kaynağı olarak nükleer enerji kullanılmıştır ve bu çevrimler Çevrim I ve Çevrim II olarak adlandırılmıştır.

Çevrim I prensip olarak GA (General Atomic) mühendislik çevrimine daha önceden önerilen sülfürik asit parçalama çevrimlerine benzer bir çevrimdir. Bu çevrimin enerji ve ekserji verimleri % 75.98 ve % 75.64 olarak bulunmuştur. Ayrıca 4 \$ (1990) / GJ tipik nükleer enerji maliyeti için SO_2 nin üretimi maliyeti 2.205 \$ (1990) olarak elde edilmiştir. Bu çevrim diğer çevrimlerle karşılaştırıldığında enerji, ekserji verimleri ve bu yeni çevrimin GA (General Atomic) mühendislik çevrimi ile birleştirilmesi sonucu elde edilen hidrojen üretimi enerji verimi en yüksek çevrim olmaktadır. Ayrıca yatırım maliyeti ve SO_2 nin üretimi maliyeti de en düşük olan çevrimdir.

Çevrim II ile GA (General Atomic) mühendislik çevriminin sülfürik asit parçalama bölümüne daha önce önerilmiş çevrimlerden prensip olarak farklı bir çevrim önerilmiştir. Bu çevrim prensip olarak sülfürik asit üretimi çevriminin tersine çalışan çevrimdir. Çevrim II de oksijen enerji taşıyıcı olarak kullanılmış, kademeli adyabatik SO_3 parçalayıcı modeli uygulanmış ve ayrıca çevrimde mümkün olduğu kadar doğrudan temaslı ısı değiştirgeci kullanılmıştır. Çevrim II nin enerji ve ekserji verimleri % 64.23 ve % 64.04 olarak bulunmuştur. Ayrıca 4 \$ (1990) / GJ tipik nükleer enerji maliyeti için SO_2 nin üretimi maliyeti 3.283 \$ (1990) olarak elde edilmiştir. Bu çevrim de diğer çevrimlerle karşılaştırıldığında verimler bakımından Çevrim I ve Schepers'in çevrimine göre düşük fakat GA nin sülfürik asit parçalama çevrimine göre enerji verimi daha yüksektir. Yine aynı şekilde yatırım maliyeti ve SO_2 nin üretimi maliyetide Çevrim I ve Schepers'in çevrimine göre yüksek fakat GA nin sülfürik asit parçalama çevrimine göre düşüktür. Bu çevrim ayrıca SO_2 - O_2 ayrıştırma işlemini çevrimin içinde tamamlamaktadır ve gerçekleştirilme şansı daha yüksektir. Çevrim II kendisine benzer prensipte çalışan Cristina gurubu çevrimlerden daha düşük SO_2 üretimi maliyetine sahiptir.

SUMMARY

Models and computer programs have been prepared for energy, exergy and cost calculations of thermochemical cycles. In thermodynamic models minimization of Gibbs energy has been used for chemical equilibrium calculations of reactions, and properties of real mixture have been used for mixtures of H_2SO_4 and H_2O in liquid phase.

Two new processes have been developed for sulfuric acid decomposition section of GA engineering flowsheet, which is based on the S-I thermochemical cycle to produce hydrogen and use nuclear energy as energy source. These processes are called as Cycle I and Cycle II.

Cycle I is similar to previous sulfuric acid decomposition processes, which were developed earlier for GA engineering flowsheet. Energy and exergy efficiencies of Cycle I are found to be 75.98 % and 75.64 % respectively, and for the typical nuclear heat cost of 4 \$(1990)/GJ, the SO_2 production cost is 2.205 \$(1990). The results show that Cycle I has higher energy and exergy efficiencies than the other sulfuric acid decomposition processes, and the hydrogen production efficiency of GA flowsheet has been improved considerably. It is also found that its investment and SO_2 production costs are also lower than the others.

With Cycle II, a different process has been developed which is based on the contact process for H_2SO_4 production. Excess oxygen is used as an energy vector, and direct contact heat exchangers and staged adiabatic SO_3 decomposers as equipment. Energy and exergy efficiencies of Cycle II are found to be 64.23 % and 64.04 % respectively, and for the typical nuclear heat cost of 4\$(1990)/GJ, the SO_2 production cost is 3.283 \$(1990). Comparisons show that Cycle II has lower energy and exergy efficiencies than Cycle I and Schepers's process but higher energy efficiency than GA section II. In addition, SO_2 - O_2 separation is accomplished within the process. It is found that the SO_2 production cost of Cycle II is lower than Cristina processes, which are based also on the contact process.

SEMBOLLER

C_b	Çıplak cihazın maliyeti (\$)
C_{ei}	dolaylı maliyetler (vergi, sigorta v.b) (\$)
C_{ev}	cihaza ait boru donanımı ve valflerin maliyeti (\$)
C_{EL}	elektriğin alış ve satış fiyatı (\$/ kWh)
C_{ic}	kontrol ve diğer yardımcı cihazların maliyeti (\$)
C_{il}	cihaz için gerekli yardımcı elektrik donanımı maliyeti (\$)
C_{gc}	işçilik maliyeti (\$)
C_m	tek bir cihazın yatırım maliyeti (\$)
C_{mo}	cihazların yıpranma maliyeti (\$)
C_P	sabit basınçta özgül ısı (J/mol K)
C_{pi}	izolasyon ve boyama maliyeti (\$)
C_{Ph}	nükleer ısıtımın maliyeti (\$/GJ)
C_{sa}	cihazın yerleştirilmesi için kullanılan çelik konstrüksiyonun maliyeti (\$)
C_{SO_2}	SO ₂ nin üretim maliyeti (\$/kmol SO ₂)
C_{su}	üretime başlama maliyeti (\$)
C_t	çevrimin toplam yatırım maliyeti (\$)
e	özgül ekserji (J/mol)
E	ekserji (J)
EL	net elektrik üretimi veya gereksinimi (kW/yıl)
f_{dc}	konstrüksiyon zamanı boyunca kapital faktörü (%)
F	yatırım parasının yükleme oranı (%)
g	yer çekimi ivmesi (m/s ²), reaksiyon denklemlerinde gaz fazını ifade etmektedir.
G	toplam Gibbs enerjisi (J)
G_B	Fazla Gibbs enerjisi (J/mol)
h	özgül entalpi (J/mol)
H	toplam entalpi (J)
H_B	fazla entalpi (J/mol)
H_{Top}	hidrojenin toplam atom sayısı
i	faiz oranı (%)
I	ekserji kaybı (J)
k	katı faz
$\dot{m}$	kütleli debi (kg/s)
m	sıvı faz için mol miktarı
M	moleküler kütle (kg/mol)
n	gaz fazı için mol miktarı
n_{dd}	her peryotta bankadan para çekme sayısı

n_t	bankadan toplam para çekme sayısı
O_{Top}	oksijenin toplam atom sayısı
$O\&M$	kullanma ve bakım giderleri , C_m nun belirli yüzdesi (%)
P	basınç (Pa)
Ph	çevrinde kullanılan nükleer ısı (GJ/yıl)
q	üretim kapasitesi (kmol/yıl)
Q	cihazların ısı enerjisi gereksinimi (kJ/mol SO_2)
$\dot{Q}$	ısı gücü (W)
r	enflasyon oranı, gelecek t yıl için (%)
r_{dc}	konstrüksiyon zamanı boyunca enflasyon oranı (%)
R	üniversal gaz sabiti (J/mol K)
s	öztürl entropi (J/mol K), reaksiyon denklemlerinde sıvı fazı ifade etmektedir.
S_g	fazla entropi (J/mol K)
S_{Top}	kükürtün toplam atom sayısı
t	zaman (sn)
T	termodinamik sıcaklık (K)
U	sistemin içinde biriken enerji (J)
V	hız (m/s)
W	cihazların mekanik enerji gereksinimi (kJ/mol SO_2)
$\dot{W}$	güç (W)
y	gaz fazı için mol konsantrasyonu ,birimlerde ise yılı (seneyi) ifade etmektedir
x	sıvı fazı için mol konsantrasyonu
Z	potansiyel yükseklik (m)

α	sistemin ömrü (yıl)
ϵ	ekserji verimi (%)
η_{el}	elektrik enerjisi üretimi verimi (%)
η_{en}	enerji verimi (%)
δ	konstrüksiyon süresi (yıl)
ρ	yoğunluk (kg/m ³)
γ	aktivasyon sayısı
λ	lagrange çarpamı

Alt indisler

f	formasyon
in	giren
H	hidrojen
He	helyum

i i komponenti
j j komponenti
o çevre şartları
out çıkış
O oksijen
reac reaksiyon
S kükürt
Üst indis
o standart

-



I. BÖLÜM

1 GİRİŞ

Bilindiği gibi dünyanın enerji talebinin karşılanmasında fosil kökenli yakıtlar (petrol, kömür, doğal gaz) önemli bir paya sahiptirler. Dünyanın enerji ihtiyacının sürekli artmasına karşın bu kaynaklar ters orantılı olarak azalmaktadır. Ayrıca petrol ve kömürün kullanılması önemli ölçüde çevre kirliliği yaratmaktadır.

Bu durumda iki alternatif oluşmaktadır; birincisi bu kaynakları yüksek bir verimle değerlendirmek ki bu kesin çözümü oluşturmamaktadır; ikincisi ise diğer değişik enerji kaynaklarının devreye sokulması gerekmektedir.

Bu alternatif kaynakları nükleer (fısyon, füzyon), güneş, rüzgâr, jeotermal, dalga, biomas gibi sıralayabiliriz. Şu anda dünyanın gelecekteki enerji problemlerini çözecek değişik kaynaklar arasında nükleer ve güneş enerji kaynakları en kuvvetli adaylardır.

Fosil kökenli yakıtlardan elektrik enerjisi üretilebildiği gibi doğrudan doğruya kullanılabilirler ve bu yüzden kullanıcı tarafından kontrol altında tutulabilmekte ve ihtiyaç duyulmadığı zaman depolanabilmektedirler.

Fosil kökenli yakıtların yerini alacak değişik enerji kaynaklarından fosil kökenli yakıtların sahip oldukları iyi özelliklere sahip olmaları beklenmektedir. Oysa nükleer ve güneş enerji kaynakları için kurulacak enerji santralleri yalnız ihtiyaç duyulan maksimum kapasitede elektrik enerjisi veya ısı enerjisi üreteceklerdir. Doğal olarak enerji tüketimi bütün kullanım zamanı boyunca maksimum olmayacaktır. Bunun anlamı bu tip santraller sürekli en yüksek bir verimle çalışamayacaklar ve santrallerin verimini yüksek tutabilmek için üretim fazlası tüketilemeyen enerjinin depolanması problemi ortaya çıkacaktır.

Değişik enerji kaynaklarının kullanılmasında diğer ikinci önemli problem ise elektrik enerjisini doğrudan doğruya kullanamayan yani elektrik hattıyla ulaşılması mümkün olmayan kullanıcıların enerji ihtiyacının karşılanması problemidir. Bu ihtiyaçların çoğunluğunu motorlu taşıtlar oluşturmaktadır (gemi, uçak ve kara taşıtları). Şimdilik bu taşıtların çoğunda fosil kökenli yakıtlar doğrudan doğruya kul-

lanılmaktadır ve gelecek yıllarda iyi bir enerji taşıyıcı bulunamazsa problem oldukça büyük olacaktır.

Yukarıda bahsedilen problemler ışığında: değişik enerji kaynaklarından üretilen elektrik enerjisi fazlasını veya yüksek sıcaklıktaki çevrim enerjisini değerlendirmek için, petrolün enerji kaynağı olarak kullanıldığı yerlerde kolaylıkla kullanılabilir veya onun yerini alabilecek, kullanıldığında çevre kirliliği yaratmayacak ve depolanması problem olmayan bir enerji taşıyıcının (kimyasal) bulunması çözüm yolu olarak ortaya çıkmaktadır. Böyle bir enerji taşıyıcının verimli şekilde üretimi, ilk çözülmesi gereken problemdir.

Petrolün ve özellikle doğal gazın doğrudan doğruya kullanılma sahası olan motorlu taşıtlar da dahil her yerde kolaylıkla kullanılabilir bu enerji taşıyıcı kimyasal maddeye en kuvvetli aday hidrojen veya hidrojen zengin bileşikler gözükmektedir.

1.1 Hidrojenin Şimdiki Kullanım Sahası ve Üretimi

Eğer uzay sahasındaki kullanım düşünülmezse, hidrojen şimdilik sadece kimya endüstrisinin kullandığı bir kimyasal elemandır. Özellikle gıda ve petrokimya endüstrilerinde katkı maddesi olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır. Hidrojenin şimdiki üretimi bu bahsedilen kimya endüstrilerinin talebini karşılamaya yöneliktir.

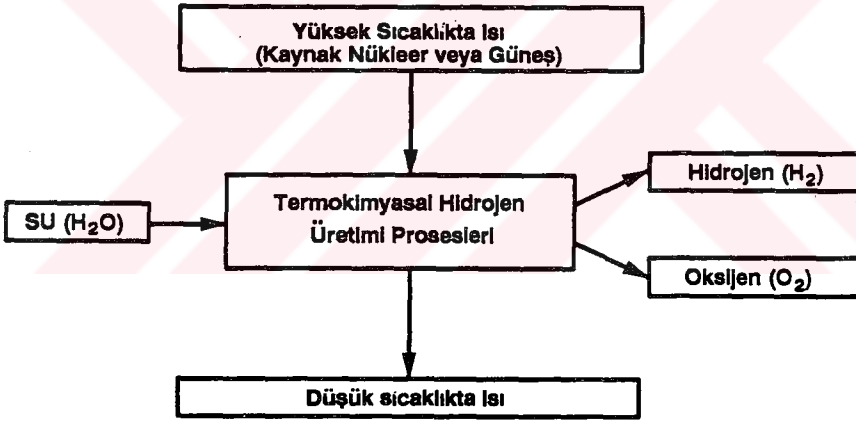
Hidrojenin bugünkü üretiminde en büyük payı doğal gazdan üretilmesi oluşturmaktadır, ikinci sırayı kömürün gazlaştırılması ile yapılan üretim ve son olarak ta suyun elektrolizi ile yapılan üretimi yer almaktadır. Bu üretimlerin kapasitesi oldukça düşüktür.

Hidrojenin enerji taşıyıcı olarak kullanılması durumunda çok büyük üretim kapasiteleri gerekmektedir. Bu durumda fosil kökenli yakıtlardan hidrojenin üretilmesi devre dışı kalmaktadır. Değişik olarak, elektroliz yöntemi kalmakta, bu yöntem de elektroliz cihazlarının kapasitesinin düşük olması ve üretim için gerekli enerjinin doğrudan doğruya elektrik enerjisi olarak kullanılması ihtiyacı büyük kapasitelerdeki hidrojen üretimi durumunda elverişli değildir.

Hidrojenin büyük kapasitelerdeki üretimi için tek çözüm yolu olarak termokimyasal yöntemle üretimi gözükmektedir.

1.2 Hidrojenin Termokimyasal Yolla Üretimi Metodlarına ve Problemlerine Genel Bakış

Literatürde termokimyasal yolla hidrojen üretimi için yaklaşık iki yüz adet kimyasal reaksiyon önerilmiştir [3, 42]. Bu reaksiyonlar iki kademeliden altı kademeliye kadar değişebilmektedir. Bazı reaksiyonlar ise belirli kademelerinde bir elektrokimyasal kademe kullanılmasını gerektirmektedir.



Şekil 1: Şematik termokimyasal hidrojen üretimi çevrimi

Termokimyasal yolla hidrojen üretiminin basit şeması Şekil 1 de verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi ana prensip, yüksek sıcaklıktaki bir enerji kaynağını kullanarak, suyun termokimyasal çevrimle, hidrojen (H_2) ve oksijen ($1/2 O_2$) bileşenlerine ayrıştırılmasıdır. Bu üretim metodu da temel olarak ikiye ayrılmaktadır. Birincisi, bütün çevrim boyunca tamamen kimyasal reaksiyon kullanılması ki bu sadece termokimyasal yolla hidrojen üretimi olarak adlandırılmakta, ikincisi ise

bazı reaksiyonlarını elektrokimyasal kademe ile gerçekleştirmekte, fakat ağırlığı yine termokimyasal reaksiyonlar oluşturmaktadır. Bu yöntem (termokimyasal + elektrokimyasal yöntemi) karışık yöntem olarak isimlendirilmektedir.

Önerilen termokimyasal hidrojen üretimi yöntemlerinden bazıları diğerlerine göre sahip oldukları üstünlüklerden dolayı (az enerji gerektirmesi, çevrimin uygulanmasının kolaylığı gibi) laboratuvar düzeyinde de test çalışmaları yapılmış ve önemli sonuçlar elde edilmiştir. Bu çevrimlerden en önemlilerini kükürt esaslı çevrimler oluşturmaktadır.

Kükürt esaslı çevrimlerden üç önemli çevrim geliştirilmiştir: (1) kükürt (S) ihtiva eden, (2) kükürt ve bromür (S - Br) ihtiva eden ve (3) kükürt ve iyod (S - I) ihtiva eden. 1. çevrimi Mark 11 [8] ve Westinghouse [34] olarak, 2. Mark 13 [26] olarak ve 3. Mark 16 [14] ve GA (General Atomic) [32] olarak isimlendirilmiştir. Bu çevrimlerden 1. ve 2. çevrimler kademelerinin birini elektrokimyasal olarak gerçekleştirmektedir. 3. çevrim tamamıyla termokimyasaldır.

S - I çevriminin en gelişmiş GA Entreprises in çalışmaları ile ortaya konmuştur. Hernekadar GA (General Atomic) ve Mark 16 çevrimlerinin kimyasal kademeleri aynı ise de, çevrimin mühendislik analizlerini ve geliştirilmesini GA Entreprises yapmıştır. Bu yüzden S - I çevrimi, GA çevrimi olarak bilinmektedir.

Bahsedilen bu termokimyasal çevrimler için yüksek sıcaklıktaki enerji kaynağı olarak nükleer ve güneş enerjisinin kullanımı düşünülmektedir. Şimdilik bu çevrimlerde güneş enerjisi kullanımı, çevrimin sürekliliği için güneş enerjisinin veya kimyasal enerjinin depolanmasını gerektirmektedir. Bu durum da enerji depolanması için yeni yatırımlar gerektirecektir. Ayrıca şu anda bu çevrimlerde güneş enerjisi kullanımı nükleer enerji kullanımına göre verim açısından da kötü durumdadır [32 , 18 , 6].

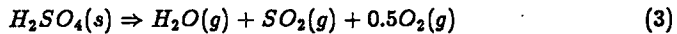
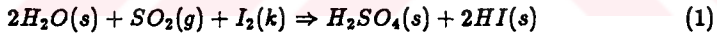
En gelişmiş termokimyasal çevrim olan GA çevriminde, hidrojen üretimi için enerji kaynağı olarak nükleer enerji kullanıldığı zaman üretimin enerji verimi % 47 civarındadır. Enerji kaynağı olarak güneş enerjisi kullanıldığında da bu verimin % 40 olacağı hesaplanmıştır [32]. Büyük kapasitelerdeki üretimler söz konusu olunca şimdilik ulaşılan üretim verimleri düşüktür. Ayrıca cihazların çoğu korozyon ortamında çalışacağı için kaliteli malzeme kullanımı gerektirmektedir ve bunun sonucu hidro-

jen üretimi çevrimlerinin yatırım maliyeti oldukça yüksektir. Bahsedilen verim ve yatırım maliyeti hidrojen üretimi maliyetini de olumsuz etkilemektedir. Hidrojen üretimi maliyeti GA çevrimi için 10.32 ile 11.53 \$/GJ(H_2) (1980 \$) [41] arasında değişmektedir ve şimdilik oldukça yüksektir.

Bu durumda hidrojen üretimi veriminin arttırılması ve yatırım maliyetinin belirli bir düzeye düşürülmesi gerekmektedir ki hidrojen fiyatları gelecek yıllarda fosil kökenli yakıtların fiyatları ile rekabet edebilsin. Şimdiki durumda mühendislik çalışmalarına yalnız Japonya da devam edilmektedir. JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute) hidrojen üretimi için önerilen çevrimlere, bu çevrimler için yapılmış değişikliklerin genel çevrim üzerindeki etkilerine ve açığa çıkan yeni problemlerine yönelik çalışmalar yapmaktadır [39, 1].

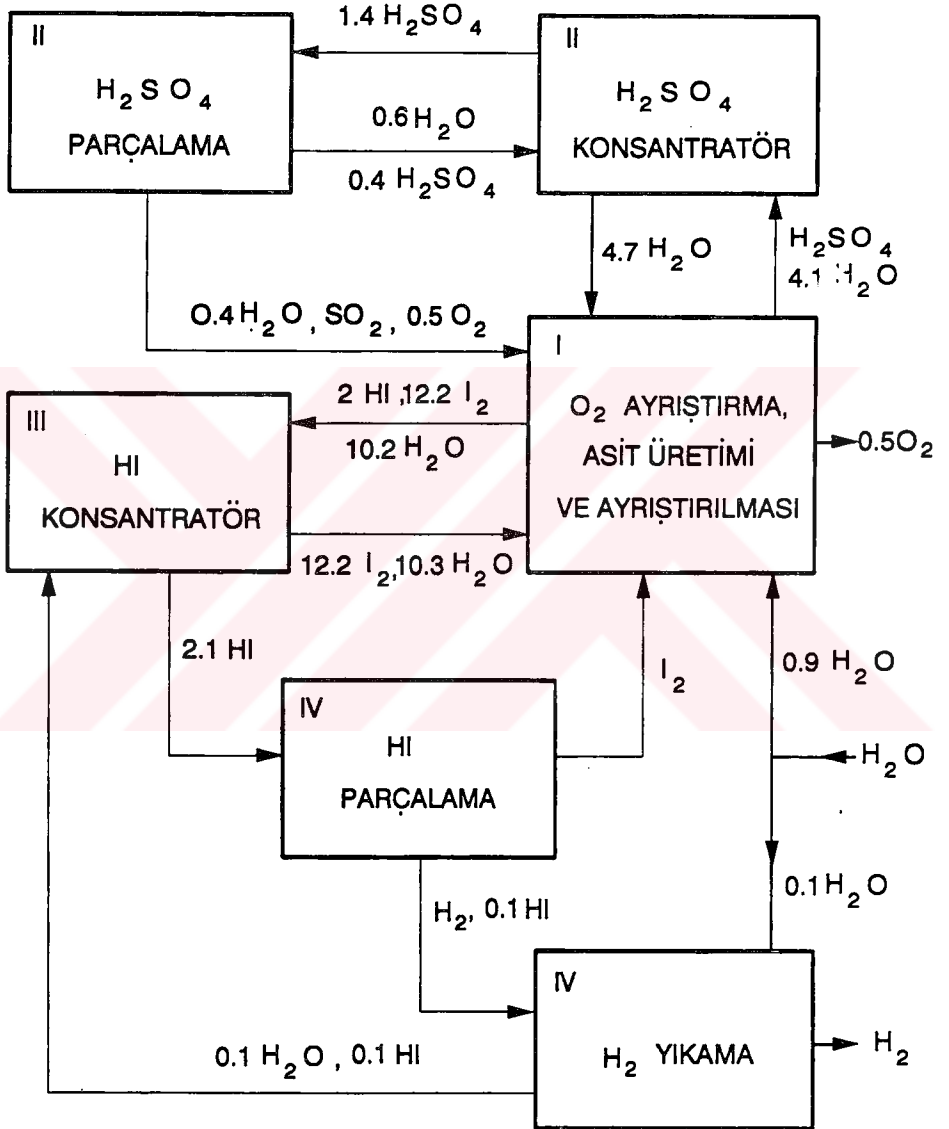
1.3 S - I Kimyasal Çevrimi

S - I çevrimi suyu bileşenlerine ayırmak için teorik olarak üç temel reaksiyondan oluşmaktadır. Bu reaksiyonlardan birincisi çevrim için gerekli asitlerin üretimini diğer ikisi ise bu asitlerin parçalanmasını gerçekleştirmektedir.



Bu reaksiyonlardan en fazla enerji gerektiren ve teknolojik zorlukları olan üçüncü reaksiyondur. Birinci reaksiyonun gerçekleşme sıcaklığı 370 K, ikinci reaksiyonun ki 500 K ve son reaksiyonun ise 1120 K civarındadır.

Bu kimyasal çevrimin gerçekleştirilmesi dört ana bölümde yapılmaktadır: (1) sülfürik asit, hidrojen iyodür asitlerinin üretildiği ve ürün olarak elde edilen oksijen gazının ayrıştırıldığı Bölüm I, (2) sülfürik asitin bileşenlerine ayrıştırıldığı Bölüm II, (3) hidrojen iyodürün konsantrasyonunun yükseltildiği Bölüm III ve son olarak (4) hidrojen iyodürün bileşenlerine ayrıştırıldığı ve ürün olarak üretilen hidrojen gazının



Şekil 2: GA mühendislik çevriminin genel akış şeması (1981), [32].

ayrıştırıldığı Bölüm IV.

GA çevrimi 1979 yılında geliştirilmiş ve 1981 yılında da bir takım değişikliklerle biraz daha iyileştirilmiştir. Bu değişiklik ise Bölüm I ve Bölüm III arasında dolandırılan iyodürün mol miktarının 7.8 mol'den 12.2 mol'e yükseltilmesidir ve bu değişiklik ile ilgili kısımlarda bir takım iyileştirmeler yapılmıştır. GA nin bölümleri ve bölümleri arasındaki kütle akışı Şekil 2'de gösterilmiştir. Aşağıda GA çevriminin ana kısımlarının görevleri hakkında detaylı bilgi verilmiştir.

1.3.1 GA Mühendislik Çevrimi Bölüm I e Genel Bakış

Bölüm I de (1) nolu reaksiyon gerçekleştirilmektedir. Bu reaksiyona ana solüsyon (çözüntü) reaksiyonu da denmektedir. Bölüm II de üretilen SO_2 , Bölüm IV ten gelen iyodür, dışarıdan beslenen H_2O ve Bölüm III den gelen su ve iyodür bu kısımda reaksiyona tabi tutulur. Bu reaksiyon sonucu Bölüm II nin ihtiyacı olan sülfürik asit ve Bölüm III ve IV ün ihtiyacı olan hidrojen iyodür asiti üretilir ve bu asitler aynı anda üretim reaksiyonu sonucu doğal olarak ayrışmaktadırlar. Bu reaksiyon GA mühendislik çevrimini gerçekleştiren ana reaksiyon olarak adlandırılır. Bölüm I de sülfürik asit % 57 konsantrasyonda üretilip Bölüm II ye gönderilmektedir. Bu bölüm kaliteli malzeme kullanımı gerektirdiği için yatırım maliyeti olarak toplam çevrim içinde önemli bir paya sahiptir ve yatırım maliyetini azaltmak için mümkün olan yerlerde doğrudan doğruya temaslı ısı değiştirgeçleri kullanılmıştır.

1.3.2 GA Mühendislik Çevrimi Bölüm II ye Genel Bakış

Bölüm I den gönderilen sülfürik asit ve su karışımı bu bölümde çeşitli basamaklardan geçirilerek sülfürik asit bileşenleri olan kükürt dioksit, su ve oksijene ayrıştırılmaktadır. Bu bölüm bu çalışmanın esasını oluşturduğu için sonraki kısımlarda daha detaylı açıklanacaktır.

1.3.3 GA Mühendislik Çevrimi Bölüm III e Genel Bakış

Bölüm I den gelen $HI - I_2 - H_2O$ karışımından HI nin ayrıştırılması işlemi bu bölümde yapılır. Bu işlem için oldukça yüksek konsantrasyonda fosforik asit kullanılmıştır. Fosforik asitle işlem gören karışımdan iyodürün yaklaşık % 95 i ayrıştırılır. İyodürle sürüklenen HI , H_3PO_4 karışımı iyodürün suyla yıkanması ile ayrıştırılır ve su iyodür karışımı tekrar asit üretimi için Bölüm I e gönderilir. Diğer solüsyon ise HI , H_2O , H_3PO_4 ve az miktarda I_2 arıtma (distillasyon) kolonuna gönderilir ve orada suyun % 99 u ayrıştırılır. ürün olarak elde edilen HI , H_3PO_4 ve az miktardaki iyodür fosforik asitin konsantrasyonunu artırma ünitesinde işlem görür ve burda hidrojen iyodür tamamen ayrıştırılarak Bölüm IV e parçalanma işlemi için gönderilir.

1.3.4 GA Mühendislik Çevrimi Bölüm IV e Genel Bakış

Bu bölümün görevlerini genel olarak HI nin parçalanması ve hidrojenin ayrıştırılması diye iki bölüme ayırmak mümkün fakat esas olarak dört ana görevi mevcuttur. Birincisi Bölüm III den gelen hidrojen iyodürün (HI) bileşenlerine (H_2 , I_2) parçalanması, ikincisi iyodür ile sürüklenen hidrojen iyodürün ayrıştırılıp tekrar çevrime dahil edilmesi, üçüncüsü H_2 ile sürüklenen hidrojen iyodürün ayrıştırılıp tekrar çevrime geri gönderilmesi son olarak da hidrojen ürününü diğer bileşenlerden temizleyip dağıtımı için hazırlıkların yapılmasıdır.

1.3.5 GA Mühendislik Çevriminin Enerji Gereksinimi

GA mühendislik çevriminin toplam enerji gereksinimi 608.470 kJ/mol H_2 olup, bu enerjinin tamamı yüksek sıcaklıktaki nükleer enerjiden karşılanmıştır. Bu çevrimin enerji verimi % 47 olup, [32] nolu referasın verileri yardımı ile yapılan hesaplamada, çevrim için gerekli net ekserji 426.125 kJ/mol H_2 ve ekserji verimi ise % 55.19 olarak bulunmuştur [33].

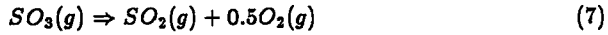
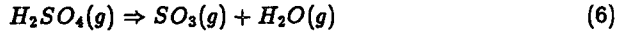
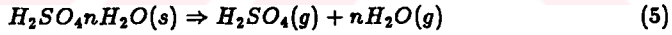
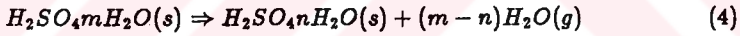
Bölüm II nin toplam nükleer enerji ve ekserji gereksinimi, 460.200 kJ/mol H_2 ve 317.235 kJ/mol H_2 dir. Geriye kalan (148.270 kJ/mol H_2) enerji Bölüm III ve

IV te kullanılmaktadır. Bölüm I ise gerçekleştirdiği ekzotermik reaksiyondan dolayı herhangi bir enerjiye gereksinimi yoktur ve 160.000 kJ/mol H_2 enerji üretimi vardır. Fakat bu enerjinin sıcaklığı 390 K civarında olduğu için çevrim içinde kullanılamamaktadır.

Bölüm II GA çevriminin enerjisinin % 75.6 sıvı ve ekserjisinde % 74.45 ini kullanmaktadır [33]. Bu değerlerden görüleceği gibi Bölüm II enerji ve ekserji harcamaları bakımından çevrimin en önemli bölümü olarak karşımıza çıkmaktadır. Bölüm II de yapılacak iyileştirmeler hidrojen üretimi verimini ve maliyetini önemli ölçüde etkileyebilir. Bu noktadan hareketle bu çalışmanın konusu olarak Bölüm II seçilmiştir.

1.4 Sülfürik Asit Parçalama Çevrimleri

Öncelikle sülfürik asit parçalama çevrimlerindeki alt çevrimlerde genel olarak gerçekleştirilen reaksiyonları şöyle sıralayabiliriz:



Genel olarak diğer bölümlerden sülfürik asit % 54 ve % 60 konsantrasyon civarında sülfürik asit parçalama çevrimine gönderilir. Önce asit konsantrasyonunu arttırma bölümünde (4) nolu reaksiyon gerçekleştirilerek asit konsantrasyonu % 94 e kadar arttırılıp (5) ve (6) nolu reaksiyonları gerçekleştirebilmek için ikinci alt bölüm olan asit buharlaştırma ve SO_3 üretme kısmına gönderilir. Burada üretilen gaz karışımı son bölüm olan SO_3 parçalama kısmında yüksek sıcaklıkta (800 - 1120 K) katalizör yardımıyla (7) nolu reaksiyon gerçekleştirilir.

Yüksek sıcaklıkta enerji fazlası olan bölümlerin fazla enerjisini geri kazanmak için gereksinim duyulan diğer alt çevrimlerle irtibatlandırılarak çevrimin toplam

enerji gereksinimini mümkün olduğu kadar az enerji harcayarak karşılama yoluna gidilmiştir.

Literatürde önerilen sülfürik asit parçalama çevrimleri aşağıda sıralanmıştır. (1) GA nin sülfürik asit parçalama çevrimi (1981) [32], (2) Schepers in sülfürik asit parçalama çevrimi (1984) [38], (3) diğer sülfürik asit parçalama çevrimleri [8 , 7 , 19]. Bu çevrimler prensipleriyle ayrı ayrı açıklanacak, avantaj ve dezavantajları ile tartışılacaktır.

1.4.1 GA nin Sülfürik Asit Parçalama Çevrimi

Bu çevrim 1979 da GA çevriminin tamamının oluşturulduğu zaman ilk olarak tasarlanmış çevrimdir [32]. Genel çevrimin akış şeması Şekil 3 de ve cihazların ısı yükleri, mekanik enerji gereksinimleri, ekserji kayıpları Tablo 1 de verilmiştir. Prensip olarak Bölüm 1.4 de anlatıldığı gibi bu çevrim üç ana kısımdan oluşmaktadır. Önemli parametreleri aşağıda sıralanmıştır.

- Maksimum çevrim sıcaklığı 1120 K.
- Sülfürik asit içeren gaz fazındaki akış hatlarında sülfürik asitin kısmi basıncı maksimum 8.6×10^5 Pa.
- Maksimum buhar sıkıştırma basıncı 50×10^5 Pa.

Bu çevrimde Bölüm I den gelen sülfürik asitin % 57 (ağırlık) konsantrasyonu, asit konsantrasyonunun yükseltilmesi bölümünde % 94 e kadar arttırılır. Bu bölümün enerji gereksinimi 286.1 kJ/mol SO_2 dir. Bu enerjinin tamamı çevrim içinde geri kazanılan enerji ile karşılanmaktadır. Asit buharlaştırma bölümünde ise toplam 303 kJ/mol SO_2 ısı enerjisi gereksinimi vardır. Bu ısının 158.3 kJ/mol SO_2 si nükleer enerji kaynağından sağlanmaktadır.

Nükleer enerji kullanılmayan alt çevrimler için enerji fazlası olan diğer alt çevrimlerin enerjisini kullanabilmek için düşük kalitede enerjiye sahip olan su buharının enerji kalitesi kompresör kullanılarak yükseltilmiştir. Bu amaç için kullanılan kompresörlerin mekanik enerji gereksinimi 45.2 kJ/mol SO_2 dir.

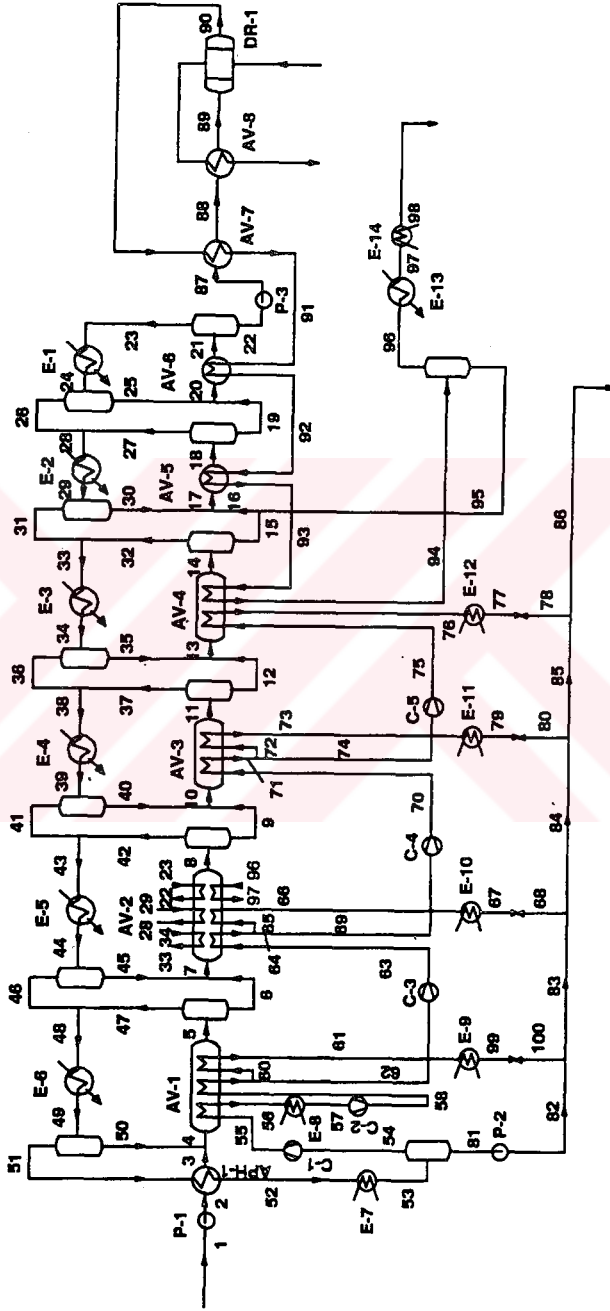
Tablo 1: GA nin sülfürik asit parçalama çevriminde 1 mol SO_2 üretmek için cihazların mekanik, ısı enerjisi gereksinimleri ve ekserji kayıpları [38].

Cihaz	Açıklamalar	W(kJ)	Q(kJ)	E(kJ)
APH-1	Isı Değiştirgeci	0.00	13.57	1.54
AV-1	Isı Değiştirgeci	0.00	77.22	4.22
AV-2	Isı Değiştirgeci	0.00	73.30	3.76
AV-3	Isı Değiştirgeci	0.00	27.55	1.01
AV-4	Isı Değiştirgeci	0.00	24.22	1.67
AV-5	Isı Değiştirgeci	0.00	37.47	1.76
AV-6	Isı Değiştirgeci	0.00	32.69	2.42
AV-7	Isı Değiştirgeci	0.00	144.68	28.46
AV-8	Isı Değiştirgeci	0.00	158.31	Pay* .AV-7
DR-1	SO_3 Parçalayıcı	0.00	188.86	11.76
E-1	Yoğusturucu	0.00	4.90	0.25
E-2	Yoğusturucu	0.00	7.78	Pay* .AV-2
E-3	Yoğusturucu	0.00	1.78	Pay* .AV-2
E-4	Yoğusturucu	0.00	1.15	Pay* .AV-2
E-5	Yoğusturucu	0.00	0.69	0.16
E-6	Yoğusturucu	0.00	0.13	0.03
E-7	Soğutucu	0.00	3.65	0.90
E-8	Soğutucu	0.00	3.05	1.04
E-9	Yoğusturucu	0.00	5.53	1.56
E-10	Yoğusturucu	0.00	9.62	3.01
E-11	Yoğusturucu	0.00	8.00	2.73
E-12	Yoğusturucu	0.00	12.99	4.20
E-13	Gas Soğutucu	0.00	10.49	Pay* .AV-2
E-14	Yoğusturucu	0.00	26.16	7.98
C-1	Kompresör	16.28	0.00	1.94
C-2	Kompresör	16.76	0.00	1.84
C-3	Kompresör	9.57	0.00	1.05
C-4	Kompresör	1.91	0.00	0.24
C-5	Kompresör	0.51	0.00	0.07
P1	Pompa	0.02	0.00	0.00
P2	Pompa	0.01	0.00	0.00
P3	Pompa	0.16	0.00	0.03

* paylaşıyor

Bu çevrimde kullanılan toplam nükleer enerji 347.2 kJ/mol SO_2 dir. Kompresörlerde kullanılan mekanik enerjinin üretimi için enerji kaynağı olarak nükleer enerji kaynağı kullanıldığı ve mekanik enerjinin % 40 bir verimle gerçekleştirildiği varsayılırsa, bu çevrimin toplam nükleer enerji ihtiyacı 460.2 kJ/mol SO_2 olmaktadır.

Ayrıca çevrimde 0.5 mol fazla sülfürik asit SO_3 parçalama kısmı ile sülfürik asit buharlaştırma kısmı arasında dolaştırılmaktadır. Bunun amacı asit konsantrasyonu-



Şekil 3 : OA 'nın sol tarafı asit parçalamaya çevriminin akış şeması [38].

nu yüksek tutmaktır. SO_3 parçalama kısmının basıncı 8.2×10^5 Pa dır.

Çevrimin toplam ekserji kaybı 92.8 kJ/mol SO_2 dir. Bu kaybın % 56.6 sı asit konsantrasyonunu arttırma kısmında, % 30.7 si toplam asit buharlaştırma kısmında ve % 12.7 si ise SO_3 parçalama kısmında olmaktadır. Çevrimin toplam yatırım maliyeti 105.3 M\$ (1980) dır [28].

Kullanılan buhar sıkıştırma metodu ile enerjinin geri kazanılması bu çevrimi yatırım bakımından olumsuz etkilemekte, ayrıca enerji ve ekserji verimleri bakımından oldukça verimsiz bir çevrim yapmaktadır.

1.4.2 Schepers'in Sülfürik Asit Parçalama Çevrimi

GA nin sülfürik asit parçalama çevriminin verimsizliği, yatırım maliyetinin yüksek olması ve teknolojik zorluklarının bulunması dolayısıyla Schepers bir çevrim geliştirmiştir [38].

Bu çevrimde GA nin sülfürik asit parçalama çevriminin kötü tarafları giderilmeye çalışılmış özellikle kompresörle buhar sıkıştırma kısımları çevrimin dışında tutulmuştur.

Genel akış şeması Şekil 4 de ve cihazların ısı yükleri, mekanik enerji üretimleri ve gereksinimleri, ekserji kayıpları Tablo 2 de verilmiştir. Şekil 4 ten görüleceği gibi prensip olarak, GA nin sülfürik asit parçalama çevrimindeki gibi, asit konsantrasyonunu arttırma, asit buharlaştırma ve SO_3 parçalama kısımlarından oluşmuştur. Ayrıca bu çevrimde enerji fazlasını geri kazanmak için bir de güç üretme kısmı çevrime dahil edilmiştir. Bu çevrimin de önemli parametrelerinden ilk ikisi GA nin sülfürik asit parçalama çevrimi ile aynıdır, farklı olan parametre ise çevrimin maksimum basıncı 20×10^5 Pa dır. Ayrıca bu çevrim değişik basınç kademelerinden oluşturulmuş, kısımların fazla enerjileri bu sayede diğer kademelerde kompresör gereksinimi olmaksızın kullanılabilmiştir ve en düşük kademe basıncı ise 0.08×10^5 Pa dır.

Bu çevrime de Bölüm I den aynı şartlarda gelen sülfürik asitin konsantrasyonu, asit konsantrasyonunun yükseltme kısmında % 88 e kadar arttırılmaktadır. SO_3

parçalama kısmı ile sülfürik asit buharlaştırma kısmı arasında bir mol fazla sülfürik asit dolandırılmıştır.

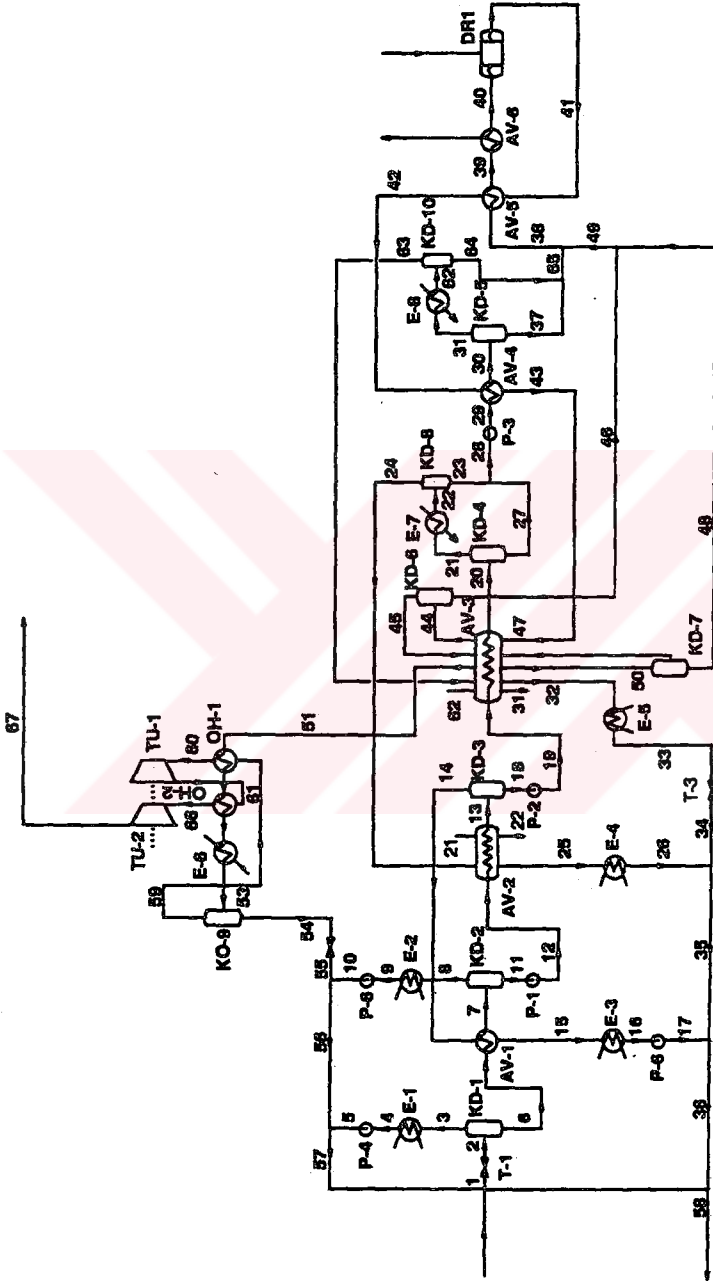
Tablo 2: Schepers'in sülfürik asit parçalama çevriminde 1 mol SO_2 üretmek için cihazların mekanik, ısı enerjisi gereksinimleri ve ekserji kayıpları [38].

Cihaz	Açıklamalar	W(kJ)	Q(kJ)	E(kJ)
AV-1	Isı Değiştirgeci	0.00	29.10	1.33
AV-2	Isı Değiştirgeci	0.00	56.60	3.60
AV-3	Isı Değiştirgeci	0.00	109.40	11.56
AV-4	Isı Değiştirgeci	0.00	65.70	3.18
AV-5	Isı Değiştirgeci	0.00	201.80	25.40
AV-6	Isı Değiştirgeci	0.00	147.90	Pay* AV-5
DR-1	SO_3 Parçalayıcı	0.00	263.50	10.64
OH-1	Isı Değiştirgeci	0.00	5.50	0.81
OH-2	Isı Değiştirgeci	0.00	4.90	0.47
E-1	Yoğuşturucu	0.00	17.40	0.88
E-2	Yoğuşturucu	0.00	25.90	1.38
E-3	Yoğuşturucu	0.00	2.10	0.36
E-4	Yoğuşturucu	0.00	6.30	1.37
E-5	Yoğuşturucu	0.00	3.80	0.95
E-6	Yoğuşturucu	0.00	80.46	4.50
E-7	Yoğuşturucu	0.00	3.20	Pay* AV-2
E-8	Yoğuşturucu	0.00	3.20	Pay* AV-3
TU-1	Türbin	4.760	0.00	0.69
TU-2	Türbin	4.430	0.00	0.64
P-1	Pompa	0.005	0.00	0.00
P-2	Pompa	0.030	0.00	0.00
P-3	Pompa	0.122	0.00	0.01
P-4	Pompa	0.004	0.00	0.00
P-5	Pompa	0.007	0.00	0.00
P-6	Pompa	0.008	0.00	0.00

* paylaşıyor

Asit konsantrasyonu artırma kısmının enerji gereksinimi 260.8 kJ/mol SO_2 dir ve nükleer enerji ile karşılanmamaktadır. Toplam asit buharlaştırma kısmında ise 349.7 kJ/mol SO_2 enerji harcanmaktadır. Bu enerjinin 147.9 kJ/mol SO_2 si nükleer enerjiden sağlanmaktadır.

Bu çevrimde kullanılan toplam nükleer enerji 411.4 kJ/mol SO_2 dir. Ayrıca çevrimin güç üretimi kısmındaki gaz türbinlerinden üretilen net mekanik enerji 9 kJ/mol SO_2 dir. Mekanik enerjinin % 40 verimle nükleer enerji kaynağı kullanılarak üretildiği varsayılırsa, 9 kJ/mol SO_2 ye tekabül eden termik enerji 22.5 kJ/mol SO_2



Şekil 4: Schepers'in sülfürik asit parçalama çevriminin akış şeması.[38].

dir ve çevrimin net nükleer enerji gereksinimi 388.9 kJ/mol SO_2 olur. Schepers'in çevriminde, GA nin sülfürik asit parçalama çevrimine göre nükleer enerji kullanımı % 15.5 azaltılabilmektedir.

Ayrıca toplam yatırım maliyeti 53.9 M\$ dolar (1980) civarındadır ve ekserji kayıpları da 70 kJ/mol SO_2 dir. Ekserji kayıpları dağılımı asit konsantrasyonu arttırma kısmında % 48.8, asit buharlaştırma kısmında % 36.1 ve SO_3 parçalama kısmında % 15.1 dir. Toplam ekserji kaybı GA nin sülfürik asit parçalama çevrimine göre % 24.2 azaltılmıştır. Bu sonuçlardan görüleceği gibi GA nin sülfürik asit parçalama çevrimine göre oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu çevrimin olumsuz tarafı ise çevrim içinde üretilen elektrik enerjisine diğer bölümlerde ihtiyaç duyulmaması ve dışarıya satılması gereğidir. Bu durumda çevrim için gerekli olmayan bir sistem, güç üretme sistemi devreye sokulmuştur. Buna rağmen Schepers'in çevrimi GA nin sülfürik asit parçalama çevriminden avantajlı bir çevrimdir, fakat halen karmaşık bir çevrimdir ve iyileştirme imkanları var gözükmektedir. Bu durumda güç üretme sisteminin etkinliğini azaltıp mümkün olan yerlerde doğrudan doğruya temaslı ısı değiştirgeci kullanmak düşünülebilir. Bu tezin amacının bir kısmını bu konudaki çalışmalar oluşturmaktadır.

1.4.3 Diğer Sülfürik Asit Parçalama Çevrimleri

Diğer sülfürik asit parçalama çevrimlerinde de prensip olarak asit konsantrasyonunu arttırma, asit buharlaştırma ve SO_3 parçalama kısımları önceki anlatılan çevrimlerdeki gibi bir takım farklılıklarla mevcuttur. En önemli hususiyeti, bütün cihazların adyabatik şartlarda çalışması (yani dışardan bir enerji gerekliliği olmadan) ve bir enerji taşıyıcının çevrimde dolaştırılmasıdır.

SO_3 parçalama çevrimi yüksek sıcaklıkta katalizör yardımı ile gerçekleşebilmektedir, bunun kontrolü yani aynı anda parçalayıcı reaktöre enerji verip ve gazların mümkün olduğu kadar fazla katalizörle temasını gerçekleştirmek pek kolay değildir. Bu yüzden bu problemi çözmek için adyabatik SO_3 parçalayıcı modeli önerilmiştir.

Adyabatik SO_3 parçalayıcı modelinde gazlar maksimum çevrim sıcaklığına

ısıtılıp sonra adyabatik parçalayıcıya gönderilir, orada SO_3 katalizörle temas ettirilerek parçalanması gerçekleştirilir. Bu durumda adyabatik parçalayıcıya parçalanma için gerekli enerjiyi gazlarla birlikte göndermek gerekecektir, yani enerji taşıyıcıya ihtiyaç duyulmaktadır. İlk defa bu model 1979 da Ispra tarafından önerilmiş olup endüstride halen sülfürik asit imalatında kullanılmakta olan "contact process" inin tersi bir çevrimdir ve çevrim Cristina diye adlandırılmıştır [8]. Bu çevrimde enerji taşıyıcı olarak 22 mol hava kullanılmış ve çevrimde üretilen oksijenin dışarıya alınması için çevrimin belirli aralıklarda içeride dolaştırdığı oksijence zenginleştirilmiş havayı taze havayla değiştirmesi gerekmiştir. Gerek fazla miktarda taşıyıcı kullanılması ve gerekse açık bir çevrim olması bu çevrimi enerji verimi ve yatırım maliyeti açısından oldukça kötü bir çevrim durumunda bırakmıştır. Herşeye rağmen, gerçekleştirilmesi mümkün olan pratik bir çevrimdir.

Bu çevrimde hava yerine enerji taşıyıcı olarak O_2 kullanılarak yeni bir çevrim geliştirilmiş ve enerji taşıyıcı 6 mol e kadar indirilebilmiştir (Cristina A) [7]. Bu şekilde, kapalı bir çevrim haline getirilmiştir, sonucu olarak enerji verimi önemli ölçüde arttırılmış ve yatırım maliyeti de azaltılabilmektedir. Buna rağmen yüksek sıcaklıktaki enerjiyi geri kazanmak için kullanılan HX2 ısı değiştirgeci çok karmaşık ve pahalıdır.

Bir diğer çalışmada, sülfürik asit parçalama çevriminde mekanik enerji üretimi öngörölmüş ayrıca bu karmaşık ve pahalı ısı değiştirgeci ortadan kaldırılmıştır (Cristina B) [19]. Bu şekilde çevrimin verimi arttırılmış ayrıca yatırım maliyeti de azaltılmıştır. Bu çevrimde SO_3 parçalama işlemi adyabatik olmayan parçalayıcı ile gerçekleştirilmiştir.

Bu çevrimlerden adyabatik parçalayıcı kullananların maksimum çevrim sıcaklıkları 1170 K dir. Bu sıcaklık GA nin sülfürik asit parçalama çevriminden 50 K daha büyüktür. Çevrimlerin maksimum sıcaklıkları yükseldikçe adyabatik parçalayıcı kullanımı daha da kolaylaşmaktadır. Şimdiye kadar adyabatik parçalayıcı kullanan çevrimlerde tek kademeli kullanılmıştır ve parçalayıcıdan gazların çıkış sıcaklıkları yaklaşık ~ 1000 K civarındadır.

Ayrıca bütün bu sülfürik asit parçalama çevrimlerini hidrojen üretimi çevrimlerinden ayırıp aynı şartlarda karşılaştırabilmek için bir çalışma yapılmıştır [21]. Bu

çalışmada çevrim içindeki güç üretimi kısımları çevrimin dışında tutulmuş ve Mark 13 hariç diğerlerinin sülfürik asit parçalama çevrimleri giriş ve çıkış şartları bir birine yakın alınmıştır. Mark 13 de sülfürik asit parçalama çevrimine gelen H_2SO_4 ün konsantrasyonu yaklaşık % 75 ve sıcaklığı ise 527 K dir. Bu çalışmada elde edilen sonuçların kısa bir değerlendirmesi Tablo 3 de verilmiştir. Aynı üretim kapasitesi için yapılan birim SO_2 üretimi maliyeti neticelerine göre, Mark 13 hariç en düşük maliyet Schperes'in çevriminden elde edilmektedir (2.375 \$/kmol SO_2). Bu çalışmadaki 1988 yılından önceki yatırım maliyeti değerleri, sadece doların değer kaybetmesi durumu düşünülerek 1988 dolarına getirilmiş olup, yeni bir yatırım maliyeti değerlendirmesi yapılmamıştır. Schperes'in çevrimi için bu değerlendirme yeniden yapılmış olup IV. Bölüm de sunulacaktır.

Tablo 3: Literatürde önerilen H_2SO_4 parçalama çevrimlerinin yatırım maliyeti, enerji kullanımı ve SO_2 üretimi maliyetleri.

ÇEVİRİM	Yatırım Mal. \$(1988)	Enerji Kulla. 10^6 GJ/y	Üretim Mali. \$/kmol SO_2
GA nin Asit Parçalama	136.0	11.63	3.637
Schepers'in Asit Parçalama	59.1	10.40	2.375
Mark 13-V2	52.6	8.67	1.985
Cristina	154.7	15.35	4.207
Cristina A	77.9	13.38	2.963
Cristina B	64.6	13.46	2.813

Enerji taşıyıcı, adyabatik parçalayıcı ve doğrudan doğruya temaslı ısı değiştirgeci kullanan çevrimler (özellikle Cristina çevrimi) günümüzde sülfürik asit üretimi için kullanılan çevrimin prensip olarak tersine çalışan çevrimlerdir. Bu bakımdan bu gruba dahil çevrimleri yatırım ve üretim maliyetleri yüksek olmasına rağmen gerçekleştirmek mümkündür.

Diğer sülfürik asit parçalama çevrimleri ise yatırım ve üretim maliyetleri düşük olmasına rağmen gerçekleştirilebilmesi için halen laboratuvar düzeyinde araştırmaları yapılmaktadır. Bu çalışmada yukarıda bahsedilen iki tip çevrimde gözönünde bulundurulmuştur. Yani hem pratik olarak gerçekleştirilebilen hem de laboratuvar araştır-

maları için, iki çevrim üzerinde de çalışılacaktır.

1.5 Bu Çalışmanın Amacı

Yapılan literatür çalışması sonucu hidrojen üretimi için şu anda en kuvvetli aday GA mühendislik çevrimi olarak görülmektedir. Bu çevrim için önceki kısımlarda belirtilen kritiklerle en fazla enerji ve ekserji gereksiniminin sülfürik asit parçalama kısmında olduğu saptanmıştır. Schepers'in geliştirdiği sülfürik asit parçalama çevrimi ile GA nin sülfürik asit parçalama çevrimine göre enerji harcanması ve yatırım maliyeti önemli ölçüde azaltılmıştır. Schepers' in sonuçlarına göre GA çevriminin enerji verimi % 53.2 olarak gerçekleşmesine rağmen halen hidrojen üretimi için oldukça düşük bir verimdir. Ayrıca Şekil 4 ten görüleceği gibi Schepers'in çevrimi karmaşık enerji geri kazanma sistemi içermektedir ve çevrimin pratik olarak gerçekleştirilmesini zorlaştırmaktadır.

GA mühendislik çevriminin verimini arttırmak için Bölüm II nin daha da iyileştirilmesi halen mümkündür. Bu çalışmanın ana konusu olarak, sülfürik asitin parçalanması çevriminin enerji gereksinimini azaltarak çevrimin verimini arttırmak ve mümkün olan yerlerde doğrudan doğruya temaslı ısı değiştirgeçleri kullanarak bu bölümün yatırım maliyetini azaltmak amaçlanmıştır.

Bu iyileştirme için iki yöntem saptanmıştır. Birincisinde, GA nin ve Schepers'in SO_3 parçalama modelinin aynısı kullanılarak, ısı geri kazanma kısmında türbin ve kompresörün birlikte kullanımı denenecektir.

GA mühendislik çevrimi için daha önce denenmemiş olan enerji taşıyıcılı ve adyabatik SO_3 parçalayıcı modelini içeren sülfürik asit parçalama çevriminin, çevrimin maksimum sıcaklığının düşük olmasına rağmen GA mühendislik çevrimine uygulanması, bu tezin amacının bir diğer kısmını oluşturmaktadır.

Bu çalışmalarda yukarıda bahsedildiği gibi sülfürik asit parçalama çevrimleri analizi yapılacağı için bütün termodinamik hesaplamalar bir mol SO_2 üretimi temel alınarak yapılmıştır. Mühendislik analizlerinde ise yılda 2.527×10^{10} mol SO_2 üreten bir çevrim temel olarak alınmıştır [20].

Bundan sonraki bölümlerde yukarıda bahsedilen yeni iki çevrimin analizinde kullanılan termodinamik metot, yatırım ve üretim maliyetlerinde kullanılan metodlar anlatılacak ve daha sonra çevrimler hakkında geniş bilgi verilecek ve sonuçlar tartışılacaktır.



II. BÖLÜM

2. ÇEVİRİMLERİN TERMODİNAMİK ANALİZİNDE TAKİP EDİLEN YOL

Bu bölümde çevrimlerin termodinamik analizinde kullanılan komponentlere ait termodinamik fonksiyonlar (C_p , h , s , G) tanıtılarak, ayrıca enerji ve ekserji dengeleri için kullanılan ifadeler verilecektir. Kimyasal denge hesabında kullanılan metot açıklanacak, bu analizin tümünü içeren termodinamik model ve analiz için kullanılan bilgisayar programı tanıtılacaktır.

2.1 Termodinamik Bilgi Bankası ve Kullanılması

Bilgisayar programında kullanılan termodinamik fonksiyonlardan C_p , h , s aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (8)$$

$$\frac{h}{RT} = a_1 + \frac{a_2 T}{2} + \frac{a_3 T^2}{3} + \frac{a_4 T^3}{4} + \frac{a_5 T^4}{5} + \frac{a_6}{T} \quad (9)$$

$$\frac{s}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3 T^2}{2} + \frac{a_4 T^3}{3} + \frac{a_5 T^4}{4} + a_7 \quad (10)$$

Entalpi ve entropi fonksiyonları a_6 ve a_7 sabitler ile bileşenlerin oluşum entalpi ve entropilerini de içermektedirler. Termodinamik Bilgi Bankası yukarıda tanımlanan fonksiyonlar için gerekli katsayıları bileşenin türüne, faz durumuna ve sıcaklık seviyelerine göre sağlayan bir bankadır ve bu çalışmada TELUS2 NASA Lewis - Ecole Polytechnique bilgi bankası kullanılmıştır.

2.2 Enerji ve Ekserji Eşitlikleri

Açık sistemler için enerji dengesi en genel hali ile sürtünme ve yüzey gerilimi enerjileri ihmal edilerek aşağıdaki gibi yazılabilir [2, 5, 27, 29].

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \sum_{in} \dot{m} \left(h + \frac{V^2}{2} + gZ \right) - \sum_{out} \dot{m} \left(h + \frac{V^2}{2} + gZ \right) \quad (11)$$

Kararlı rejimde çalışan sistemler için ve ayrıca kinetik ve potansiyel enerjilerin ihmal edilmesi durumunda eşitlik aşağıdaki şekle dönüşmektedir.

$$\dot{Q} - \dot{W} + \sum_{in} \dot{m}h - \sum_{out} \dot{m}h = 0 \quad (12)$$

Adyabatik kompresörler ve türbinler için bu eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\sum_{in} \dot{m}h - \sum_{out} \dot{m}h = \dot{W} \quad (13)$$

Adyabatik ısı değıştirgeçleri için enerji dengesi ise aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$\sum_{in} \dot{m}h - \sum_{out} \dot{m}h = 0 \quad (14)$$

Çevrimlerdeki türbin ve kompresörler için toplam genel verim 0.86 olarak alınmıştır [28]. Çevrimlerin enerji verimlerinin hesabı için aşağıdaki eşitlik tanımlanmıştır.

$$\eta_{en} = \frac{(\sum H_{out} - \sum H_{in})_{reac}}{\sum Q_i + \frac{\sum W}{\eta_{el}}} \quad (15)$$

Bu eşitlikte H_{in} reaksiyonun gerçekleşmesi için çevrime dışarıdan gelen akış hatlarının entalpisini, H_{out} çevrimi terk eden akış hatlarının entalpilerini göstermektedir. Ayrıca Q_i çevrime terk edilen ısı enerjisini, W çevrimde kullanılan mekanik enerjiyi ifade etmektedir. Elektrik enerjisi üretimi verimi % 40 alınmış olup çevrimde mekanik enerji fazlası varsa eşitliğin paydasındaki işaret negatif olmaktadır.

Ekserji dengesi kararlı rejimde çalışan bir kontrol bölgesi için genel olarak aşağıdaki gibi yazılabilir [2, 5, 27, 29].

$$E_{in} + E_Q = E_{out} + \dot{W} + \dot{I} \quad (16)$$

Adyabatik türbin, kompresör ve pompalar için bu eşitlik şu şekilde yazılabilir.

$$E_{in} - E_{out} = \dot{W} + \dot{I} \quad (17)$$

Adyabatik ısı değıştirgeçleri için de aşağıdaki formda yazılabilir.

$$E_{in} - E_{out} = \dot{I} \quad (18)$$

Yukarıdaki eşitliklerdeki E_{in} ve E_{out} da en genel hali ile aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

$$E = \sum m(e_k + e_p + e_{ph} + e_o) \quad (19)$$

Bu eşitlikte, kinetik enerji ve potansiyel enerjiden dolayı oluşan ekserji terimleri (e_k , e_p) ihmal edilirse, şu ifade bulunur.

$$E = \sum m(e_{ph} + e_o) \quad (20)$$

Bu denklemden e_{ph} fiziksel ekserjiyi, e_o kimyasal ekserjiyi ifade etmektedir. Fiziksel ekserji de aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

$$e_{ph} = (h - h_o) - T_o(s - s_o) \quad (21)$$

Bu eşitlikte gaz bileşenler için $s = f(T, P)$ ve sıvılar için $s = f(T)$ şeklinde kullanılmıştır. Ayrıca kimyasal ekserji de aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

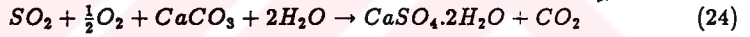
$$e_o = \varepsilon + RT_o \ln x_i \quad (22)$$

Bu ifadede tanımlanan ilk terim referans maddelerine göre kimyasal ekserjiyi ikinci terim ise karışımlar için konsantrasyon etkisinden dolayı sahip oldukları ekserjiyi göstermektedir.

İ tek bir cihaz için ekserji kaybını göstermekte olup çevrimin toplam ekserji kaybı ise aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$E_{T,kay} = \sum \dot{I} \quad (23)$$

Ekserji analizi için çevre sıcaklığı $T_o = 298$ K, çevre basıncı $P_o = 10^5$ Pa alınmıştır. Kükürtlü bileşenler için referans olarak $CaSO_4.2H_2O$ alınmıştır [13]. Kükürt içerikli bileşenin referans maddeye dönüşmesi için $CaCO_3$ ve su ile reaksiyona sokulmuştur. Örnek olarak bu reaksiyonun şekli SO_2 için aşağıda verilmiştir.



Bu eşitlik yardımı ile bilinen referans maddelerin ekserjileri kullanılarak SO_2 nin ekserjisi hesaplanmış ve aynı yöntemle diğer kükürtlü bileşenlerin ekserjileri hesaplanmıştır. Ayrıca O_2 , H_2O ve CO_2 için referans olarak atmosferdeki konsantrasyonları alınmıştır. Çevrimlerin ekserji verimleri de aşağıdaki eşitlikle tanımlanmıştır.

$$\epsilon = \frac{(\sum E_{in} - \sum E_{out})_{reac}}{\Delta E_{He} + \sum W} \quad (25)$$

Bu eşitlikte, E_{in} ve E_{out} reaksiyonun gerçekleşmesi için çevrime gelen ve terk eden akış hatlarının ekserjilerini ifade etmektedirler. Ayrıca paydadaki ilk terim helyumla sisteme bırakılan ekserjiyi, ikinci terim ise çevrime dışarıdan beslenen net mekanik enerjiyi göstermektedir. Eğer çevrimde kendi içinde kullanılan mekanik enerjiden fazla mekanik enerji üretimi varsa net mekanik enerji pay ile toplanmaktadır.

Çevrimlerin ekserji ve enerji analizleri yapılırken nükleer ısının üretildiği ve bu ısının helyuma aktarıldığı reaktör ve diğer yardımcı cihazlar bu analizlere dahil edilmemiştir.

2.3 Gibbs Enerjisinin Azaltılması Prensibi

Çevrimlerdeki kimyasal denge hesaplarında Gibbs enerjisinin azaltılması prensibi kullanılmıştır. Gibbs enerjisi sıvı ve gaz karışımları için genel olarak aşağıdaki ifade ile tanımlanabilir [11, 35].

$$\frac{G}{RT} = \sum n_i \left[\left(\frac{\Delta G^{\circ}_f}{RT} \right)_i + \ln(\gamma_i y_i) + \ln P_d \right] + \sum m_j \left[\left(\frac{\Delta G^{\circ}_f}{RT} \right)_j + \ln(\gamma_j x_j) \right] \quad (26)$$

Bu eşitliklerdeki γ aktivasyon sayısını göstermekte olup, ideal karışımlar için bire eşittir. Ayrıca (i), (j) sembolleri sırası ile gaz ve sıvı karışımlarını ifade etmektedirler. Bu eşitliği minimum yapacak, sıvı ve gaz fazındaki bileşenlerin mol miktarlarının hesaplanmasında bilinmeyen Lagrange çarpanları kullanılarak oluşturulan lineer olmayan denklem sistemi herhangi bir iterasyon metodu ile çözülmektedir [12, 35, 15, 40]. Bilinmeyen Lagrange çarpanlarını kullanarak, Gibbs enerjisini minimum yapan kimyasal denge kompozisyonu için gerekli iterasyon denklemleri bu çalışmada aşağıdaki gibi elde edilmiş olup, bu denklemler fazın türüne göre iki grupta toplanmıştır ve en genel hali ifade etmektedirler. Sıvı faz için (27) nolu denklemin yardımı ile (28) ve (29) nolu eşitlikler elde edilir.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m_j} \right)_{T,P,n_i,m_k} = 0 \quad (27)$$

$$0 = \Delta G^{\circ}_{f,H_2SO_4} + RT \ln \gamma_1 x_{H_2SO_4} + 2\lambda_H + \lambda_S + 4\lambda_O \quad (28)$$

$$0 = \Delta G^{\circ}_{f,H_2O} + RT \ln \gamma_2 x_{H_2O} + 2\lambda_H + \lambda_O \quad (29)$$

Gaz fazı için (30) nolu denklem yardımı ile gerekli eşitlikler (31 - 35) elde edilir.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,m_j,n_k} = 0 \quad (30)$$

$$0 = \Delta G^{\circ}_{f,H_2SO_4} + RT \ln y_{H_2SO_4} + RT \ln P_d + 2\lambda_H + \lambda_S + 4\lambda_O \quad (31)$$

$$0 = \Delta G^{\circ}_{f,H_2O} + RT \ln y_{H_2O} + RT \ln P_d + 2\lambda_H + \lambda_O \quad (32)$$

$$0 = \Delta G^{\circ}_{f,SO_3} + RT \ln y_{SO_3} + RT \ln P_d + \lambda_S + 3\lambda_O \quad (33)$$

$$0 = \Delta G^{\circ}_{f,SO_2} + RT \ln y_{SO_2} + RT \ln P_d + \lambda_S + 2\lambda_O \quad (34)$$

$$0 = \Delta G^{\circ}_{f,O_2} + RT \ln y_{O_2} + RT \ln P_d + 2\lambda_O \quad (35)$$

Bu eşitliklerdeki basınç ifadesi P_d , P nin 10^6 e bölünmesi ile elde edilmektedir. Hidrojen, kükürt ve oksijen için kütle dengeleri aşağıdaki gibi yazılır.

$$2(y_{H_2O} + y_{H_2SO_4}) \sum n_i + 2(x_{H_2O} + x_{H_2SO_4}) \sum m_i = H_{Top} \quad (36)$$

$$(y_{SO_3} + y_{SO_2} + y_{H_2SO_4}) \sum n_i + x_{H_2SO_4} \sum m_i = S_{Top} \quad (37)$$

$$(3y_{SO_3} + 2y_{SO_2} + y_{H_2O} + 4y_{H_2SO_4} + 2y_{O_2}) \sum n_i + (x_{H_2O} + 4x_{H_2SO_4}) \sum m_i = O_{Top} \quad (38)$$

Ayrıca sıvı ve gaz fazlarındaki mol konsantrasyonlarının toplamalarının bire eşit oldukları göz önünde bulundurulursa aşağıdaki denklemler elde edilir.

$$y_{H_2O} + y_{SO_3} + y_{SO_2} + y_{H_2SO_4} + y_{O_2} = 1 \quad (39)$$

$$x_{H_2O} + x_{H_2SO_4} = 1 \quad (40)$$

Yukarıda bahsedilen denklemler ve bu denklemlerdeki bilinmeyenlerin sayısı eşit olup en genel hal için 12 ye eşittir ve Levenberg - Marquardt sonlu farklar iterasyon metodu kullanılarak çözülmüştür. Bu denklemlerin çözümü için sistemden bir alt program ana programa dahil edilmiştir [24, 30].

Bu eşitliklerde tanımlanan ΔG^o_f aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır [25].

$$\Delta G^o_f = \Delta H^o_f - T(S_{T,comp} - \sum S_{T,element}) \quad (41)$$

ΔH^o_f (42) nolu eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$\Delta H^o_f = \Delta H^o_{f,298} + (H_T - H_{298})_{compd} - \sum (H_T - H_{298})_{element} \quad (42)$$

2.4 $H_2O - H_2SO_4$ Gerçek Sıvı Karışımı İçin Entalpi, Entropi ve Aktivasyon İfadeleri

Çevrimlerin termodinamik analizinde $H_2O - H_2SO_4$ sıvı karışımları için gerçek karışım verileri kullanılmıştır [23, 22, 17]. Karışım sonu için fazla Gibbs enerjisi aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$G_E = RT \ln(10)(I x_1 x_2^m + C(x_1^{1.5} - x_1) + A x_1 x_2) \quad (43)$$

Yukarıda tanımlanan eşitlikte kullanılan A, C, I, m ifadeleri aşağıdaki gibi tanımlanmışlardır.

$$A = -4.67533 + 9.31053e^{-\frac{(T-373.15)}{561.976}} \quad (44)$$

$$C = -4.51494 + 21.3098e^{-\frac{(T-373.15)}{323.643}} \quad (45)$$

$$I = 0.27414 + 1.99779e^{-\frac{(T-373.15)}{161.336}} \quad (46)$$

$$m = 11.2759 + 0.00155584(T - 373.15) \quad (47)$$

Karışım entropi farkı ise (48) nolu eşitlik yardımıyla (49) nolu eşitlik şeklinde bulunur.

$$S_E = -\left(\frac{\partial G_E}{\partial T}\right)_{P,n} \quad (48)$$

$$S_E = -R \ln(10) [I x_1 x_2^m + C(x_1^{1.5} - x_1) - A x_1 x_2] - RT \ln(10) \left[\frac{\partial I}{\partial T} x_1 x_2^m + I x_1 \ln(x_2) \frac{\partial m}{\partial T} x_2^m + \frac{\partial C}{\partial T} (x_1^{1.5} - x_1) + \frac{\partial A}{\partial T} x_1 x_2 \right] \quad (49)$$

Karışım entalpi farkı da (50) nolu eşitlik yardımı ile (51) nolu eşitlik şeklinde bulunur.

$$G_E = H_E - T S_E \quad (50)$$

$$H_E = -RT^2 \ln(10) \left[\frac{\partial C}{\partial T} (x_1^{1.5} - x_1) + \frac{\partial A}{\partial T} x_1 x_2 + x_1 x_2^m \left(\frac{\partial I}{\partial T} + I \ln(x_2) \frac{\partial m}{\partial T} \right) \right] \quad (51)$$

Ayrıca aktivasyon sayıları ise (52) nolu eşitlik yardımı ile (53) ve (54) nolu eşitlikler aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$RT \ln(\gamma_i) = \left(\frac{\partial [n G_E]}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_k=n_i} \quad (52)$$

$$\log \gamma_1 = C[x_1^{1.5} + 1.5x_1^{0.5}(1 - x_1) - 1] + A(x_2 - x_1 x_2) + I x_2^m (1 - m x_1) \quad (53)$$

$$\log \gamma_2 = -0.5 C x_1^{1.5} + A x_1 (1 - x_2) + I x_2^{(m-1)} m x_1 (1 - x_2) \quad (54)$$

Karışımın entalpi ve entropisi ise aşağıda tanımlanan eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$h_M = x_1 h_1 + x_2 h_2 + H_E \quad (55)$$

$$s_M = x_1 s_1 + x_2 s_2 + S_E \quad (56)$$

Bu bölümde tanımlanan eşitliklerdeki x mol konsantrasyonunu, h_1 , h_2 ve s_1 , s_2 saf bileşenlerin entalpi ve entropilerini ifade etmektedir. 1 ve 2 indisleri ise sırası ile sülfürik asiti ve suyu temsil etmektedir. Ayrıca $H_2O(s)$ ve SO_2 karışımları için Henry solübilitesi kullanılmıştır [35, 38, 19].

2.5 Termodinamik Model ve Bilgisayar Programı

2.1 den 2.4 e kadar olan bölümlerde termodinamik analiz için bahsedilen gerekli eşitlikler hazırlanan bir bilgisayar programı ile çevrimlere uygulanmıştır. Bu bilgisayar programı bir ana programdan, bir takım alt programlardan ve termodata bilgi bankasından oluşmaktadır. Alt programlardan en büyük olanı kimyasal denge hesaplarını yapan EQUI dir. Diğer önemli alt programlar ise termodinamik fonksiyonları hesaplayan TERDAT ve cihazların enerji ve ekserji analizlerini yapan HEXC, TURCOM, POMP dır. Pompalar için gerekli mekanik enerji ise aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır [35].

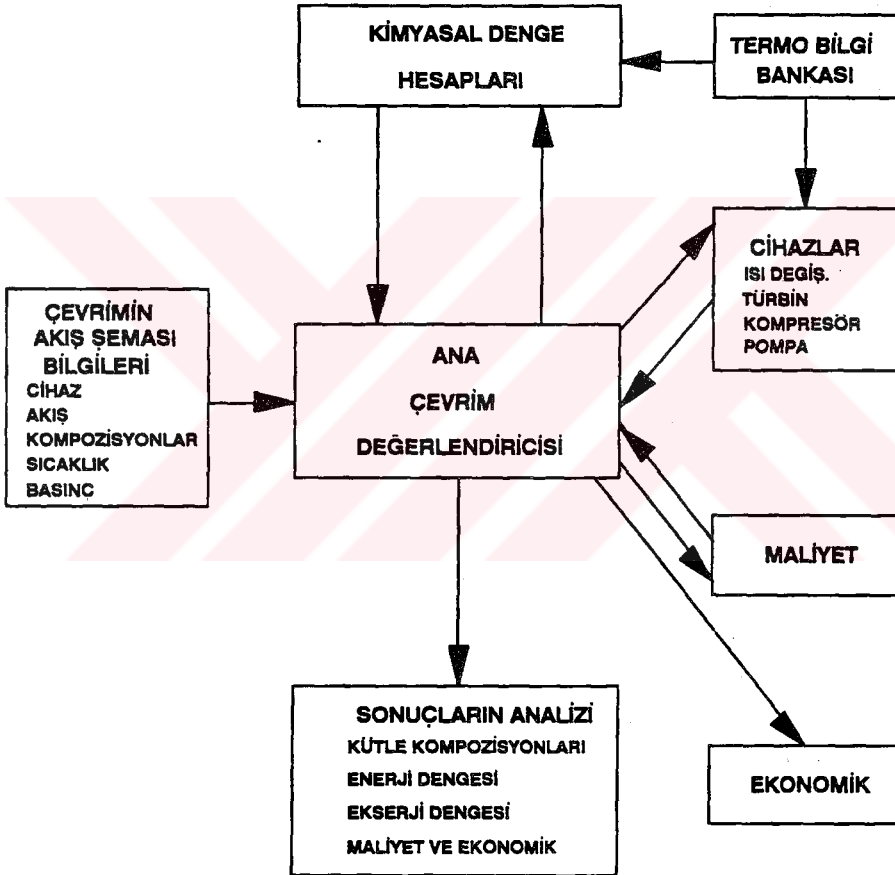
$$E_p = 100.028 \cdot 10^{-8} nM \frac{\Delta P}{\rho} \quad (57)$$

Bu eşitlikte E_p , kJ olarak mekanik enerjiyi göstermekte ayrıca ΔP pompa için akışkanın giriş ve çıkış basınç farkını Pa olarak ifade etmektedir.

Akış şeması Şekil 5 de verilen bilgisayar programına, çevrimler hakkındaki bilgiler (cihaz, akış hatları, akış hatlarının bileşenleri, sıcaklık ve basınç gibi) ana programa verilmekte, eğer cihazın çıkışında kimyasal denge hesabı gerekiyorsa EQUI

alt programı devreye girmektedir. Kimyasal denge hesaplarından sonra bilinen kompozisyonlar için cihazın türüne göre gerekli alt programlar devreye girmekte ve gerekli hesaplamalar tamamlandıktan sonra termodinamik sonuçlar çıkış olarak elde edilmektedir.





Şekil 5: Çevrimlerin analizinde kullanılan bilgisayar programının akış şeması.

III. BÖLÜM

3 ÇEVİRİMLERİN MÜHENDİSLİK ANALİZİNDE TAKİP EDİLEN YOL

Bu bölümde çevrimlerin mühendislik analizinde kullanılan yatırım maliyeti ve ekonomik hesaplarının nasıl yapıldığı, bu hesaplamalar için gerekli cihazlarda kullanılan malzemelerin seçimi, üretim maliyeti hesabında yapılan kabuller belirtilecek ve mühendislik analizinde kullanılan bilgisayar programı tanıtılacaktır. Bütün maliyet ve ekonomik hesaplar ABD şartları göz önünde bulundurularak, 1990 ABD dolarına göre yapılmıştır.

3.1 Yatırım Maliyeti Hesapları

Çevrimlerin yatırım maliyeti hesaplarında standart kimya mühendisliği yatırım maliyetleri hesabı teknikleri kullanılmıştır [9, 16, 36]. Genel olarak bir cihazın yatırım maliyeti hesabı için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$C_m = C_b + C_{cv} + C_{ic} + C_{gc} + C_{sa} + C_{pi} + C_{il} + C_{mo} + C_{ci} \quad (58)$$

Yukarıdaki eşitlikten görüleceği gibi cihazın toplam yatırım maliyeti hesabının içine cihaz için gerekli yardımcı elemanların (boru donanımı, valfler, kontrol cihazları vb.), cihazın montajı için gerekli diğer masraflar (işçilik, boyama gibi) ve dolaylı maliyet etkileri de (sigorta, vergiler gibi) dahil edilmiştir. Bu metodun en büyük avantajı, çok detaylı bir çevrim projesi geliştirmeden maliyet hesaplarının $\pm \% 5$ hata ile yapılmasının mümkün olmasıdır.

Bilgisayar programı kullanılmadan önce kule ve buharlaştırıcının (B) uygun boyutlandırılması için bazı detaylı proje hesaplamaları yapılmıştır [36, 37]. Türbinlerin yatırım maliyeti için komple gaz türbinli güç üretme ünitesinin $\% 30$ u gaz türbini yatırım maliyeti olarak alınmıştır [10].

Toplam çevrimin yatırım maliyeti ise aşağıdaki ifade yardımı ile hesaplanmıştır.

$$C_t = \sum_m C_m \quad (59)$$

3.2 Ekonomik Hesaplar

Çevrimlerde üretilen SO_2 üretimi maliyeti hesabı genel olarak aşağıdaki eşitlik yardımı ile yapılabilir [9 , 20 36].

$$C_{SO_2} = \frac{(F + O\&M)(C_{su}) + (Ph)(C_{Ph}) + (EL)(C_{EL})}{q} \quad (60)$$

Eğer çevrimde kullanılan fazla güç üretimi varsa elektrikle ilgili ifade ters işaret almaktadır. Eşitlikteki kullanım ve bakım masraflarını oluşturan ifade aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$O\&M = O\&M_i \frac{\sum_{a=1}^t (1+r)^a (1+i)^{-a}}{\sum_{a=1}^t (1-i)^{-a}} \quad (61)$$

Bu eşitlikteki $O\&M_i$ ifadesi başlangıç kullanım ve bakım giderleri olarak, ilk çalıştırma maliyetinin belirli bir yüzdesi alınmıştır. Üretime başlama maliyeti de (62) nolu eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$C_{su} = (1 + f_{dc})(1 + r_{dc})^t C_t \quad (62)$$

Bu eşitlikte f_{dc} (63) nolu eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$f_{dc} = 0.5 \frac{1 + n_t}{n_{dd}} \quad (63)$$

3.3 Cihazlarda Kullanılacak Malzemelerin Seçimi

Cihazlarda kullanılacak malzemeler, cihazların çalışma ortamlarına ve kullanılacakları sıcaklıklara bağlı olarak seçilmişlerdir. Çalışma ortamı korozif ve korozif olmayan diye iki guruba, korozif çalışma ortamı da sıvı ve gazla çalışma diye iki kısımda

düşünülmüştür. Bu değerlendirme sonucu çevrimde kullanılan malzemeler dört ana grupta toplanmıştır [7, 19, 32, 28].

(1) Sıvı ve gaz karışımı ile korozif akışkan içermeyen, düşük sıcaklık ve orta sıcaklıkta çalışan tüm doğrudan doğruya temaslı ısı değiştirgeçler ve yardımcı elemanları için iç cephe refraktör biriket ve dış kısım ise karbon çeliği ile kaplanmış olarak kullanılmıştır. Korozif akışkan içeren doğrudan doğruya temaslı ısı değiştirgeçleri için iç kaplamada paslanmaz çelik kullanılmıştır.

(2) 650 K den düşük sıcaklıkta çalışan ve korozif akışkan içeren ısı değiştirgeçleri için paslanmaz çelik AISI 310 veya AISI 316 kullanılmıştır. Ayrıca korozif olmayan cihazlar için ise karbon çeliği kullanılmıştır.

(3) 650 K den büyük sıcaklıklarda korozif sıvı akışkanla çalışan ısı değiştirgeçleri için yüksek alaşımlı (Titanyum) çelik kullanılmıştır.

(4) 650 K den büyük sıcaklıklarda korozif gaz akışkanlarla çalışan ısı değiştirgeçleri için ise Incoloy 800 kullanılmıştır.

Kullanılan bu malzemelerin maliyetlerini kıyaslamak bakımından, örnek olarak karbon çeliğinin maliyeti 1 birim temel alınır. Paslanmaz çeliğin maliyeti karbon çeliğinin maliyetinin 2.5 katı ve Incoloy malzemesinin maliyeti ise karbon çeliğinin maliyetinin 4.5 katı olmaktadır.

3.4 Üretim Maliyeti Hesabı İçin Yapılan Kabuller

Bu bölümde üretim maliyeti hesabı için seçilen üretim kapasitesi, yüksek sıcaklıktaki nükleer ısının maliyeti ve ekonomik hesaplar için yapılan kabuller belirtilmiştir.

3.4.1 Üretim Kapasitesi

Hammache ve Bilgen [19] de verilen $7.1 \cdot 10^6$ GJ/yıl a karşılık gelen yıllık hidrojen üretimi kapasitesi esas alınmış ve bu kapasite yıllık $2.527 \cdot 10^{10}$ mol SO_2 üretimine denk gelmektedir. Çevrimlerin mühendislik analizleri bu üretim kapasitesi temel alınarak

yapılmıştır.

3.4.2 Yüksek Sıcaklıkta Nükleer Isının Maliyeti

Yüksek sıcaklıkta nükleer ısının maliyeti için değişik referanslarda değişik maliyetler verilmiştir. Knoche [28], 1983 dolarıyla 7.5 \$/GJ (bu değer 1990 dolarıyla 10.1 \$/GJ olmaktadır.), JAERI [39] 1989 da 3.8 ¥ /1000 kcal (yaklaşık 6 \$/GJ 1990 dolarıyla) ve Barnert [4] de 1985 dolarıyla 3.5 \$/GJ (bu değer 1990 dolarıyla 4.0 \$/GJ olmaktadır) değerlerini vermişlerdir.

Çevrimlerin mühendislik analizinde nükleer ısının maliyeti Barnert'in ve JAERI nin verdikleri yüksek sıcaklıktaki nükleer enerjinin maliyetleri esas alınarak 3 \$ dan 6 \$/GJ e kadar 1990 dolarıyla değişken alınmıştır.

3.4.3 Ekonomik Kabuller

Termokimyasal çevrimlerin ekonomik bakımdan değerlendirilmesinde şu kabuller yapılmıştır: Mali kaynak olarak halka açık bankalardan % 100 borçlanarak kullanma yoluna gidilmiştir. Konstrüksiyon zamanı olarak üç yıl alınmış, faiz oranı sistemin konstrüksiyonu ve işletilmesi müddetince sıfır enflasyon ile % 5 (yani sabit dolar esasına göre) alınmıştır. Başlangıç kullanma (işletmeye başlama durumunda) ve bakım masrafları yatırım maliyetinin % 1 i ve sabit giderler de işletme giderlerinin % 6 sı olarak alınmıştır.

Diğer kabuller ise % 1.3 yatırımın değer kaybetmesi, % 0.3 işletme esnasında içeride cihaz yer değiştirmeleri, % 0.2 sigorta giderleri, % 2.8 devlet, bölgesel vergiler ve % 1.4 mülkiyet vergisi giderleri olarak alınmıştır. Çevrimlerdeki cihazların çalışma ortamlarına göre değişik kullanma süresi (ömür) tanımlanmıştır ve bu ömür korozyif ortamda çalışmayan cihazlar için 20 yıl, korozyif ortamda çalışan cihazlar için 12 yıl olarak alınmıştır [36]. Ayrıca elektrik enerjisinin kWh inin alış ve satış fiyatı olarak 0.05 \$ kabul edilmiştir.

3.5 Mühendislik Analizi Modeli ve Bilgisayar Programı

Mühendislik analizi 3.1 ve 3.2 bölümlerinde anlatılan ve gerekli bağıntıları verilen üretim maliyeti ve ekonomik hesaplardan oluşmaktadır. Bilgisayar programında bu hesaplamalar için iki adet alt program mevcuttur [19].

Şekil 5 den görüleceği gibi ana programdan cihazlar için alınan sıcaklık, basınç değerleri, faz durumları ve ısı güçler için, ilk alt programda ısı transferi hesapları yapılarak gerekli ısı transfer alanı hesaplandıktan sonra seçilen malzemeler için sadece cihazın yatırım maliyeti hesaplanmaktadır. Daha sonra cihaz için gerekli yardımcı cihaz ve malzemelerin de maliyeti hesaplanarak toplam cihazın yatırım maliyeti çıkış değeri olarak ana programa gönderilmektedir.

Ekonomik analizi yapan alt programa toplam çevrim için gerekli yatırım maliyeti, çevrimin nükleer enerji gereksinimi ve çevrimde üretilen veya tüketilen mekanik enerji miktarı verilerek önceden öngörülen kabuller yardımı ile (nükleer enerji maliyeti, üretim kapasitesi ve ekonomik kabuller) SO_2 nin üretim maliyeti hesaplanmaktadır. Bu maliyetin değişimi nükleer enerjinin değişik maliyetlerine göre hazırlanan şekillerde gösterilmiştir. Bu şekillerde nükleer enerjinin maliyetinin 3\$ dan 6\$ a kadar değişimi değerlendirilmiştir. Ayrıca bu şekillerde SO_2 üretimi için çevrime ait kapital+kullanım ve bakım giderleri de gösterilmiştir. Şekillerde toplam SO_2 üretim maliyetini ifade eden değişimle birlikte diğer SO_2 üretimini gerçekleştiren önemli çevrimlerin SO_2 üretimi maliyetlerinin değişimi de verilmiştir.

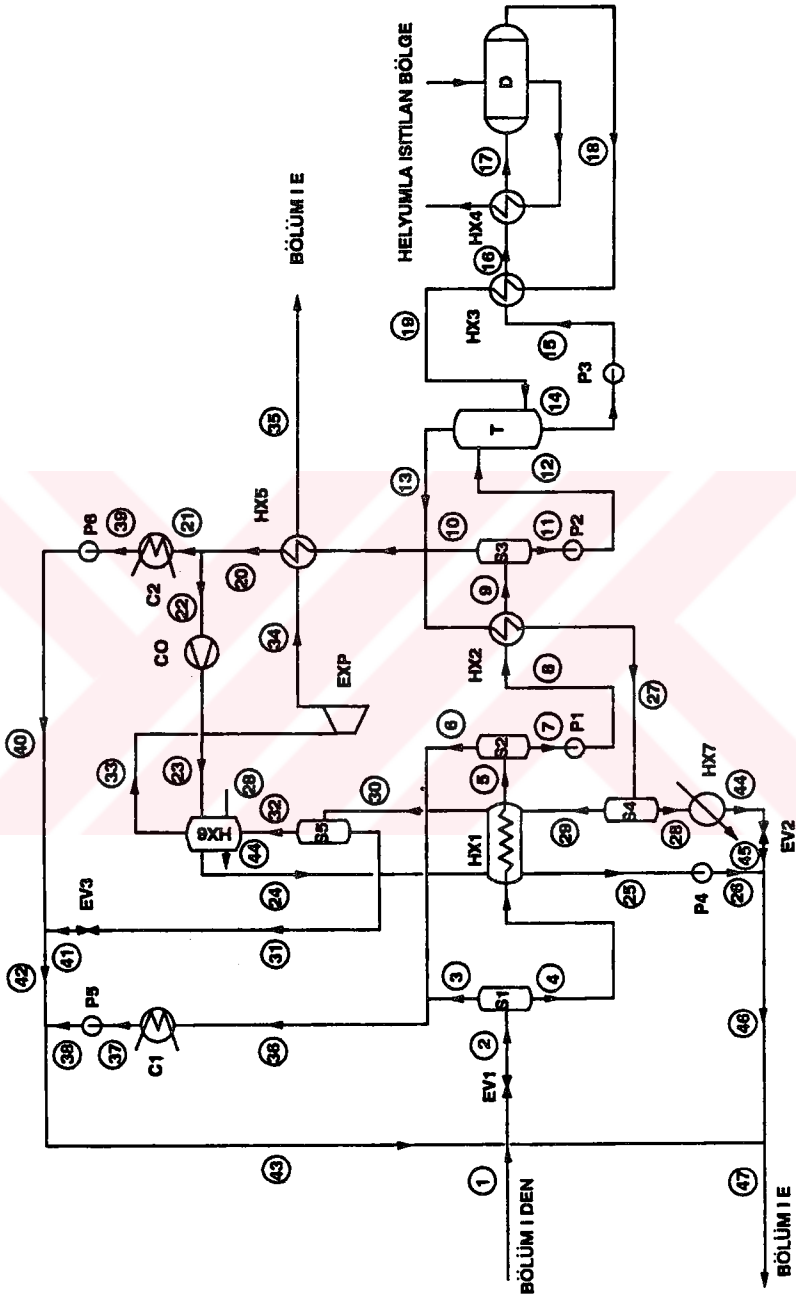
IV. BÖLÜM

4.1 SÜLFÜRİK ASİT PARÇALAMA ÇEVİRİMİ I

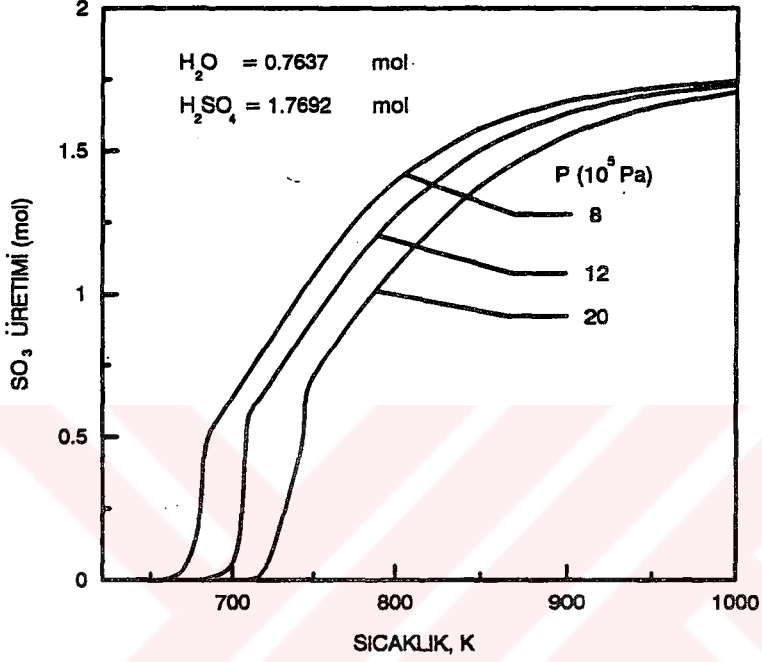
Bu çevrimde, literatürde GA mühendislik çevriminin sülfürik asit parçalama kısmı için önerilen çevrimlere benzer sülfürik asit parçalayıcı modeli kullanılarak yatırım bakımından ve enerji harcaması yönünden en iyi durumda olan Schepers'in çevrimine alternatif bir çevrimin geliştirilmesi planlanmıştır. Çevrim I de doğrudan doğruya temaslı ısı değiştirgeci kullanılmış ayrıca diğer iki çevrimde önerilen ısının geri kazanılıp çevrimde kullanılması metodları (kompresörle buharı sıkıştırarak enerji kalitesini yükseltmek, gaz ürünlerin basıncının türbin de düşürülmesi ile güç üretmek ve çevrimde değişik basınç kademelerinin oluşturulması) birlikte uygulanmıştır.

SO_3 ve SO_2 üretimleri için parametrik çalışma yapılmıştır. SO_3 ün üretimi değişik basınçlarda ve sıcaklıklarda bu bölüme beslenen akış hattındaki su ve sülfürik asitin mol miktarları sabit tutularak gözlenmiştir. SO_3 üretiminin sonuçları Şekil 7 de gösterilmiştir. SO_3 ün üretimi sülfürik asitin buharlaşma bölgesinde sıcaklığın artmasının düşük olmasına rağmen hızlı biçimde olmaktadır. SO_3 üretimi beklendiği gibi sıcaklık sabit tutulduğunda, yüksek basınçlarda azalmaktadır. 17 nolu akış hattının sıcaklığına 800 K olarak karar verilmiştir. Bu sıcaklığa helyumla ısıtılan HX4, D cihazları için ΔT yi yüksek tutmak ve çevrime gerektiği kadar nükleer enerji besleyebilmek için parametrik çalışma sonucu varılmıştır. Ayrıca çevrimdeki kullanma basınçlarına da parametrik çalışma sonucu karar verilmiştir. Özellikle çevrimin yüksek basıncına karar verilirken 13 nolu akış hattındaki su buharının yoğunlaştırılması işleminin HX2 ve HX1 cihazlarında tamamlanması arzulanmıştır. Bunun nedeni ise çevrimin enerji gereksinimini azaltmak oluşturmaktadır ve bu basınç değeri ile parçalayıcıda bir mol SO_2 üretilmektedir.

SO_2 nin üretimi için yapılan parametrik çalışmada ise değişik basınç ve sülfürik asit miktarlarındaki SO_2 üretimi (18 nolu akış hattı için) gözlenmiştir. Bu çalışmada da sülfürik asitle hesaplamaya başlarken su miktarı sabit tutulmuş olup 0.7637 mol dır (15 nolu akış hattı). Parçalayıcı çıkış sıcaklığı ise 1120 K seçilmiş olup bunun



Şekil 6: Çevrim I in akış şeması.



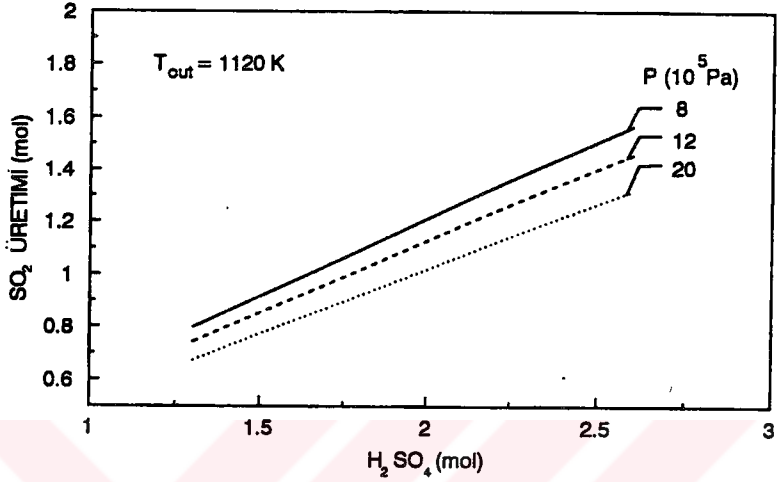
Şekil 7: Değişik basınçlarda SO_3 üretiminin sıcaklıkla değişimi.

nedeni ise ısı transferi için helyumla diğer gazlar arasında minimum 50 K'lık bir farkın önceden kabul edilmesidir. Bu parametrik çalışmanın sonuçları Şekil 8'de verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi SO_2 üretimi sabit basınçta yüksek sülfürik asit miktarlarında artmakta ve sabit sülfürik asit miktarlarında ise yüksek basınçla azalmaktadır.

Bu çevrimin parametrelerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- Çevrimin maksimum sıcaklığı 1120 K
- Çevrimin maksimum basıncı $12 \times 10^5 \text{ Pa}$
- Çevrimin minimum basıncı $8 \times 10^3 \text{ Pa}$

Genel akış şeması Şekil 6'da verilen çevrimi, üç ana kısma ayırmak mümkündür:



Şekil 8: Değişik basınçlarda SO_2 üretiminin sülfürik asitin mol miktarıyla değişimi.

1) sülfürik asitin konsantrasyonunun artırılması kısmı, 2) sülfürik asitin buharlaştırılması ve kısmen SO_3 üretimi kısmı ve 3) SO_3 ün parçalanması kısmı. Termokimyasal çevrimde kullanılan tüm cihazlardaki ısı transferinin ideal olduğu ve cihazlardan çevreye ısı kaybının olmadığı varsayılmıştır. Sülfürik asit buharlaştırma ve kısmen SO_3 üretme kısmında kullanılan cihazlarında, kullanma basıncı ve SO_3 parçalama kısmında kullanma basıncı 12×10^5 Pa'dır. Buna karşılık asit konsantrasyonunun artırma kısmındaki cihazların kullanma basınçları 8×10^3 Pa'dan 12×10^5 Pa'ya kadar değişmektedir. Bölüm I'e gönderilecek SO_2 nin basıncı 2×10^5 Pa olarak Bölüm I'in sınırlayıcı şartı olarak alınmıştır.

Akış hatlarının kütle kompozisyonları, fazları, basınç ve sıcaklıkları tüm çevrim için Tablo 4'de verilmiştir. Çevrimin alt kısımlarının detaylı açıklamaları aşağıda verilmiştir.

Tablo 4: Çevrim I de 1 mol SO_2 üretmek için kütle balansı ve akış kompozisyonları.

Akış	O_2	SO_2	SO_3	H_2O	H_2SO_4	Faz	T(K)	$P(10^5 Pa)$
1		0.0040		4.3437	1.0576	s	393.0	1.80
2		0.0040		4.3437	1.0576	g/s	347.2	0.08
3		0.0035		0.3751		g	347.2	0.08
4		0.0005		3.9686	1.0576	s	347.2	0.08
5				3.9686	1.0576	g/s	367.5	0.08
6		0.0005		1.3146		g	367.5	0.08
7				2.6540	1.0576	s	367.5	0.08
8				2.6540	1.0576	s	367.5	0.20
9				2.6540	1.0576	g/s	425.7	0.20
10				1.1569	0.0017	g	425.7	0.20
11				1.4971	1.0559	s	425.7	0.20
12				1.4971	1.0559	s	425.7	12.00
13	0.5000	1.0000		2.4970	0.0559	g	445.7	12.00
15				0.7637	1.7692	s	638.2	12.00
16			0.3587	1.1223	1.4105	g/s	707.8	12.00
17			1.2813	2.0449	0.4879	g	800.0	12.00
18	0.5000	1.0000	0.7621	2.5257	0.0071	g	1120.0	12.00
19	0.5000	1.0000	0.1808	1.9444	0.5884	g	693.6	12.00
20				1.1569	0.0017	g	370.0	0.20
21				0.3522	0.0005	g	370.0	0.20
22				0.8047	0.0012	g	370.0	0.20
23				0.8047	0.0012	g	540.7	0.80
24				0.8047	0.0012	g	420.1	0.80
25				0.8047	0.0012	s	366.7	0.80
26				0.8047	0.0012	s	366.7	5.70
27	0.5000	1.0000		2.4970	0.0559	g/s	419.4	12.00
28		0.0435		1.6600	0.0559	s	419.4	12.00
29	0.5000	0.9565		0.8370		g	419.4	12.00
30	0.5000	0.9565		0.8370		g/s	366.2	12.00
31		0.0277		0.7370		s	366.2	12.00
32	0.5000	0.9288		0.1000		g	366.2	12.00
33	0.5000	0.9288		0.1000		g	465.5	12.00
34	0.5000	0.9288		0.1000		g	338.6	2.00
35	0.5000	0.9288		0.1000		g	376.8	2.00
36		0.0040		1.6897		g	362.9	0.08
37		0.0040		1.6897		s	314.7	0.08
38		0.0040		1.6897		s	314.7	5.70
39				0.3522	0.0005	s	333.8	0.20
40				0.3522	0.0005	s	333.8	5.70
41		0.0277		0.7370		s	366.2	5.70
42		0.0277		1.0892	0.0005	s	356.0	5.70
43		0.0317		2.7789	0.0005	s	331.0	5.70
44		0.0435		1.6600	0.0559	s	399.5	12.00
45		0.0435		1.6600	0.0559	s	399.5	5.70
46		0.0435		2.4647	0.0571	s	389.3	5.70
47		0.0752		5.2436	0.0576	s	358.7	5.70

4.1.1 Sülfürik Asitin Konsantrasyonunun Arttırılması Bölümü

Bölüm I den % 57 (H_2SO_4 ağırlıklı) konsantrasyonda gelen sülfürik asit, EV1, S1, HX1, S2, HX2 ve S3 cihazlarından geçirilerek karışımın içindeki bir kısım su buharlaştırılarak ayrıştırılmakta ve daha yüksek konsantrasyonda SO_3 absorpsiyon kulesine (T) gönderilmektedir. Bölüm I den gelen 1 nolu akış hattının basıncı ve sıcaklığı adyabatik genişleme valfi EV1 in yardımı ile 1.8×10^5 Pa dan 8×10^3 Pa a ve 393 K den 347.2 K e düşürülmekte ve S1 cihazından sonra asit konsantrasyonu % 59.2 ye yükselmektedir. HX1 cihazında da buharlaştırılan su ile S2 yi terk eden sıvı karışımın konsantrasyonu % 68.45 e, sıcaklığı 367.5 K e yükseltilmekte ve basıncı ise P1 pompası yardımı ile 2×10^4 Pa a yükseltilerek HX2 cihazına gönderilmektedir. HX2 cihazını terk eden sıvı buhar karışımı S3 cihazında ayrıştırılarak, % 79.3 konsantrasyonunda sülfürik asit elde edilmekte ve P2 pompası yardımı ile karışımın basıncı çevrimin maksimum basıncına yükseltilip SO_3 absorpsiyon kulesine gönderilmektedir.

Bu kısmın son kademesini oluşturan SO_3 absorpsiyon kulesine gelen 12 nolu akış hattı zıt akışlı olarak sülfürik asit buharlaştırma kısmından gelen 19 nolu akış hattı ile doğrudan doğruya temas ettirilerek SO_3 ün tamamı absorbe edilmekte ve sülfürik asitin tamamına yakın bir kısmı da yoğunlaştırılmaktadır. Absorpsiyon kulesinin alt kısmından % 92.65 konsantrasyonunda ve 638.2 K de elde edilen sülfürik asit P3 pompası yardımı ile asit buharlaştırma kısmına gönderilir.

S3 faz ayrıştırıcısından çıkan 10 nolu gaz fazı akış hattı HX5 cihazı yardımı ile 425.7 K den 370 K e soğutulmakta ve 21, 22 nolu akış hatları olarak iki kısma ayrıştırılmaktadır. HX5 den ayrılan hattın iki parçaya bölünmesindeki maksat, asit konsantrasyonunun arttırma kısmının enerji ihtiyacının tamamlanması işleminde fazla enerji kullanmamaktır. 21 nolu akış hattı C2 yoğunlaştırıcısında yoğunlaştırulup basıncı P6 pompası yardımı ile 5.7×10^5 Pa a yükseltilip Bölüm I e gönderilir. 22 nolu akış hattının basıncı Co kompresörü yardımı ile 2×10^4 Pa dan 8×10^4 Pa a yükseltilmiş ve HX6 da 400.1 K e kadar soğutulup HX1 de de tamamen yoğunlaştırulmuştur. Daha sonra basıncı P4 pompası yardımı ile Bölüm I in basıncına yükseltilmiştir.

Ayrıca S1 ve S2 ayrıştırıcıları yardımı ile ayrıştırılan su buharı 36 nolu akış hat-

tında birleştirilerek C1 yoğunlaştırıcısında yoğunlaştırılmakta ve Bölüm I e gönderilmek için basıncı P5 pompası yardımı ile 5.7×10^5 Pa a yükseltilmektedir.

4.1.2 Sülfürik Asitin Buharlaştırılması ve Kısmen SO_3 Üretimi

Bu bölüme, 15 nolu akış hattı ile yüksek konsantrasyonda gelen sülfürik asit önce HX3 cihazında SO_3 parçalayıcısından gelen yüksek sıcaklıktaki (1120 K) gazlar ile ısıtılıp sıcaklığı 707.8 K e yükseltilir ve bu cihazda asit buharlaştırma işleminin önemli bir kısmı ile kısmen SO_3 üretimi gerçekleştirilmektedir. Kalan sıvı karışımının tamamen buharlaştırılması ve SO_3 üretiminin büyük bir kısmı HX4 cihazında gerçekleştirilmektedir. HX4 cihazının enerji gereksinimi düşük sıcaklık seviyesindeki nükleer enerjiden sağlanmaktadır. Sonuç olarak bu kısımdan 17 nolu akış hattı ile 800 K de ve 1.2813 mol SO_3 içeren gaz karışımı SO_3 parçalama kısmına gönderilmektedir.

4.1.3 SO_3 ün Parçalanması Bölümü

Sülfürik asit buharlaştırma ve SO_3 üretme kısmından gelen gaz karışımı D parçalayıcı reaktörüne gönderilir ve SO_3 gazı katalizör yardımı ile 1120 K de bileşenlerine ayrıştırılır. Bu kısım için gerekli yüksek sıcaklık seviyesindeki enerji, nükleer enerji kaynağından helyum enerji taşıyıcı kullanılarak sağlanmıştır. Bu enerjiyi taşıyan helyumun Çevrim I e giriş sıcaklığı 1170 K ve çıkış sıcaklığı ise 752.7 K dir. 18 nolu akış hattı ile SO_3 parçalayıcı ünitesinden gelen gaz karışımı HX3 ısı değiştirgecinde 693.6 K e kadar soğutulmakta daha sonra SO_3 absorpsiyon kulesine gönderilmektedir. Kuleden 13 nolu akış hattı olarak elde edilen 1 mol SO_2 içerikli gaz karışımı HX2 ve HX1 ısı değiştirgeçlerinde suyun yoğunlaşma sıcaklığına kadar soğutulup, önemli bir kısmı yoğunlaştırulup, S4 ve S5 faz ayrıştırıcıları yardımı ile ayrıştırılmaktadır. 0.5 mol O_2 ve 0.9288 mol SO_2 ve 0.1 mol H_2O içerikli 32 nolu akış hattının sıcaklığı 366.2 K ve basıncı 12×10^5 Pa dır. 32 nolu akış hattı HX6 cihazı yardımı ile 465.5 K e ısıtılıp sonra türbinde (EXP) 2×10^5 Pa a genişletilmektedir. Türbinden çıkan gazlar HX5 yardımı ile 376.8 K e ısıtılıp Bölüm I e gönderilmektedir.

4.2 SÜLFÜRİK ASİT PARÇALAMA ÇEVİRİMİ I İN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çevrimin değerlendirilmesi yapılmadan önce GA'nın ve Schepers'in sülfürik asit parçalama çevrimlerinin analizi yapılmıştır. Bu analizin sonuçları yayınlanmış sonuçlarla karşılaştırılmış olup bu bölümün sonunda da Çevrim I ile karşılaştırılacaklardır. Bu bölümde Çevrim I'in termodinamik ve mühendislik değerlendirilmesi detaylı olarak açıklanıp tartışılacaktır.

4.2.1 Termodinamik Bakımdan Değerlendirme

Çevrim I'in cihazlarının mekanik enerji, ısı enerji gereksinimleri ve ekserji kayıpları Tablo 5 de verilmiştir.

Tablo 5 den görüleceği gibi çevrimde türbin (EXP) ile 7.481 kJ/mol SO_2 mekanik enerji üretilmektedir. çevrimde kullanılan kompresörün mekanik enerji gereksinimi 4.800 kJ/mol SO_2 dir. Ayrıca çevrimdeki pompalar da (P1-P6) kullanılan mekanik enerji ise 0.160 kJ/mol SO_2 dir. Bu durumda çevrimde kullanılan toplam mekanik enerji 4.960 kJ/mol SO_2 ve çevrimde ihtiyaç duyulmayan fazla mekanik enerji ise 2.521 kJ/mol SO_2 olmaktadır. Eğer nükleer enerji kaynağından mekanik enerji üretme verimi % 40 alınırsa, bu mekanik enerjiye 6.303 kJ/mol SO_2 nükleer enerji denk gelmektedir. Çevrimde nükleer enerji D ve HX4 cihazlarında kullanılmış olup toplamı 373.050 kJ/mol SO_2 dir. Bu yüzden çevrimde kullanılan net nükleer enerji 366.747 kJ/mol SO_2 olarak değerlendirilmiştir.

Çevrimin asit konsantrasyonunu artırma bölümünün toplam enerji gereksinimi 251.5 kJ/mol SO_2 olup, bu enerji tamamen çevrimde geri kazanılan enerji ile karşılanmaktadır. Asit buharlaştırma bölümünde ise toplam 308.8 kJ/mol SO_2 ısı enerjisi gereksinimi vardır ve bu enerjinin 150.6 kJ/mol SO_2 si nükleer enerji kaynağından sağlanmaktadır.

Bu çevrimden dışarıya C1 ve C2 yoğunlaştırıcılarıyla 91.563 kJ/mol SO_2 ısı atılmakta olup, HX6 ısı değiştirgecinin enerji gereksiniminin bir kısmı HX7 ısı

değiştirgeci yardımı ile sağlanmıştır. Çevrimden dışarıya gönderilen ısının sıcaklığı düşük olduğu için ısının geri kazanılması ekonomik değildir.

Tablo 5: Çevrim I de 1 mol SO_2 üretmek için cihazların mekanik, ısı enerjisi gereksinimleri, ekserji kayıpları ve yatırım maliyetler (1990\$).

Cihaz	Açıklamalar	W(kJ)	Q(kJ)	E(kJ)	C(M\$)
D	SO_3 Parçalayıcı	0.000	222.443	9.546	16.410
T	Kule	0.000	96.600	6.221	4.409
HX1	Isı değiştirgeci	0.000	69.685	5.211	2.191
HX2	Isı değiştirgeci	0.000	77.128	7.572	1.707
HX3	Isı değiştirgeci	0.000	158.198	14.326	8.267
HX4	Isı değiştirgeci	0.000	150.607	8.260	13.272
HX5	Isı değiştirgeci	0.000	2.216	0.163	0.284
HX6	Isı değiştirgeci	0.000	5.903	0.286	0.875
HX7	Isı değiştirgeci	0.000	2.518	$P^*.HX6$	$P^*.HX6$
COM	Kompresör	4.800	0.000	0.406	3.874
EXP	Türbin	-7.481	0.000	1.207	0.940
C1	Yoğuşturucu	0.000	76.072	2.630	1.352
C2	Yoğuşturucu	0.000	15.491	1.160	0.340
P1	Pompa	0.001	0.000	0.000	0.021
P2	Pompa	0.121	0.000	0.030	0.152
P3	Pompa	0.000	0.000	0.000	0.054
P4	Pompa	0.010	0.000	0.002	0.028
P5	Pompa	0.023	0.000	0.006	0.038
P6	Pompa	0.005	0.000	0.001	0.023
S1/S5	Ayrıştırıcılar	0.000	0.000	0.000	0.000
	Karışım ve kısıma	0.000	0.000	2.547	0.000
Toplam		-2.521		59.574	54.237

P^* = paylaşıyor

Çevrimin tümü için enerji ve ekserji dengesi kontrolü yapılmıştır. Enerji dengesi kontrolü şöyledir:

- Akış hatları 35, 47 ve akış hattı 1 arası entalpi farkı	278.643 kJ/mol SO_2
- fazla mekanik enerji	2.521 kJ/mol SO_2
- çevrimden atılan ısı enerjisi	91.563 kJ/mol SO_2
- toplam	372.727 kJ/mol SO_2
- helyumun verdiği enerji	373.050 kJ/mol SO_2
- fark	0.323 kJ/mol SO_2

Çevrime 1 nolu akış hattı ve helyum ile gönderilen (oluşum entalpileri dahil) mutlak enerji 1749.110 kJ/mol SO_2 dir. Bu değerlerle çevrimin analizi yapılırken programın hatası % 0.02 olduğu gözlenmektedir ve ihmal edilebilecek düzeyde bir hatadır. Bu hata Schperes'in çevrimi için aynı yol takip edilerek yapılan hesaplamada % 0.35 olarak bulunmuştur. Çevrimin toplam ekserji kaybı 59.574 kJ/mol SO_2 dir ve bu kaybın kısımlara göre dağılımı ise asit konsantrasyonunu arttırma kısmında % 45.97, asit buharlaştırma ve kısmen SO_3 üretimi kısmında % 37.92 ve asit parçalama kısmında ise % 16.11 şeklindedir.

Çevrimin ekserji dengesi kontrolü ise şöyledir:

- Çevrimin ekserji kaybı	59.574 kJ/mol SO_2
- çevrimden dışarıya gönderilen mekanik enerji	2.521 kJ/mol SO_2
- toplam	62.095 kJ/mol SO_2
- helyumla sisteme terk edilen ekserji	256.015 kJ/mol SO_2
- fark	193.920 kJ/mol SO_2

Bu fark çevrimin ürünlerinin ve atık ısısının ekserjetik sayısı olarak değerlendirilmiştir. Diğer taraftan:

- Akış hatları 35, 47 ve akış hattı 1 arası ekserji farkı	191.133 kJ/mol SO_2
- çevrimi terk eden atık ısının ekserjisi	2.159 kJ/mol SO_2
- toplam	193.292 kJ/mol SO_2

Farklar karşılaştırıldığında aradaki değerin 0.628 kJ/mol SO_2 olduğu görülür. Bu değer çevrime 1 nolu akış hattı ve helyumla gönderilen ekserjilerin toplamı olan 944.096 kJ/mol SO_2 ile karşılaştırılırsa % 0.07 olarak ekserji dengesi hatası bulunur.

Aynı yöntemle Schepers in çevrimi için yapılan hesaplamada bu hata % 0.31 olarak bulunmuştur.

Çevrimin enerji ve ekserji verimleri (15) ve (25) nolu eşitliklerin yardımı ile hesaplanmıştır. (15) nolu eşitlikteki paydadaki değer sistemi terk eden 35, 47 nolu akış hatları ve sisteme gelen 1 nolu akış hattı arasındaki enerji farkı olarak 278.643 kJ/mol SO_2 dir; çevrime beslenen helyumla net enerji de 366.747 kJ/mol SO_2 dir. Bu değerlerle çevrimin enerji verimi % 75.98 olarak elde edilmiştir. (25) nolu eşitlikteki paydadaki değer de aynı şekilde çevrimi terk eden ve çevrime gelen akış hatları arasındaki ekserji farkı olarak 191.132 kJ/mol SO_2 dir; ayrıca çevrimde fazla olan 2.521 kJ/mol SO_2 mekanik enerji de gözönünde bulundurulursa 193.653 kJ/mol SO_2 olarak elde edilmektedir. Sisteme helyumla beslenen net ekserji 256.015 kJ/mol SO_2 olup bu değerlerle çevrimin ekserji verimi % 75.64 olarak elde edilmiştir.

Çevrimin ekserji kayıpları, ekserji ve yatırım maliyetlerini minimum yapan teknikler kullanılarak daha da azaltılabilir.

4.2.2 Mühendislik Bakımından Değerlendirme

Tablo 5 de cihazların yatırım maliyetleri ayrı ayrı verilmiş olup çevrimin toplam yatırım maliyeti 54.237 M\$ (1990) olarak hesaplanmıştır. Bu toplam yatırım maliyetinin kısımlara dağılımı şöyledir: Asit buharlaştırma ve kısmen SO_3 üretimi bölümü % 39.7, SO_3 parçalama bölümü % 30.3, asit konsantrasyonunu arttırma bölümü % 30.0.

Çevrimin toplam yatırım maliyeti kullanılarak ve nükleer enerjinin maliyeti değişken alınarak kükürt dioksitin üretimi maliyeti hesaplanmıştır ve sonuçlar Şekil 9 da gösterilmiştir. Bu hesaplamalarda yatırım parasının yükleme oranı (capital charge rate) için cihazların yatırım maliyeti, cihazların değer kaybetmeleri, vergiler, sigorta vs. esas alınmıştır ve nükleer ısının maliyeti 3.0 \$ dan 6.0 \$/GJ a değişken olarak alınmıştır. Tipik nükleer ısı maliyeti 4 \$/GJ alınırsa SO_2 nin üretimi maliyeti 2.205 \$(1990)/kmol SO_2 olarak bulunur.

Nükleer ısının ve kapital + işletme ve bakım maliyetlerinin değişimi şeklinde ayrıca

gösterilmiştir. Bu iki maliyete ilave olarak dışarıya satılan elektrik enerjisinden elde edilen gelir bu toplam maliyetten çıkarılmış ve net toplam maliyet elde edilmiştir. Şekilden görüleceği gibi toplam maliyet ve nükleer ısının maliyeti birim nükleer ısının maliyeti ile doğrusal değişmektedir ve yatırım + işletme ve bakım maliyeti ise sabit olarak kalmaktadır.

Schepers ve GA nin sülfürik asit parçalama çevrimleri de aynı metotla değerlendirilmiş olup bu çevrimlerin toplam SO_2 üretimi maliyetleri de Şekil 9 da Çevrim I in sonuçları ile birlikte gösterilmiştir. Bu üretim maliyetlerinden görüleceği gibi nükleer enerjinin maliyeti 4 \$/GJ alınırsa, Çevrim I in SO_2 üretimi maliyeti % 5.61 Schepers in çevriminden ve % 45.82 GA nin çevriminden daha düşüktür.

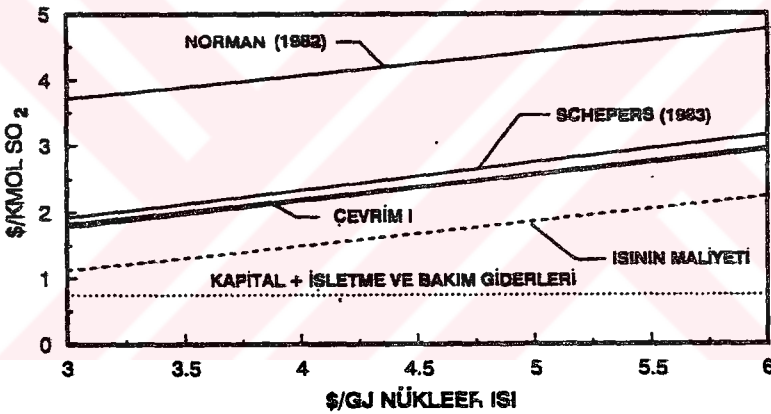
Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi Schepers ve GA nin sülfürik asit parçalama çevrimleri için de aynı termodinamik ve mühendislik modeli kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu çevrimlerle Çevrim I in karşılaştırmalı sonuçları Tablo 6 da çevrimlerin değişik kısımları için ve genel durumları için verilmiştir.

Tablo 6: 1 mol SO_2 üretimi için önemli sonuçların karşılaştırılması.

YER		Norman (1982)	Schepers(1983)	Çevrim I
		kJ/mol SO_2		
Asit Konsantrasyon	Gerekli Isı	286.1	260.8	251.5
	Geri kazanılan Isı	286.1	260.8	251.5
	Elektr. Enerjisi	45.2	-9.0	-2.5
	Ekserji Kayıpları	52.5	34.3	27.4
Asit Buharlaştırma	Gerekli Isı	303.0	349.7	308.8
	Geri kazanılan Isı	144.7	201.8	158.2
	Nükleer Isı	158.3	147.9	150.6
	Ekserji Kayıpları	28.5	25.4	22.6
SO ₃ Parçalayıcı	Nükleer Isı	188.9	263.5	222.4
	Ekserji Kayıpları	11.8	10.6	9.6
Bölüm II	Nükleer Isı	347.2	411.4	373.0
	Elektr. Enerjisi	45.2	-9.0	-2.5
	Toplam Nükleer Isı	460.2	388.9	366.7
	Ekserji Kayıpları	92.8	70.3	59.6
Bölüm II	Enerji Verimi (%)	63.5	70.2	76.0
	Ekserji Verimi (%)	68.6	70.0	75.6
	Top. Hid. Üre. Ver. (%)	47.0	53.2	55.5
Bölüm II	Toplam Y. Mali. (1990 M\$)	146.1	58.0	54.2

Tablo 6 dan görüldüğü gibi Schepers'in çevriminin yatırım maliyeti 1990 dolarıyla

daha önce Tablo 3 de verilen kendi değerinden daha düşük elde edilmiştir. Aynı metodu kullanma yönünden, burada bulunan değer karşılaştırma bakımından daha uygundur. Buna karşın GA nin sülfürik asit parçalama çevrimi için yeniden bir yatırım maliyeti değerlendirmesi yapılmamış fakat bu maliyet 1990 dolarına getirilmiştir. Bu sonuçlara göre Çevrim I in diğer çevrimlere göre daha iyi olduğu görülmektedir. Tablo 6 dan görüleceği gibi ara bölümlerin ve tüm çevrimin ekserji kayıpları önemli ölçüde azaltılmış, çevrimin net nükleer enerji gereksinimi azaltılmış, ayrıca çevrimin enerji ve ekserji verimleri artırılmıştır. Enerji verimi, Schepers in çevrimine göre % 8.26 ve GA nin çevrimine göre % 19.69 artırılmıştır. Ekserji verimindeki



Şekil 9: Yıllık kapasite 2.527×10^{10} mol SO_2 için çevrimlerin SO_2 üretimi maliyetlerinin nükleer ısının maliyeti ile değişimi.

iyileştirmeler ise Schepers in çevrimine göre % 8.00 ve GA nin çevrimine göre ise % 10.20 dir. GA mühendislik çevriminin diğer bölümlerinin enerji gereksinimi sabit kabul edilerek üç çevrimin de hidrojen üretimi verimleri (enerji) hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre Çevrim I in GA mühendislik çevrimine dahil edilmesi durumunda, Schepers in çevrimine göre % 4.32 ve GA nin sülfürik asit parçalama çevrimine göre de %18.09 daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca Çevrim I in yatırım maliyeti Schepers in çevrimine göre % 6.55 ve GA nin kine göre ise % 60.38 daha düşüktür.

4.3 ÇEVİRİM I İN ANA SONUÇLARI

Bu çevrim ile GA mühendislik çevriminin Bölüm II si için yeni bir çevrim önerilmiş olup bu çevrimden elde edilen ana sonuçlar şöyledir: Çevrim I de yüksek sıcaklık seviyesindeki nükleer enerji kaynağından toplam 373.050 kJ/mol SO_2 enerji kullanılmıştır. Çevrimin ısı geri kazanma bölümünde mekanik enerji üretimi gerçekleştirilmiş olup bu enerjinin bir kısmı çevrimde kullanılmış ve 2.521 kJ/mol SO_2 ise çevrimden fazla mekanik enerji olarak elde edilmiştir. Bu çevrimin enerji ve ekserji verimleri sırası ile % 75.98 ve % 75.64 olarak elde edilmiştir. Ayrıca çevrimin toplam yatırım maliyeti 54.237 M\$ (1990) hesaplanmıştır. Bu çevrimin birim SO_2 üretme maliyeti, tipik nükleer ısınım maliyeti (4 \$ (1990)/GJ) için 2.205 \$ (1990)/kmol SO_2 olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak bu çevrim hem enerji harcaması ve yatırım bakımından hemde birim SO_2 üretimi maliyeti bakımından GA nin Bölüm II si için önerilen çevrimlerden daha üstün durumdadır ve ayrıca diğer çevrimlere göre daha az karmaşık bir çevrimdir.

V. BÖLÜM

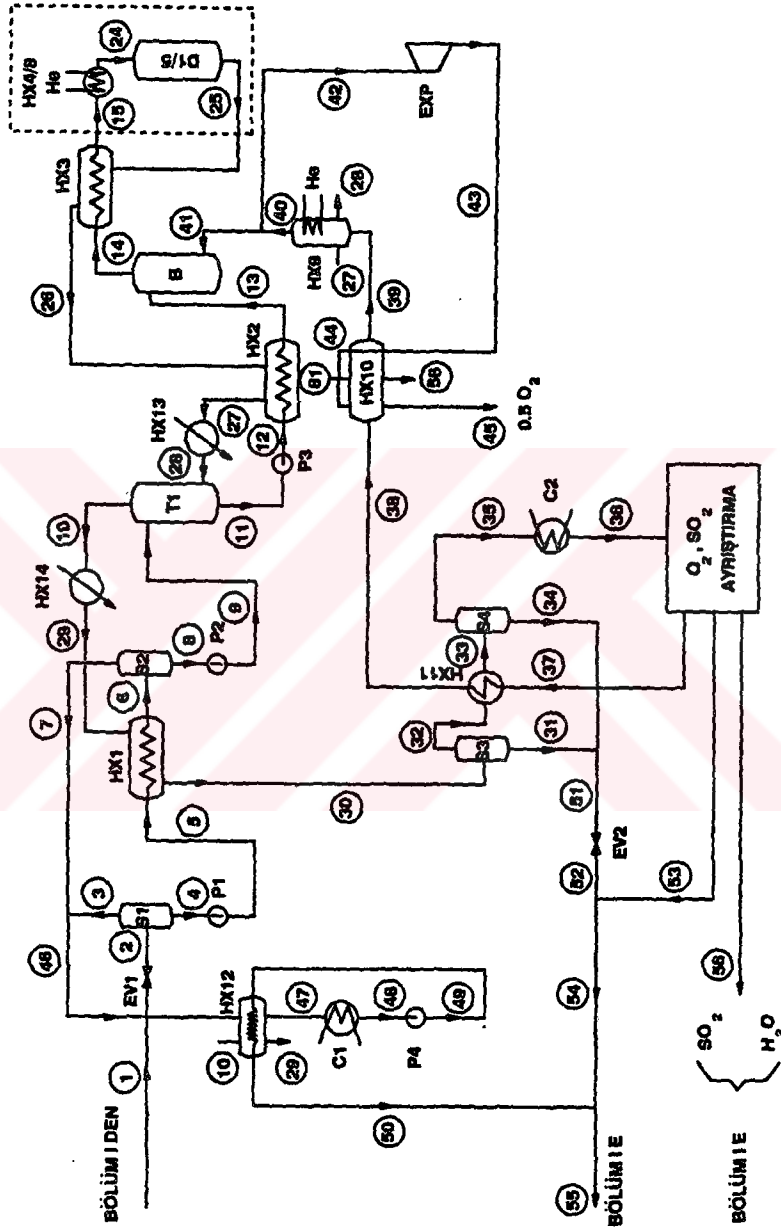
5.1 SÜLFÜRİK ASİT PARÇALAMA ÇEVİRİMİ II

Bu çevrimle GA mühendislik çevrimine ilk defa enerji taşıyıcı ve adyabatik SO_3 parçalayıcı modeli uygulanmıştır. Çevrim II nin sonuçlarında önemli ölçüde etkili olan SO_3 parçalayıcı modelinin oluşturulması için çevrimin bu parçası için parametrik çalışma yapılmış ve bu çalışmanın sonuçları doğrultusunda bu kısmın değişkenlerine karar verilmiştir.

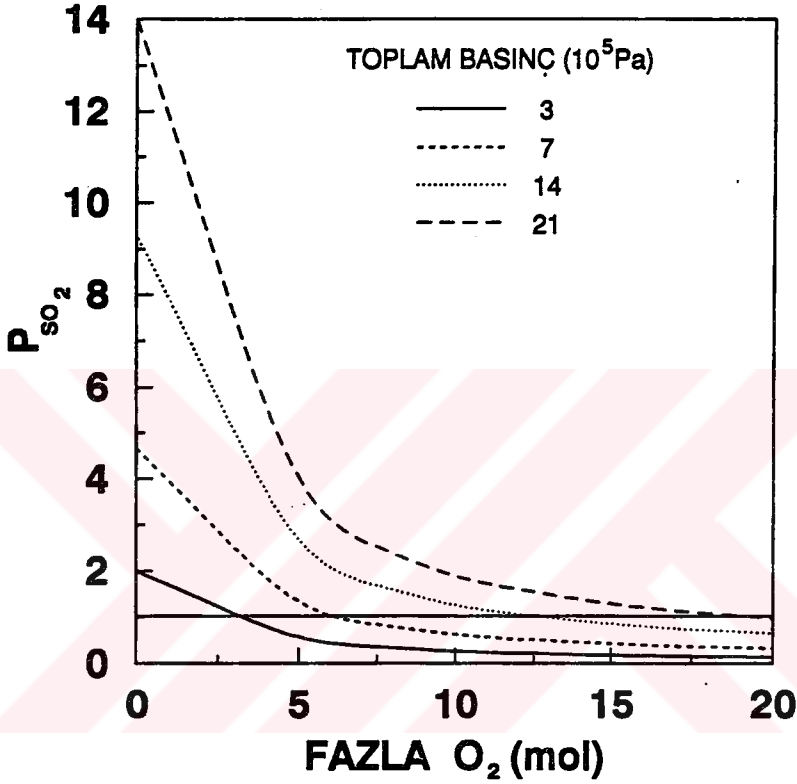
Adyabatik parçalayıcı olarak diğer çevrimlerde önerilen adyabatik parçalayıcı modeli tek kademeli olduğu için ve bu çevrimin maksimum sıcaklığının düşük olması bakımından Çevrim II de kullanılamamıştır. Bu durumda yeni parçalayıcı modeli geliştirilmiştir ve bu model kademeli parçalayıcı model olarak adlandırılmıştır.

Çevrim II nin kullanım karakteristiklerine karar vermek için katalitik parçalayıcıda SO_2 üretimi için değişik şartlarda parametrik çalışma yapılmıştır. Bu parametrik çalışmadaki kontrol parametreleri şöyle sıralanabilir: i) SO_2 nin ayrıştırılmasını kolaylaştırmak için, 36 nolu akış hattındaki SO_2 nin kısmi basıncı 10^5 Pa dan büyük veya eşit olmalıdır. ii) çevrimde dolastırılan oksijenin mol miktarı adyabatik buharlaştırıcıyı (B) ve adyabatik parçalayıcıyı kullanmak için yeterli olmalı, diğer taraftan yüzeyli ısı değiştirgeçlerinin boyutlarını minimum yapabilmek için bu dolastırılan oksijenin mol miktarı minimum olmalıdır iii) 29 nolu akış hattının sıcaklık ve basıncı HX1 cihazında ısının geri kazanılmasına elverişli olmalıdır iv) 9 nolu akış hattının bileşenlerine önceden karar verilmiştir. SO_3 parçalayıcı kısmında dolastırılan fazla H_2SO_4 ün mol miktarı, bir mol SO_2 yi uygun bir kullanma basıncında üretebilmek için minimum olmalıdır.

Şekil 11 değişik toplam basınçlar için fazla oksijenin fonksiyonu olarak SO_2 nin kısmi basıncını göstermektedir. Şekilden görüleceği gibi SO_2 nin kısmi basıncı 10^5 Pa civarına karşılık gelen oksijen miktarı artan toplam basınç ile artmaktadır. Toplam basınç 3 ten 21×10^5 Pa a kadar değişken alınmıştır. Kontrol parametresi ii) adyabatik buharlaştırıcının ve parçalayıcının gerçekleştirilebilmesi için fazla oksijen miktarının



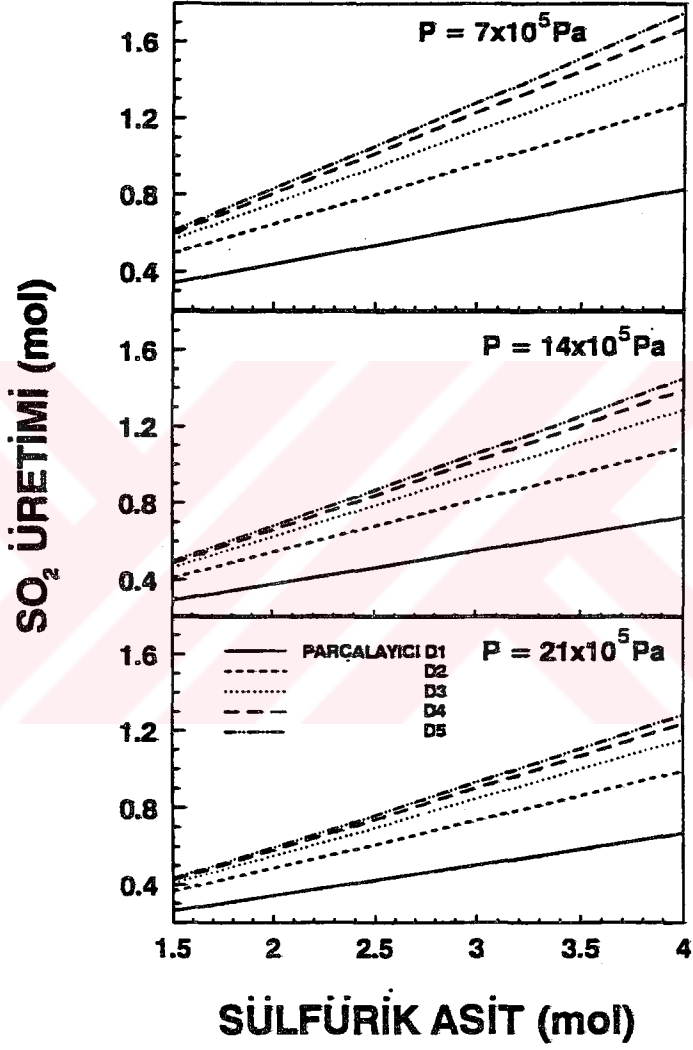
Şekil 10: Çevrim II nin akış şeması.



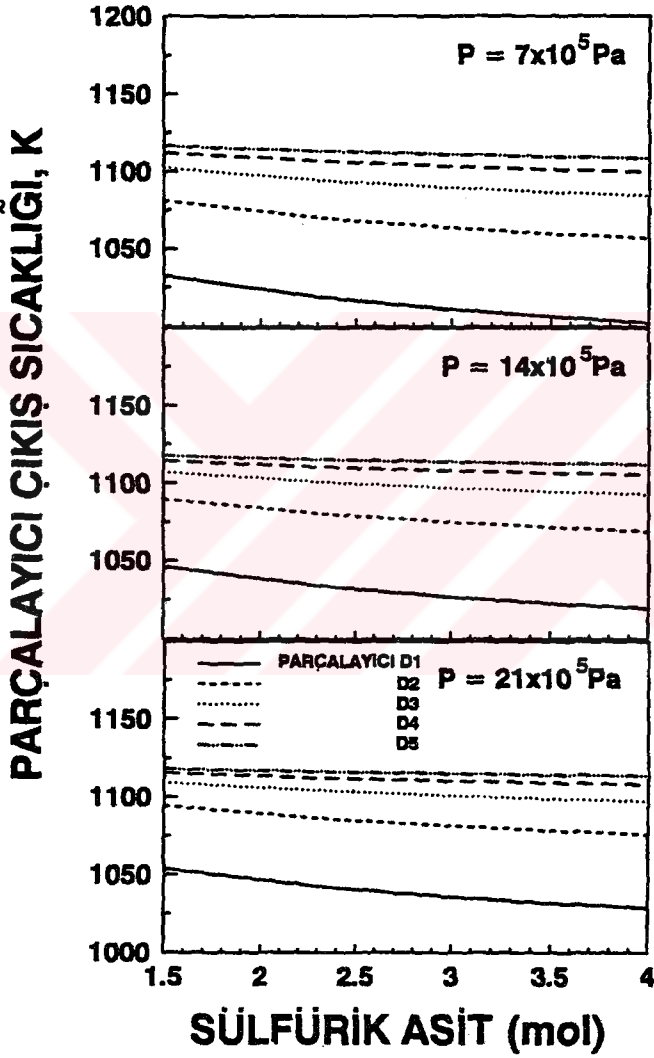
Şekil 11: Değişik toplam basınçlarda fazla oksijen miktarının değişimi ile SO_2 nin kısmi basıncının değişimi.

5 mole eşit veya büyük olmasını gerektirmektedir. Kontrol parametresi iii) ise toplam basıncın 7×10^5 Pa a eşit veya büyük olmasının gerektiğini göstermektedir. Bunun sebebi ise ısı geri kazanma cihazı HX1 e 29 nolu akış hattıyla gelen gaz karışımının içindeki su buharının yoğunlaşma ısısının belirlenen minimum ΔT sıcaklık farkı ile geri kazanılması kritik bir parametreyi oluşturmaktadır.

Parametrik çalışmanın değişik sonuçları Şekil 12 den 15 e kadar gösterilmiştir. Fazla oksijen miktarı 5 mol alınarak toplam basınç 7, 14, 21×10^5 Pa için parçalayıcılarda, değişik mol miktarlarındaki (11 nolu akış hattı) sülfürik asitle SO_2



Şekil 12: Parçalayıcının değişik kademelerinde değişik basınçlar için H_2SO_4 ün mol miktarının değişimi ile SO_2 üretiminin değişimi.



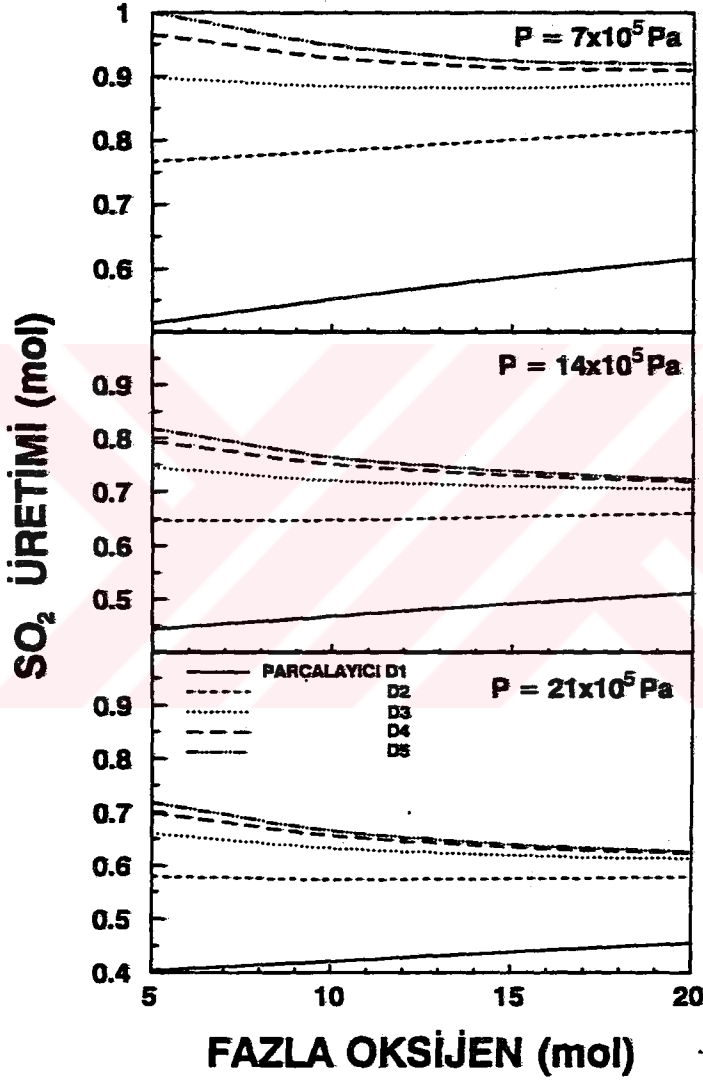
Şekil 13: Parçalayıcının değişik kademelerinde değişik basınçlar için H_2SO_4 ün mol miktarının değişimi ile parçalayıcı çıkış sıcaklıklarının değişimi.

üretimi ve parçalayıcı çıkış sıcaklıkları değişimleri Şekil 12 ve Şekil 13 de gösterilmiştir. Şekil 12 den görüleceği gibi 1 mol SO_2 üretimi için en düşük H_2SO_4 mol miktarı beşinci kademe sonunda $2.3800 \text{ mol } 7 \times 10^5 \text{ Pa}$ da elde edilmektedir ve bu miktardaki sülfürik asit 11 nolu akış hattında olmalıdır. Yine bu şekilden görüleceği gibi yüksek toplam basınçlara gidildikçe daha fazla sülfürik asit gerektirmektedir.

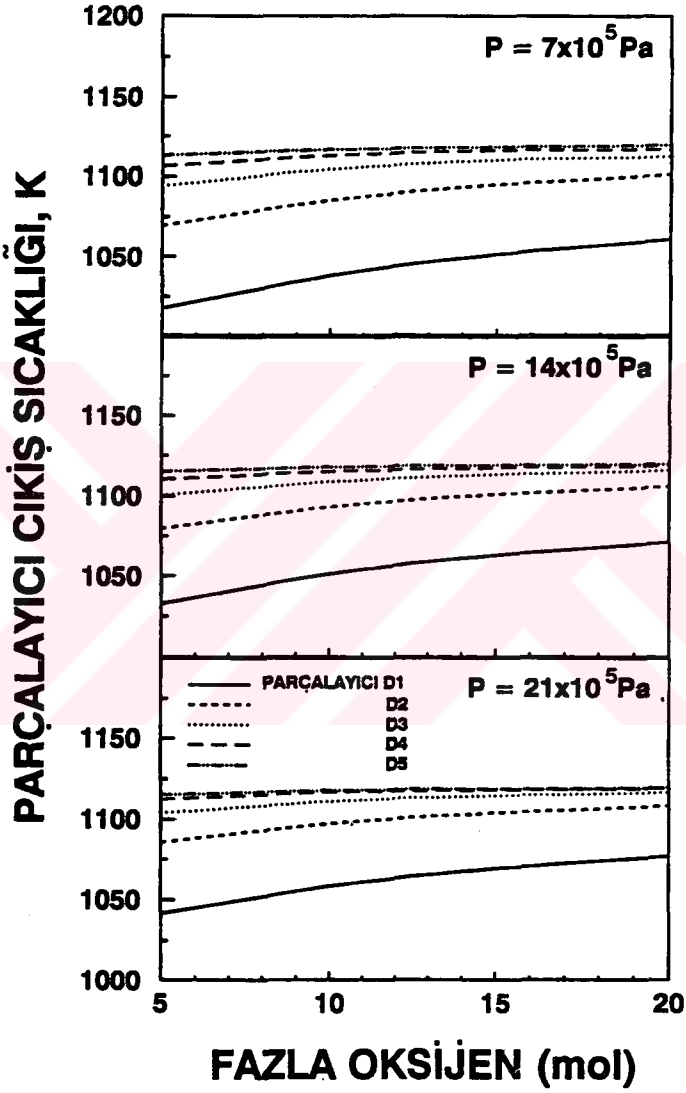
Şekil 13 den de görüleceği gibi sülfürik asitin mol miktarının artması ile parçalayıcı çıkış sıcaklıklarının azaldığı ve bu azalmanın düşük basınçlarda daha da yüksek olduğu görülmektedir.

Parametrik çalışmanın ilk kademesinde saptanan H_2SO_4 miktarı sabit alınarak diğer bir parametrik çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada değişik oksijen miktarları ve basınçlarda SO_2 üretimi ve parçalayıcıdan çıkan gazların sıcaklıklarının değişimi gözlenmiş ve bu sonuçlar Şekil 14 ve Şekil 15 de verilmiştir. Şekil 14 den görüleceği gibi bir mol SO_2 üretimi yalnız $7 \times 10^5 \text{ Pa}$ toplam basıncında ve 5 mol oksijenle beşinci kademe sonunda gerçekleşebilmektedir. Bu parametrik çalışma sonunda da çevrimin maksimum basıncının $7 \times 10^5 \text{ Pa}$ ve çevrimde dolaştırılacak fazla oksijen miktarının da 5 mol olacağına karar verilmiştir. Ayrıca Şekil 14 den beş kademeli parçalayıcı modelinde SO_2 nin üretimi artan oksijen miktarıyla azaldığı ve bu azalmanın yüksek basınçlarda daha fazla olduğu görülmektedir. Şekil 15 den de görüleceği gibi parçalayıcının çıkış sıcaklığı oksijenin mol miktarının artması ile artmaktadır fakat değişik basınçlarda pek fazla değişmemektedir.

Yapılan parametrik çalışmalar sonucu seçilen değerler (sülfürik asit, oksijen, çevrimin maksimum basıncı) çevrimin diğer kısımlarında da problem yaratmadığı için seçilen bu değerlerin bu çevrim için uygun olduğu saptanmıştır ve çevrimin detaylı analizinin yapılmasına geçilmiştir.



Şekil 14: Değişik basınçlarda ve parçalayıcı basamaklarında fazla oksijen miktarı ile SO_2 üretiminin değişimi.



Şekil 15: Değişik basınçlarda fazla oksijenle parçalayıcıların değişik kademelerindeki çıkış sıcaklığının değişimi.

Bu çevrimin ana parametrelerini aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.

- Çevrimin maksimum sıcaklığı 1120 K
- Çevrimin maksimum basıncı 7×10^5 Pa.
- Çevrimin minimum basıncı 6×10^3 Pa.
- SO_2 nin suda absorpsiyonu için ayrıştırma bölümünde gaz karışımı içindeki kısmi basıncı minimum 10^5 Pa.
- Fazla oksijen miktarı 5 mol.
- Buharlaştırıcıya gönderilen sıvı sülfürik asit 2.3800 mol.

Genel akış şeması Şekil 10 da verilen çevrim değişik alt kısımlardan oluşmuştur. Bu kısımları dört bölüme ayırmak mümkündür: 1) sülfürik asitin konsantrasyonunun artırıldığı bölüm, 2) sülfürik asitin buharlaştırıldığı ve kısmen SO_3 ün üretildiği bölüm, 3) SO_3 ün parçalandığı bölüm ve 4) SO_2-O_2 nin ayrıştırıldığı bölüm. Bu çevrimde kullanılan ısı değiştirgeçlerinin çevreye ısı kayıpları ihmal edilmiştir.

Sülfürik asit buharlaştırma ve SO_3 üretme bölümü ile SO_3 parçalama bölümü ve asit konsantrasyonunu artırma bölümündeki bazı cihazların kullanma basıncı 7×10^5 Pa dır. Kükürt dioksit ve oksijenin ayrıştırıldığı bölümün kullanma basıncı ise 6×10^3 Pa dan 7×10^5 Pa a kadar değişmektedir. Ayrıca ana çevrimin minimum basıncı 8×10^3 Pa dır. Çevrimde üretilen SO_2 nin çevrimi terk etme basıncı ve sıcaklığı, çevrimden Bölüm I e gönderilen suyun basıncı ve sıcaklığı Bölüm I de istenen şartlara göre önceden seçilmiştir.

Çevrime ait akış hatlarının kütle bileşenleri, fazları, basınç ve sıcaklık değerleri ana çevrim, SO_3 parçalama alt çevrimi ve $SO_2 - O_2$ ayrıştırma alt çevrimi için Tablo 7 den 9 a kadar, şekilleri ise Şekil 10, 16, 17 de verilmiştir. Yukarıda bahsedilen çevrimin alt bölümleri görevleri ve özellikleri bundan sonraki kısımlarda detaylı biçimde açıklanacaktır.

Tablo 7: Çevrim II de 1 mol SO_2 üretimi için kütle balansı ve akış kompozisyonları.

Akış	O_2	SO_2	SO_3	H_2O	H_2SO_4	Faz	T(K)	P($10^5 Pa$)
1		0.0040		4.3437	1.0576	s	393.0	1.80
2		0.0040		4.3437	1.0576	g/s	347.2	0.08
3		0.0035		0.3751		g	347.2	0.08
5		0.0005		3.9686	1.0576	s	347.2	0.08
6		0.0005		3.9686	1.0576	g/s	390.0	0.08
7		0.0005		2.1483		g	390.0	0.08
8				1.8203	1.0576	s	390.0	0.08
9				1.8203	1.0576	s	390.0	7.00
10	5.4999	0.9998		2.8201	0.0576	g	462.2	7.00
11				0.5000	2.3800	s	605.0	7.00
13			0.2109	0.7109	2.1691	g/s	664.0	7.00
14	5.0000		0.4903	0.9903	1.8897	g	620.1	7.00
26	5.4999	0.9998	1.0418	2.5416	0.3384	g	741.9	7.00
27	5.4999	0.9998	0.2384	1.7382	1.1418	g	626.7	7.00
28	5.4999	0.9998	0.1361	1.6359	1.2441	g	605.0	7.00
29	5.4999	0.9998		2.8201	0.0567	g	450.0	7.00
30	5.4999	0.9998		2.8201	0.0567	g/s	364.4	7.00
31		0.0116		2.0570	0.0567	s	364.4	7.00
32	5.4999	0.9998		0.7631		g	364.4	7.00
33	5.4999	0.9882		0.7631		g/s	360.4	7.00
34				0.1205		s	360.4	7.00
35	5.4999	0.9882		0.6426		g	360.4	7.00
36	5.4999	0.9882		0.6426		g/s	303.0	7.00
37	5.4999					g	303.0	7.00
38	5.4999					g	340.0	7.00
39	5.4999					g	428.5	7.00
40	5.4999					g	1120.0	7.00
41	5.0000					g	1120.0	7.00
42	0.4999					g	1120.0	7.00
43	0.4999					g	795.8	1.00
44	0.4999					g	402.2	1.00
45	0.4999					g	356.0	1.00
46		0.0040		2.5234		g	383.5	0.08
47		0.0040		2.5234		g	335.0	0.08
48		0.0040		2.5234		s	314.7	0.08
49		0.0040		2.5234		s	353.3	5.70
50		0.0040		2.5234		s	355.9	5.70
51		0.0116		2.1775	0.0576	s	364.2	7.00
52		0.0116		2.1775	0.0576	s	364.2	5.70
53				0.3766		s	303.0	5.70
54		0.0116		2.5541	0.0576	s	355.2	5.70
55		0.0156		5.0775	0.0576	s	354.7	5.70
56		0.9882		0.2660		g	370.0	2.00

5.1.1 Sülfürik Asitin Konsantrasyonunun Arttırılması Bölümü

Bölüm I den % 57 (H_2SO_4 ağırlık) konsantrasyonunda gelen sülfürik asit EV1, S1, HX1 ve S2 cihazlarından geçirilerek karışımın içindeki bir kısım su buharlaştırılarak ayrıştırılıp daha yüksek konsantrasyonda SO_3 absorbsiyon kulesine (T1) gönderilmektedir. Bölüm I den gelen 1 nolu akış hattının basıncı ve sıcaklığı adyabatik genişleme valfinin (EV1) yardımı ile 1.8×10^5 Pa dan 8×10^3 Pa a ve sıcaklığı 393 K den 347.2 K e düşürülmekte, S1 cihazından sonra asit konsantrasyonu % 59.2 olarak elde edilmekte ve sıvı karışım P1 pompası yardımı ile HX1 cihazına gönderilmektedir. HX1 cihazında buharlaştırılan su ile S2 cihazını terk eden sülfürik asitin konsantrasyonu % 76 ve sıcaklığı ise 390.0 K dir. Bu bölümün son basamağına gönderilen sıvı karışımın basıncı 8×10^3 Pa dan 7×10^5 Pa a P2 pompası yardımı ile yükseltilmektedir.

Bu bölümün son cihazını oluşturan SO_3 absorbsiyon kulesine gelen 9 nolu akış hattı zıt akışlı olarak sülfürik asit buharlaştırma bölümünden gelen 28 nolu akış hattı ile doğrudan temas ettirilerek SO_3 ün tamamı absorbe edilmekte ve sülfürik asitin de tamamına yakın bir kısmı yoğunlaştırılmaktadır. Absorbsiyon kulesinin alt kısmından % 94.32 konsantrasyonunda ve 605.0 K de elde edilen sülfürik asit P3 pompası yardımı ile asit buharlaştırma bölümüne gönderilmektedir.

Ayrıca S1 ve S2 ayrıştırıcıları yardımı ile ayrıştırılan su buharı HX12 ısı değiştirgecinden geçirilip C1 yoğunlaştırucusunda yoğunlaştırılmaktadır. Yoğuşmuş olan suyun sıcaklığı, yine bu ısı değiştirgecin iç kısmından dolaştırılarak yükseltilip daha sonra Bölüm I e gönderilecek hatlarla birleştirilmiştir.

5.1.2 Sülfürik Asitin Buharlaştırılması ve Kısmen SO_3 Üretimi Bölümü

Asit konsantrasyonunu arttırma kısmından bu kısma gönderilen yüksek konsantrasyondaki sülfürik asit ve su karışımı, önce HX2 ısı değiştirgecinde, HX3 ısı değiştirgecini terk eden 26 nolu akış hattının taşıdığı enerji kullanılarak sıcaklığı 664 K kadar arttırılmakta, bu ısı değiştirgecinde suyun tamamı buharlaştırılmakta ve kısmen de SO_3 üretimi gerçekleştirilmektedir. HX2 den gelen sıvı ve gaz karışımı,

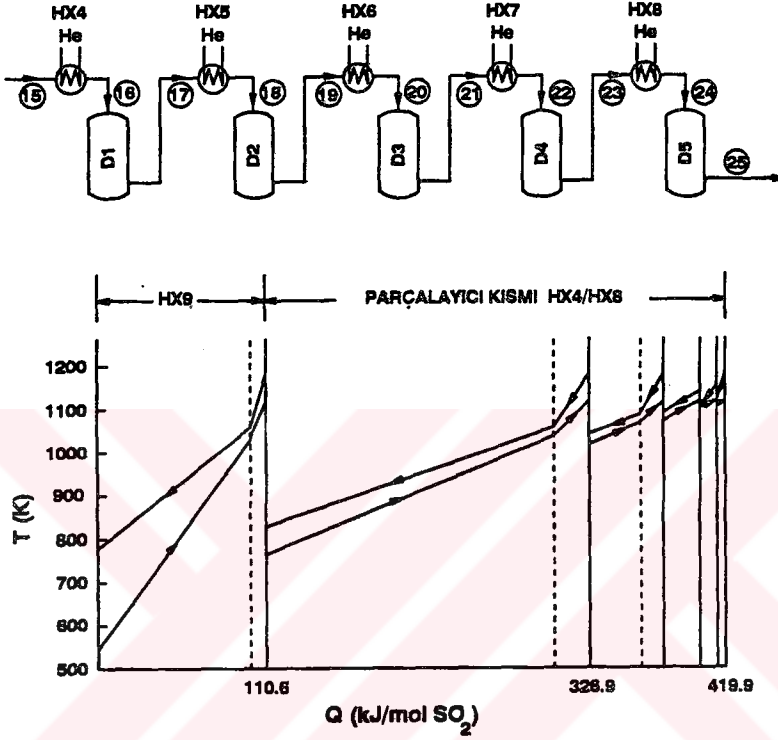
HX9 ısı değiştirgecinde nükleer enerji kullanılarak sıcaklığı 1120 K e yükseltilen 5 mol oksijen ile buharlaştırıcı (B) cihazında doğrudan doğruya temas ettirilerek sülfürik asitin tamamı buharlaştırılıp ve kısmen de SO_3 üretimi gerçekleştirilmiştir. Buharlaştırıcıyı (B) terk eden gazların sıcaklığı 620.1 K dir. Bu gaz karışımının ısıtılmasına ve karışımdan SO_3 üretme işlemine HX3 cihazında da devam edilmiştir. HX3 cihazında enerji olarak SO_3 parçalayıcısından gelen sıcak gazların enerjisi kullanılmıştır. Sonuç olarak bu kısımdan 15 nolu akış hattı ile 763.0 K de ve 1.9616 mol SO_3 içeren gaz karışımı SO_3 parçalama bölümüne gönderilmektedir.

5.1.3 SO_3 ün Parçalanması Bölümü

Bu bölümün detaylı şekli ve kütle akışı, Şekil 16 ve Tablo 8 de verilmiştir. Asit buharlaştırma bölümünden gelen gaz karışımı birbirine seri olarak bağlanmış beş grup ısı değiştirgeci ve adyabatik parçalayıcıdan geçirilerek SO_3 ün parçalanması işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu bölümdeki tüm ısı değiştirgeçlerinin (HX4/8) enerjisi helyum taşıyıcı olarak kullanılan nükleer enerjiden sağlanmıştır. Isı değiştirgeçlerinde SO_3 ün parçalanması işlemi yoktur, sadece adyabatik parçalayıcılar için gerekli enerjiyi gaz karışımına yüklerler ve HX4 cihazı hariç diğerleri çok az miktarda SO_3 üretimini gerçekleştirirler. Tüm ısı değiştirgeçlerinin gaz karışımını parçalayıcılara gönderme sıcaklıkları 1120 K dir. Isı değiştirgeçlerinden parçalayıcıya gelen gazlardan SO_3 katalizör yardımı ile parçalanmaktadır. Bu parçalama işleminin parçalayıcılara göre dağılımı ve ortalama parçalanma sıcaklıkları şöyle gerçekleştirilmektedir: birinci parçalayıcıda % 51.4 i 1069 K, ikincide % 25.3 ü 1094.7 K, üçüncüde % 13.1 i 1107 K, dördüncüde % 6.7 si 1113.25 K ve beşincide ise % 3.5 i 1116.5 K.

Bu bölümde üretilen bir mol SO_2 ve yarım mol O_2 yi içeren 25 nolu akış hattı HX3 ısı değiştirgecinde 741.9 K e, HX2 ve HX13 cihazlarında da absorpsiyon kulesine (T1) girmeden önce 605 K e kadar soğutulmaktadır.

Akış hattı 28 ile gelen SO_3 ün tamamı absorpsiyon kulesinde absorbe edilir ve diğer gazlarla birlikte SO_2 ürünü 10 nolu akış hattı olarak T1 cihazını terk eder. SO_2 yi içeren bu akış hattı, içerdiği su buharının yoğunlaştırılması için HX14 ve HX1 cihazlarında 364.4 K e kadar soğutulur. Bu soğutma işlemine HX11 ısı değiştirgecinde



Şekil 16: Parçalayıcı reaktörlerin D1/D5, ısı değiştirgeçleri HX4/HX8 ve HX9 un helyumla ısıtılan parçasının detayları.

Tablo 8: Çevrim II nin SO₃ parçalama bölümünde 1 mol SO₂ üretimi için kütle balansı ve akış kompozisyonları.

Akış	O ₂	SO ₂	SO ₃	H ₂ O	H ₂ SO ₄	Faz	T(K)	P(10 ⁵ Pa)
15	5.0000		1.9616	2.4616	0.4184	g	763.0	7.00
16	5.0000		2.3732	2.8732	0.0068	g	1120.0	7.00
17	5.2571	0.5141	1.8518	2.8659	0.0141	g	1017.9	7.00
18	5.2571	0.5141	1.8607	2.8748	0.0052	g	1120.0	7.00
19	5.3836	0.7671	1.6057	2.8729	0.0071	g	1069.4	7.00
20	5.3836	0.7671	1.6083	2.8755	0.0045	g	1120.0	7.00
21	5.4489	0.8978	1.4770	2.8748	0.0052	g	1094.0	7.00
22	5.4489	0.8978	1.4781	2.8759	0.0041	g	1120.0	7.00
23	5.4825	0.9649	1.4107	2.8756	0.0044	g	1106.5	7.00
24	5.4825	0.9649	1.4112	2.8761	0.0039	g	1120.0	7.00
25	5.4999	0.9998	1.3762	2.8760	0.0040	g	1113.0	7.00

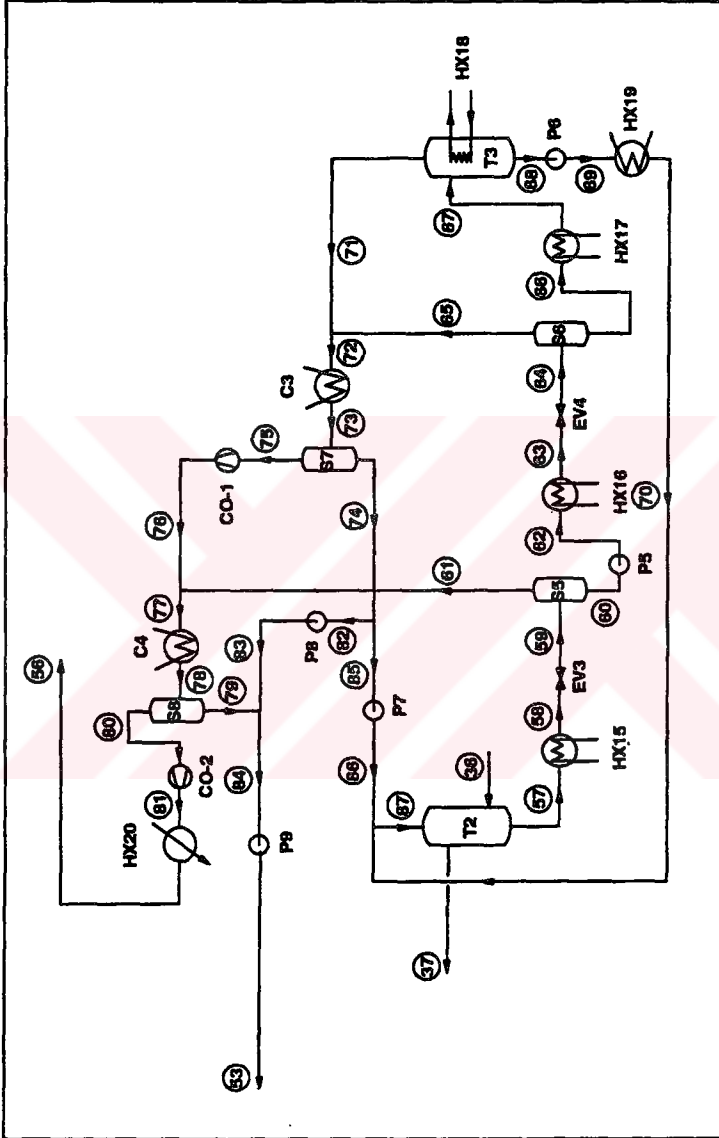
ve C2 yoğuşturucusunda da devam edilip, yoğuşan suyun büyük bir bölümü S3 ve S4 faz ayrıştırıcıları yardımı ile ayrıştırılıp Bölüm I e giden akış hattına gönderilir. Sonuç olarak SO_2 , O_2 , H_2O (gaz + sıvı) 303 K de kükürt dioksit ve oksijen ayrıştırma kısmına gönderilir.

5.1.4 SO_2 - O_2 Ayrıştırma Bölümü

Bu bölümün de detaylı şekli ve kütle akışı, Şekil 17 ve Tablo 9 da verilmiştir. 36 nolu akış hattı ile bu bölüme gelen SO_2 , O_2 , H_2O karışımı SO_2 absorpsiyon kulesi T2 de 303 K ve 7×10^5 Pa da su ile doğrudan doğruya temas ettirilerek (karşıt akışlı olarak), kükürt dioksitin tamamen su tarafından absorpsiyonu sağlanmakta ve 5.5 mol oksijen olarak kalan gaz ana çevrime 37 nolu akış hattı ile gönderilmektedir.

Oksijenin sıcaklığı sırası ile HX11, HX10 ısı değiştirgeçlerinde 428 K e kadar arttırılmakta ve son olarak ta HX9 ısı değiştirgeci ile 1120 K e yükseltilmektedir. 40 nolu akış hattında yüksek sıcaklıktaki oksijen iki hatta ayrıştırılmakta, 5 mol O_2 buharlaştırıcıya (B) asit buharlaştırmak için 0.5 mol oksijen de türbine güç üretimi için gönderilmektedir. 0.5 mol oksijenin basıncı türbinde 7×10^5 Pa dan 10^5 Pa a kadar genişletilmekte ve ısı geri kazanma cihazı HX10 dan dolaştırılarak 356 K de ürün olarak çevrimi terk etmektedir.

SO_2 absorpsiyon kulesinin alt kısmından 37 nolu akış hattı ile gelen SO_2 ve su karışımı HX15 ısı değiştirgeci ile 305.8 K e kadar ısıtılmaktadır. 38 nolu akış hattının içerdiği SO_2 nin ayrıştırılması için bu hattın basıncı EV3 adyabatik valfinin yardımı ile 2×10^4 Pa a düşürülmekte ve S5 ayrıştırıcısı yardımı ile SO_2 nin % 83.2 si ayrıştırılmaktadır. Kalan sıvı hattın basıncı 5×10^5 Pa a ve sıcaklığı ise HX16 ısı değiştirgeci yardımı ile 307.7 K e kadar yükseltilmiştir. İkinci kükürt dioksit ayrıştırma kademesinde ise karışımın basıncı EV4 adyabatik genişleme valfinde 6×10^3 Pa a düşürülmüş ve S6 ayrıştırıcısı yardımı ile toplam SO_2 nin % 15.13 ü ayrıştırılmıştır. Az miktarda SO_2 içeren 66 nolu akış hattının sıcaklığı HX17 cihazı yardımı ile 309.2 K e arttırılmakta ve son ayrıştırma kademesi olan ayrıştırma kulesine (T3) gönderilmektedir. Bu kulede suyun içinde kalan SO_2 tamamen ayrıştırılmaktadır. T3 ayrıştırma kulesinin alt kısmından alınan suyun basıncı P6 pompası



Şekil 17: Çevrim II nin $SO_2 - O_2$ ayırıştırma kısmının akış şeması.

Tablo 9: Çevrim II nin SO_2 - O_2 ayrıştırma kısmında 1 mol SO_2 üretimi için kütle balansı ve akış kompozisyonları.

Akış	O_2	SO_2	SO_3	H_2O	H_2SO_4	Faz	T(K)	$P(10^5 Pa)$
57		0.9882		43.5380		s	303.5	7.00
58		0.9882		43.5380		s	305.8	7.00
59		0.9882		43.5380		g/s	303.0	0.20
60		0.1660		43.3194		s	303.0	0.20
61		0.8222		0.2186		g	303.0	0.20
62		0.1660		43.3194		s	303.0	5.00
63		0.1660		43.3194		s	307.7	5.00
64		0.1660		43.3194		g/s	303.0	0.06
65		0.1495		0.3510		g	303.0	0.06
66		0.0165		42.9684		s	303.0	0.06
67		0.0165		42.9684		s	309.2	0.06
68				42.1957		s	309.2	0.06
69				42.1957		s	309.2	7.00
70				42.1957		s	303.0	7.00
71		0.0165		0.7727		g	309.2	0.06
72		0.1660		1.1237		g	306.6	0.06
73		0.1660		1.1237		g/s	303.0	0.06
74				0.7238		s	303.0	0.06
75		0.1660		0.3999		g	303.0	0.06
76		0.1660		0.3999		g	416.2	0.20
77		0.9882		0.6185		g	341.0	0.20
78		0.9882		0.6185		g/s	303.0	0.20
79				0.3525		s	303.0	0.20
80		0.9882		0.2660		g	303.0	0.20
81		0.9882		0.2660		g	512.6	2.00
82				0.0241		s	303.0	0.06
83				0.0241		s	303.0	0.20
84				0.3766		s	303.0	0.20
85				0.6997		s	303.0	0.20
86				0.6997		s	303.0	7.00
87				42.8954		s	303.0	7.00

yardımı ile tekrar 7×10^5 Pa a ve sıcaklığı ise HX19 yardımı ile 303 K e soğutulup tekrar çevrime başlaması için T2 cihazına gönderilmektedir.

SO_2 nin ayrıştırılması işleminde S5, S6 ve T3 cihazlarında bir miktar da su buharlaştırılmak zorunda kalmıştır. S3 ve T3 cihazlarından buharlaşan su C3 yoğuşturucusunda yoğuşturulmuş ve S7 cihazı ile ayrıştırılıp büyük bir kısmının basıncı P7 pompası yardımı ile basıncı 7×10^5 Pa a yükseltip absorpsiyon kulesine (T2) geri gönderilmektedir. Kalanı ise Bölüm I e gönderilmek üzere basıncı

S8 ayrıştırıcısından gelen suyun basıncına (2×10^4 Pa a) P8 pompası yardımı ile yükseltilmiştir.

S7 ayrıştırıcısının üst kısmından alınan düşük basınçtaki SO_2 ve H_2O karışımının basıncı ilk kademedeki ayrıştırma basıncı olan 2×10^4 Pa a Co-1 kompresörü yardımı ile yükseltilip ilk kademedен gelen 61 nolu akış hattı ile birleştirilmektedir. Oluşan bu yeni gaz karışımındaki H_2O nun yoğunlaştırılması için karışım C4 yoğunlaştırıcısında 303 K e kadar soğutulmakta ve faz ayrıştırma işlemi S8 ayrıştırıcısında tamamlanmaktadır. 80 nolu akış hattı gaz karışımı olarak Bölüm I e gönderilecek karışımı içermektedir. Bu karışımın basıncı Bölüm I in basıncı olan 2×10^5 Pa a Co-2 kompresörü yardımı ile yükseltilip sıcaklığı da HX20 ısı değıştircisi yardımı ile 370 K düşürölüp Bölüm I e gönderilmektedir.

Sıvı faz olarak bu kısımdan Bölüm I e gönderilecek su 84 nolu akış hattında toplanıp P9 pompası yardımı ile basıncı 5.7×10^5 Pa a yükseltilir ve Bölüm I e gönderilmek üzere ana çevrime gönderilir.

5.2 SÜLFÜRİK ASİT PARÇALAMA ÇEVİRİMİ II NİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu bölümde Çevrim II nin termodinamik ve mühendislik bakımından değerdendirilmesi yapılacak ve GA mühendislik çevriminin Bölüm II si için önerilen çevrimlerin sonuçları ile karşılaştırılacaktır. Değerdendirmeye başlamadan önce bu çevrimin önceki çevrimlerden değışik bir bölümü vardır ve bu bölüm SO_2-O_2 ayrıştırma bölümüdür. Diğer çevrimlerden oksijen ve kükürt dioksit karışımı ürün olarak elde edilip, bu ayrıştırma işlemi GA mühendislik çevriminin Bölüm I in de gerçekleştirilmektedir.

5.2.1 Termodinamik Bakımdan Değerdendirme

Çevrim II nin cihazlarının mekanik enerji, ısı enerjisi gereksinimleri ve ekserji kayıpları Tablo 10 da verilmiştir.

Tablo 10: Çevrim II de 1 mol SO_2 üretimi için cihazların mekanik, ısı enerjisi gereksinimleri, ekserji kayıpları ve yatırım maliyetleri (1990\$).

Cihaz	Açıklamalar	W(kJ)	Q(kJ)	E(kJ)	C(M\$)
T1	Absorbsiyon Kulesi	0.000	129.133	8.972	10.019
T2	Absorbsiyon Kulesi	0.000	0.0	3.100	2.437
T3	Absorbsiyon Kulesi	0.000	33.7	P*.HX18	2.716
B	Buharlaştırıcı	0.000	88.833	21.126	0.797
D1	SO_3 Parçalayıcı	0.000	0.0	2.270	
D2	SO_3 Parçalayıcı	0.000	0.0	0.364	
D3	SO_3 Parçalayıcı	0.000	0.0	0.136	3.112
D4	SO_3 Parçalayıcı	0.000	0.0	0.031	
D5	SO_3 Parçalayıcı	0.000	0.0	0.009	
EXP	Türbin	-5.979	0.0	0.530	0.672
CO-1	Kompresör	2.328	0.0	0.302	1.759
CO-2	Kompresör	10.965	0.0	1.208	3.787
HX1	Isı Değiştirgeci	0.000	119.882	10.550	10.435
HX2	Isı Değiştirgeci	0.000	131.754	3.969	10.582
HX3	Isı Değiştirgeci	0.000	212.271	18.993	7.525
HX4	Isı Değiştirgeci	0.000	216.241	7.188	24.263
HX5	Isı Değiştirgeci	0.000	49.548	0.372	10.707
HX6	Isı Değiştirgeci	0.000	24.429	0.113	7.449
HX7	Isı Değiştirgeci	0.000	12.540	0.089	3.442
HX8	Isı Değiştirgeci	0.000	6.507	0.053	1.310
HX9	Isı Değiştirgeci	0.000	130.577	9.632	11.632
HX10	Isı Değiştirgeci	0.000	14.382	2.422	1.096
HX11	Isı Değiştirgeci	0.000	6.005	0.704	0.647
HX12	Isı Değiştirgeci	0.000	7.387	0.481	3.132
HX13	Isı Değiştirgeci	0.000	19.942	P*.HX9	P*.HX9
HX14	Isı Değiştirgeci	0.000	3.200	P*.HX12	P*.HX12
HX15	Isı Değiştirgeci	0.000	7.670	0.356	0.143
HX16	Isı Değiştirgeci	0.000	15.353	0.470	0.423
HX17	Isı Değiştirgeci	0.000	20.054	2.553	0.143
HX18	Isı Değiştirgeci	0.000	33.666	0.402	3.419
HX19	Isı Değiştirgeci	0.000	19.686	0.291	0.846
HX20	Isı Değiştirgeci	0.000	7.600	P*.HX10	P*.HX10
C1**	Yoğusturucu	0.000	52.752	1.903	1.117
C2**	Yoğusturucu	0.000	19.273	1.214	0.339
C3	Yoğusturucu	0.000	31.878	0.637	1.874
C4	Yoğusturucu	0.000	17.774	0.499	0.301
P1	Pompa	0.000	0.0	0.000	0.017
P2	Pompa	0.074	0.0	0.020	0.017
P3	Pompa	0.000	0.0	0.000	0.276
P4	Pompa	0.034	0.0	0.009	0.045
P5	Pompa	0.506	0.0	0.126	0.250
P6	Pompa	0.703	0.0	0.176	0.328
P7	Pompa	0.012	0.0	0.003	0.029
P8	Pompa	0.000	0.0	0.000	0.014
P9	Pompa	0.006	0.0	0.031	0.023
	Diğerleri (Kıama,Karışım)	0.000	0.0	2.160	0.0
S1/S8	Ayrıştırıcılar	0.000	0.0	0.0	0.0
Toplam		8.649		103.464	127.123

P* = paylaşıyor

**yoğusturucuların çevrim içinde kullanılmayan enerjilerini içeren kısım

Bu tablodan görüleceği gibi çevrimde türbin (EXP) ile 5.979 kJ/mol SO_2 mekanik enerji üretilmektedir. Çevrimde kullanılan kompresörlerin (Co-1, Co-2) mekanik enerji gereksinimleri 13.293 kJ/mol SO_2 ve pompaların (P1-P9) enerji gereksinimleri 1.335 kJ/mol SO_2 dir. Bu durumda çevrime dışarıdan beslenmesi gereken net mekanik enerji 8.649 kJ/mol SO_2 olmaktadır. Eğer nükleer enerji kaynağından mekanik enerji üretimi verimi % 40 alınırsa bu mekanik enerjinin üretimi için 21.623 kJ/mol SO_2 yüksek sıcaklık kaynağından nükleer enerji gerekmektedir. Çevrimde nükleer enerji SO_2 parçalayıcı kısmındaki ısı değiştirgeçlerinde (HX4 - HX8) 309.265 kJ/mol SO_2 , buharlaştırıcıya gönderilen oksijenin ısıtılmasında (HX9) 110.635 kJ/mol SO_2 dir. Bu durumda çevrimde kullanılan doğrudan nükleer enerji 419.900 kJ/mol SO_2 dir. Çevrimde kullanılan mekanik enerji üretimi için gerekli nükleer enerji de dikkate alınırsa çevrimin toplam nükleer enerji gereksinimi 441.523 kJ/mol SO_2 olarak değerlendirilmiştir.

Çevrimin asit konsantrasyonu arttırma bölümünün toplam enerji gereksinimi 248.995 kJ/mol SO_2 olup bu enerjinin tamamı çevrimden geri kazanılan enerji ile karşılanmaktadır. Asit buharlaştırma ve kısmen SO_3 üretimi kısmının toplam enerji gereksinimi ise 432.858 kJ/mol SO_2 olup bunun bir kısmı nükleer enerji kaynağından enerji taşıyıcı oksijenle bu kısma gönderilmektedir. Ayrıca $SO_2 - O_2$ kısmının enerji gereksinimi ise tamamen çevrimin atık ısı ile karşılanmaktadır.

Tablo 11 de birbirleriyle ısı alış veriş yapan cihazlar gösterilmiştir. Tablodan görüleceği gibi C1 ve C2 yoğunlaştırıcılarından çevrim dışına atılan enerji 72.100 kJ/mol SO_2 dir. Diğer taraftan HX19 ısı değiştirgeciyle 19.686 kJ/mol SO_2 , C3 ve C4 yoğunlaştırıcılarıyla da 49.652 kJ/mol SO_2 enerji çevrim dışına atılmaktadır. Böylece çevrimin atık enerjisi 141.438 kJ/mol SO_2 olmaktadır. Bu atık ısının sıcaklığı düşük olduğu için geri kazanılması ekonomik değildir.

Tablo 11: Çevrim II de 1 mol SO_2 üretimi için cihazların birbirleriyle ısı alış veriş.

Isıyı taşıyan akış hattı.					Isıyı alan akış hattı.				
Isı	Sıc., K		Enerji, kJ		Isı	Sıc., K		Enerji, kJ	
değiş.	başlan.	son	kullanı.	kalan	değiş.	başlan.	son	ihtiyaç	kalan ihtiyaç
C1	335	314.7	109.5	101.9	HX15	303	305.8	7.6	0.0
C1	314.7	314.7	101.9	86.5	HX16	303	307.7	15.4	0.0
C1	314.7	314.7	86.5	52.3	HX18	309.2	309.2	33.7	0.0
C2	360.4	342.0	39.4	19.3	HX17	303	309.2	20.1	0.0
HX13	626.6	605.0	19.9	0.0	HX9	428.5	544.6	19.9	0.0
HX14	462.2	450.0	3.2	0.0	HX12	336.9	353.3	3.2	0.0
HX20	512.6	370.0	7.6	0.0	HX10	346	392.2	7.6	0.0
Toplam				72.1					0.0

Çevrimin tümü için enerji ve ekserji dengesi kontrolü yapılmıştır. Enerji dengesi kontrolü şöyledir:

- Akış hatları (45, 55, 56) ve 1 arası entalpi farkı	283.600 kJ/mol SO_2
- çevrimden atılan ısı enerjisi	141.438 kJ/mol SO_2
toplam	425.038 kJ/mol SO_2

çevrime beslenen enerjiler,

- çevrime helyumla beslenen enerji	419.900 kJ/mol SO_2
- çevrime beslenen mekanik enerji	8.649 kJ/mol SO_2
toplam	428.549 kJ/mol SO_2

Çevrime beslenen ve çevrimden ayrılan enerjilerin arasındaki fark 3.511 kJ/mol SO_2 dir. Çevrime (1 nolu akış hattı, helyum ve mekanik enerji ile) beslenen mutlak enerji 1693.512 kJ/mol SO_2 dir (oluşum entalpileri dahil). Bu değerlerle çevrimin enerji analizi yapılırken programın hatası % 0.2 olduğu gözlenmektedir ve Schepers in hatasından daha düşük olup kabul edilebilecek düzeyde bir hatadır.

Çevrim II nin toplam ekserji kaybı 103.464 kJ/mol SO_2 dir ve bu kaybın kısımlara göre dağılımı ise asit buharlaştırma ve kısmen SO_3 üretimi kısmında % 54.80, asit konsantrasyonunun arttırılması kısmında % 25.79, SO_3 parçalama kısmında % 10.27 ve SO_2-O_2 ayrıştırma kısmında ise % 9.14 şeklindedir.

Çevrimin ekserji dengesi kontrolü ise şöyledir:

- Çevrimin ekserji kaybı	103.464 kJ/mol SO_2
- çevrime beslenen mekanik ekserji	8.649 kJ/mol SO_2
- çevrime helyumla beslenen net ekserji	294.162 kJ/mol SO_2
- çevrime beslenen toplam ekserji	302.811 kJ/mol SO_2

çevrime beslenen toplam ekserji ile ekserji kaybı arasındaki fark 199.347 kJ/mol SO_2 olmaktadır ve bu değer çevrimin ürünlerinin ekserjetik sayısı olarak değerlendirilmiştir. Diğer taraftan:

- akış hatları (45, 55, 56) ve 1 arası ekserji farkı	193.909 kJ/mol SO_2
- çevrimi terk eden atık ısının ekserjisi	1.942 kJ/mol SO_2
- toplam	195.851 kJ/mol SO_2

Elde edilen bu toplam değerle ekserjetik sayısı karşılaştırıldığında aradaki farkın 3.496 kJ/mol SO_2 olduğu görülür. Bu değer çevrime 1 nolu akış hattıyla, helyumla ve mekanik enerjiyle gönderilen ekserjilerin toplamı olan 1290.51 kJ/mol SO_2 ile karşılaştırılırsa % 0.27 olarak ekserji dengesi hatası bulunur. Bu değer de Schepers in ekserji dengesi hatasından daha küçüktür.

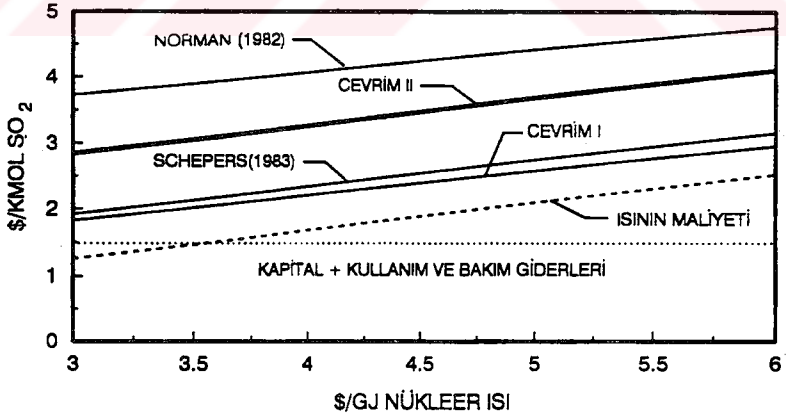
Çevrimin enerji ve ekserji verimleri (15) ve (25) nolu eşitliklerin yardımıyla hesaplanmıştır. (15) nolu eşitlikteki paydadaki değer sistemi terk eden 45, 55, 56 nolu akış hatları ve sisteme gelen 1 nolu akış hattı arasındaki enerji farkı olarak 283.600 kJ/mol SO_2 dir. Çevrime beslenen net enerji ise 441.523 kJ/mol SO_2 olup bu değerlerle çevrimin enerji verimi % 64.23 olarak elde edilmiştir. (25) nolu eşitlikteki paydadaki değer de aynı şekilde çevrimi terk eden ve çevrime gelen akış hatları arasındaki ekserji farkı olarak 193.909 kJ/mol SO_2 dir. Sisteme beslenen net ekserji ise 302.811 kJ/mol SO_2 olup bu değerlerle çevrimin ekserji verimi % 64.04 olarak elde edilmiştir.

Bu çevrimin ekserji kayıpları, ekserji ve yatırım maliyetlerini minimum yapan teknikler kullanılarak daha da azaltılabilir.

5.2.2 Mühendislik Bakımından Değerlendirme

Tablo 10 da cihazların yatırım maliyetleri ayrı ayrı verilmiş olup çevrimin toplam yatırım maliyeti 127.123 \$ (1990) olarak hesaplanmıştır. Bu toplam yatırım maliyetinin kısımlara dağılımı şöyledir: SO_3 parçalama bölümü % 39.54, asit buharlaştırma ve kısmen SO_3 üretme bölümü % 25.4, asit konsantrasyonunu arttırma bölümü % 24.31 ve SO_2-O_2 ayrıştırma bölümü % 10.75.

Çevrim I deki gibi Çevrim II için de çevrimin toplam yatırım maliyeti kullanılarak değişik nükleer ısının maliyetleri için kükürt dioksitin üretim maliyeti hesaplanmıştır ve sonuçlar Şekil 18 de diğer çevrimlerin sonuçlarıyla birlikte gösterilmiştir. Bu hesaplamalarda da yatırım parasının yükleme oranı (capital charge rate) için cihazların yatırım maliyeti, cihazların değer kaybetmeleri, vergiler, sigorta vs. esas alınmıştır. Tipik nükleer ısı maliyeti 4 \$/GJ için SO_2 nin üretim maliyeti 3.283 \$(1990)/kmol SO_2 olarak elde edilmiştir.



Şekil 18: Yıllık üretim kapasitesi 2.527×10^{10} mol SO_2 için çevrimlerin SO_2 üretimi maliyetlerinin nükleer ısının maliyeti ile değişimi.

Bulunan bu SO_2 nin üretim maliyeti, nükleer ısının 4 \$/GJ maliyeti için diğer çevrimlerden elde edilen maliyetlerle karşılaştırıldığında GA nin sülfürik asit parçalama çevrimine göre % 15.69 düşük, fakat Schepers in çevrimine göre % 40.54 yüksektir.

Ayrıca Çevrim II nin enerji ve ekserji verimleri diğer çevrimlerle karşılaştırıldığında Çevrim II nin enerji verimi GA nin sülfürik asit parçalama çevrimine göre % 1.14 daha yüksek fakat, Schepers in çevrimine göre % 8.50 daha düşüktür. Ekserji verimi ise GA nin sülfürik asit parçalama çevriminden % 6.65 ve Schepers in çevriminden % 8.51 daha düşüktür.

Çevrim II nin verimlerinin düşüklüğü ve yatırımının büyük olmasının sebeplerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

1) Çevrim II de 5 mol fazla oksijen enerji taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Bu fazla oksijen için ilave enerji harcanması ve ekserji kayıpları olmaktadır ve cihazların boyutları büyümektedir.

2) Çevrimde kompresörler kullanılmıştır ve bunlar için ilave yatırım mekanik enerji ve ekserji kaybı gerekmektedir.

3) $SO_2 - O_2$ ayrıştırma alt bölümü bu çevrime dahil edilmiştir ve bu ilave yatırım ve ekserji kaybı gerektirmektedir.

Diğer taraftan Schepers in çevrimi, çevrim içinde mekanik enerji üretimi gerçekleştirmektedir. Bu mekanik enerjiye çevrimde ihtiyaç olmamasına rağmen verim açısından Schepers in çevrimini daha iyi duruma getirmektedir.

Bu çevrimin diğer çevrimlere göre pratik olarak uygulanabilirliği mümkündür çünkü sülfürik asit üretimi için endüstride kullanılan bir çevrimin tersidir. Ayrıca $O_2 - SO_2$ ayrıştırma işleminin çevrimin içinde gerçekleştirilmesi diğer çevrimlere göre bu çevrimi avantajlı yapmaktadır.

5.3 ÇEVİRİM II NİN ANA SONUÇLARI

Çevrim II ile GA mühendislik çevriminin Bölüm II si için daha önce önerilen çevrimlere göre prensip olarak değişik bir çevrim uygulanmıştır. Bu çevrimde 5 mol O_2 enerji taşıyıcı olarak kullanılmış, adyabatik buharlaştırıcı ve SO_3 parçalayıcı modelleri uygulanmış ve ayrıca $SO_2 - O_2$ ayrıştırma işlemi çevrimin içinde tamamlanmıştır. Adyabatik SO_3 parçalayıcı modeli de diğer adyabatik parçalayıcı kullanan çevrimlerinkinden farklıdır ve bu fark yeni çevrimde kademeli parçalayıcı modeli olarak kullanılmasıdır. Sonuç olarak bu tip bir parçalayıcı modelinin GA mühendislik çevrimine uygulanabileceği Çevrim II ile gösterilmiştir.

Çevrim II nin değişkenlerine yapılan parametrik çalışma sonunda karar verilmiştir. Çevrimde doğrudan kullanılan nükleer enerji 419.900 kJ/mol SO_2 dir. Ayrıca çevrimde mekanik enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır ve bu mekanik enerjinin bir bölümü çevrimin içerisinde üretilmektedir. Bu şekilde Çevrim II nin net mekanik enerji gereksinimi 8.649 kJ/mol SO_2 dir. Çevrimin toplam atık enerjisi 141.438 kJ/mol SO_2 olmaktadır ve bu atık ısının sıcaklığı düşük olup geri kazanılması ekonomik değildir.

Çevrim II nin enerji verimi % 64.23 ve ekserji verimi ise % 64.04 olarak elde edilmiştir. Ayrıca bu çevrimin toplam yatırım maliyeti 127.123 \$(1990) dir. Bu çevrimle SO_2 üretimi maliyeti 4 \$/GJ nükleer ısının maliyeti için 3.283 \$(1990)/kmol SO_2 olarak elde edilmiştir.

VI. BÖLÜM

6 TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışma ile GA mühendislik çevriminin Bölüm II si için Çevrim I ve Çevrim II olmak üzere iki yeni çevrim önerilmiştir. Yeni çevrimlerin sonuçları daha önceden Bölüm II için önerilen çevrimlerin aynı şartlarda yapılan değerlendirilmelerinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmanın sonuçlarının özeti Tablo 12 ve 13 de verilmiştir.

Tablo 12: Çevrimlerin enerji, ekserji, hidrojen üretimi verimleri.

	Enerji Verimi	Ekserji Verimi	Hidrojen Ür. En. Ve.
ÇEVİRİM	%	%	%
GA nin Asit Parçalama	63.5	68.6	47.0
Schepers'in Asit Parçalama	70.2	70.0	53.2
Çevrim I	76.0	75.6	55.5
Çevrim II	64.2	64.0	48.5

Tablo 13: Çevrimlerin yatırım maliyeti enerji kullanımı ve SO_2 üretimi maliyetleri.

	Yatırım Mal.	Nük. Isı Kulla.	Mekanik En.	Üretim Mali.
ÇEVİRİM	\$(1990)	10^6 GJ/y	$\$ 10^6$ kWh/y	$\$/\text{kmol } SO_2$
GA nin Asit Parçalama	146.1	8.77	317.29	4.070
Schepers'in Asit Parçalama	58.0	10.40	-63.18	2.336
Çevrim I	54.2	9.43	- 17.70	2.205
Çevrim II	127.2	10.61	60.71	3.283

Tablo 12 de çevrimlerin verimleri karşılaştırılmış olup Çevrim I in en yüksek enerji ve ekserji verimlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu çevrimlerin GA mühendislik çevrimi ile birleştirilmesi sonucu elde edilen hidrojen üretiminin enerji verimleri için de en yüksek değere yine Çevrim I sahiptir (Tablo 12). Tablo 13 den görüleceği gibi Çevrim I en düşük yatırım maliyeti gerektiren bir çevrim olup GA nin sülfürik

asit parçalama çevrimi ise en yüksek yatırım maliyeti gerektirmektedir. Yine en yüksek nükleer enerji kullanımı GA nin çevriminde ve en düşük nükleer enerji kullanımı da Çevrim I de olmaktadır. Tipik nükleer enerjinin maliyeti için tabloda gösterilen çevrimler içinde en düşük maliyette SO_2 üretimini gerçekleştirebilen Çevrim I dir. Fakat bu çevrimin pratik olarak gerçekleştirilmesi, GA nin ve Schepers in sülfürik asit parçalama çevrimlerinde olduğu gibi, bir araştırma konusudur, yani deneysel çalışmaların sonuçları kesin olarak burada varılan sonuçları belirleyebilecektir.

Geliştirilen Çevrim II ile GA mühendislik çevrimine şu anda pratik olarak uygulanabilecek bir çevrim önerilmiştir. Tablo 12 ve 13 den görüleceği gibi Çevrim II nin nükleer enerji kullanımı Çevrim I e göre % 12.51 daha yüksektir ve ayrıca mekanik enerjiye de gereksinimi vardır . Aynı şekilde yatırım maliyeti % 134.68 ve tipik nükleer enerjinin maliyeti için SO_2 nin üretim maliyeti ise % 32.8 oranlarında daha yüksektir. Ayrıca enerji verimi % 15.53, ekserji verimi % 15.34 ve GA mühendislik çevrimi ile birleştirildiğinde hidrojen üretimi verimi % 12.63 oranlarında Çevrim I e göre daha düşüktür. Çevrim II bu karşılaştırma sonucu çevrim I e göre kötü durumdadır fakat avantajı pratik olarak uygulanmasının mümkün olmasıdır çünkü şu anda pratik olarak çalışan sülfürik asit üretme çevriminin prensip olarak tersine çalışan bir çevrimdir.

Ayrıca Çevrim II nin içinde $SO_2 - O_2$ ayrıştırma işlemi de gerçekleştirilmektedir ve bu Çevrim II nin diğer bir avantajıdır. Yukarıda yapılan değerlendirmede Çevrim II nin GA mühendislik çevriminin Bölüm I ile bağlantısı yapılırken Bölüm I e sadece SO_2 gönderildiği ve Bölüm I in çevriminde herhangi bir değişiklik yapılmadığı varsayılmıştır. Eğer bu ayrıştırma işleminin önceden yapıldığı göz önünde bulundurulursa Bölüm I de yenilikler gerektirebilecektir veya $SO_2 - O_2$ ayrıştırma işlemi Çevrim II nin içinde değil de Bölüm I de bir takım yeniliklerle gerçekleştirilebilirse bu durumda Çevrim II nin yatırım maliyeti, ekserji kaybı önemli ölçüde azaltılabilir veya yeni durum için Çevrim II de belirlenecek yeni parametrelere göre çevrimin enerji gereksinimi de azaltılabilir. Bu çalışma bu tezin konusunun dışında olduğu için sonraki araştırma konusu olarak bırakılmıştır.

Sonuç olarak GA mühendislik çevriminin Bölüm II si için Çevrim I in pratik olarak gerçekleştirilebileceği ispat edilinceye kadar Çevrim II verimlerinin düşük olmasına karşın en iyi çevrim olmaktadır.

Çevrim II nin, kendisine benzer prensipte çalışan Cristina, Cristina A, Cristina B çevrimleriyle karşılaştırılmasına çalışılmıştır. Fakat diğer çevrimlerin kullanım parametreleri Çevrim II ye göre değişiktir çünkü değişik bir hidrojen üretimi metodu için önerilmişlerdir. Bir takım farklılıklara rağmen diğer çevrimlerin de asıl amacı bir mol sülfürik asiti bileşenlerine enerji taşıyıcı kullanarak parçalamak oluşturmaktadır ve bu çevrimlerin hepsinde SO_2 ve enerji taşıyıcı gazın ayrıştırma işlemi mevcuttur. Bu noktadan hareketle bu çevrimlerle birlikte Çevrim II nin de toplam yatırım maliyetleri, nükleer enerji kullanımları, net mekanik enerji üretimleri (-) veya gereksinimleri (+) ve tipik nükleer ısının maliyeti için SO_2 üretme maliyetleri Tablo 14 de verilmiştir. Tablo 14 den görüleceği gibi nükleer enerji kullanımı ve SO_2 üretimi maliyetleri bakımından diğer çevrimlere göre daha iyi fakat yatırım bakımından Cristina A ya göre kötü durumdadır.

Tablo 14: Enerji taşıyıcı içeren çevrimlerin yatırım maliyeti enerji kullanımı ve SO_2 üretimi maliyetleri.

ÇEVİRİM	Yatırım mal. \$(1990)	Nük. Isı Kulla. 10^6 GJ/y	Mekanik En. \$ 10^6 kWh/y	Üretim Mali. \$/kmol SO_2
Cristina	222.5	15.35	602.50	6.131
Cristina A	115.8	13.38	99.40	3.614
Cristina B	201.3	22.61	-810.27	4.350
Çevrim II	127.2	10.61	60.71	3.283

Bu karşılaştırma işleminden de sonuç olarak şunu söyleyebiliriz: Diğer çevrimleri maksimum çevrim sıcaklıklarının yüksek olmalarından dolayı GA mühendislik çevrimine uygulamak mümkün değildir. Fakat kademeli SO_3 parçalayıcı modeli Cristina gurubu çevrimlere uygulanarak bu çevrimlerin kullanıldığı hidrojen üretimi verimleri artırılabilir. Bu konu da sonraki çalışmalara araştırma konusu olarak bırakılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Anon, Thermodynamic Hydrogen Manufacture by SI Process, Project Report by Chiyoda Corporation, Japan, 1989.
- [2] M. Arıkol, Ekserji Analazine Giriş, *TÜBİTAK*, Proje No: 06630048403, 1985.
- [3] C.E. Bamberger, Hydrogen Production from Water by Thermochemical Cycles; a 1977 update, Crygenics, pp. 170-183, 1978.
- [4] H. Barnert, On the Potential of the Improvement of the Competitiveness of Coal Refinement Processes by Application of HTR Process Heat, CEC Meeting of the Economics and Market Working Party, December 3, 1985, Brussels.
- [5] A. Bejan, Advanced Engineering Thermodynamics, John Wiley&Sons, New York, 1988.
- [6] B.E. Besenbruch and K.H. McCorkle, Thermochemical Water Splitting with Solar Energy, *G.A. Entreprises Final Report.*, 1981.
- [7] C. Bilgen and E. Bilgen, A Hybrid Thermochemical Hydrogen Producing Process Based on the Cristina-Mark Cycles, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.4, pp. 241-256, 1986.
- [8] A. Broggi, R.K. Joels, G. Mertel, M. Morbello and B Spelta. Cristina - A Process for the Decomposition of Sulphuric Acid, *Hydrogen Progress*, Vol 4, pp. 1929-1937, 1980.
- [9] A. Chauvel, P. Leprince, Y. Barthel, C. Raimbault and J.P. Arlie, Manual of Economic Analysis of Chemical Processes, McGraw Hill Book Company, New York, 1981.
- [10] V. De Brasi and R. Farmer, 1988-1989 Handbook Gas Turbine World, 11, pp. 18-19, A Pequot Publication, 1989.
- [11] G. Eriksson and E. Rosén, Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria. VIII. General Equations for the Calculation of Equilibria in Multi-phase Systems, *Chem. Scr.*, Vol.4, pp. 193-194, 1973.

- [12] | G. Eriksson, Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria. XII. SOLGASMIX, a Computer Program for Calculation of Equilibrium Composition in Multiphase Systems, *Chem. Scr.*, Vol.8, pp. 100-103, 1975.
- [13] | R.A. Gaggioli and P.J. Petit, Use The Second Law First, *Chemtech*, pp. 496-506, 1977.
- [14] | W.R.A. Goossens, M. Klein and L.H. Baetsle, Engineering Impact on the Validity of the Mark - 16 Thermochemical Cycle, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 4, pp. 523-534, 1979.
- [15] | S. Gordon and B.J. McBride, Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition Rocket performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations, NASA, SP-273, London 1970.
- [16] | K.M. Guthrie and W.R. Grace, Data and Techniques for Preliminary Capital Cost Estimating, *Chem. Engineering*, Vol. 76, pp. 114-142, 1969.
- [17] | E. Hala, J. Pick, V. Fried and O. Vilim, vapor-Liquid Equilibrium 2nd English Edition, Pergamon Press, 1967.
- [18] | A. Hammache and E. Bilgen, Solar Hydrogen Production Based on Sulfuric Acid Decomposition Process, *Renewable Energy, An Int. J.*, Vol. 2 4/5, pp. 431-444, 1992.
- [19] | A. Hammache and E. Bilgen, Exergetic and Engineering Analyses of Sulfuric Acid Decomposition Process, *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 15, No. 5, pp. 331-340, 1992.
- [20] | A. Hammache and E. Bilgen, Energy, Exergy and Cost of SO_2 production in thermochemical hydrogen producing cycles, Proc. Second Technical Workshop, International Energy Agency, Jülich F.R. Germany, Ed. B.D. Struck, pp. 29-47, 4-6 Sept. 1991.

- [21] | A. Hammache, İ.T. Öztürk and E. Bilgen, Thermodynamic and Engineering Analyses of H_2SO_4 Decomposition in Thermochemical Hydrogen Producing Cycles, Advances in Power Engineering, CSPE, JSME, ASME, China, 1992.
- [22] | B.O.A. Hedström and E. Tjus, Entalpie - Konzentrationen - Diagramm des Systems Wasser - Schwefelsäure - Schwefeltrioxyd, Che. Ing. Tech. s. 22, 24, 1952.
- [23] | J. Helmig, Beitrag zur Korrelation Von Phasengleichgewichts Daten, Dissertation, RWTH Aachen, 1983.
- [24] | IBM ES 9000, Subroutine DNEQNF, IMSL, MATH/LIBRARY, Fortran Subroutines for Mathematical Applications, Softcover Ed., 1987.
- [25] | JANAF Thermochemical Tables. Natl. stan. ref. data, ser., 2nd ed. Natl. Bur. Stand., 1971.
- [26] | R.K. Joels, Thermodynamic and Engineering Assessment of Hybrid Processes for the Production of Hydrogen with Specific Application to the Mark 13 Process. Technical Report EUR 7010 EN, Commission of the European Communities, Ispra, 1979.
- [27] | T.J. Kotas, The Energy Method of Thermal Plant Analysis, Butterworths, London, 1985.
- [28] | K.F. Knoche, H. Schepers and K. Hesselman. Second Law and Cost Analysis of the Oxygen Generation Step of the General Atomic Sulfur-Iodine Cycle, *Hydrogen Energy Progress V*, Vol. 2, pp. 487-502, 1984.
- [29] | M.J. Moran, Availability Analysis: A Guide to Efficient Energy Use, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs. N.J., 07632, 1982.
- [30] | J.J. More, B.S. Garbow and K.E. Hillstom, User Guide for Minipack - 1, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois. 1980.
- [31] | J.H. Norman, K.J. Mysels, D.R. O'Keefe, S.A. Stowell and D.G. Williamson, Chemical Studies on the GA Sulfur Iodine Water Splitting Cycle. *Proc. 2nd WHEC*, Zurich, Switzerland, pp. 513-544, 1978.

- [32] J.H. Norman, G.E. Besenbruch, L.C. Browne, D.R. O'Keefe and C.L. Allen, Thermochemical Water Splitting Cycle, Bench-Scale Investigations and Process Engineering, General Atomic Company, 1982.
- [33] İ.T. Öztürk, A. Hammache and E. Bilgen, Energy, Exergy and Cost Analyses of H_2SO_4 decomposition Step of Sulfur Iodine Cycle, *Thermodynamics and the design, analysis, and improvement of energy systems*, AES-Vol. 27/HTD-Vol. 228, ASME 1992.
- [34] G.H. Parker and P.W.T. Lu, Laboratory Model and Electrolyzer Development for the Sulfur Cycle Hydrogen Production Process, *Proc. 14th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf.*, Boston, MA, pp. 752-755, 1979.
- [35] R.H. Perry, D.W. Green and J.O. Maloney, *Chemical Engineers' Handbook*, 6th Edition, McGraw Hill Book Company. New York, 1984.
- [36] M.S. Peters and K.D. Timmerhaus, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 3rd edition, McGraw Hill Book Company, New York, 1991.
- [37] E.T. Robert, *Mass-Transfer Operations*, 3rd edition, McGraw Hill Book Company, New York, 1980.
- [38] H. Schepers, Thermodynamische Analyse Von Schwefelsäurezyklen Zur Wasserspaltung, Dissertation, RTWH Aachen, 1983.
- [39] S. Shimizu, K. Onuki and H. Nakajima, Bench Scale Studies of the Iodine Sulfur Process, *Proc. Second Technical Workshop*, International Energy Agency, 4-6 sept. Jülich, F.R. Germany, Ed. B.D. Struck, pp. 49-62, 1991.
- [40] F. Von Zeggeren and S.H. Storey, *The Computation of Chemical Equilibria*, Cambridge University Press, London, 1970.
- [41] R.W. Werner, O.H. Krikorian and S. L. Ribe, conceptual design study FY 1981, Synfuels from Fusion Using the Tandem Mirror Reactor and a Thermochemical Cycle to Produce Hydrogen, Livermore National Laboratory Report UCID-19311, February 9, 1982.

- [42] S. Yalçın, A review of nuclear hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 14, No. 8, pp. 551-561, 1989.



EK-1 (A)

GA'nın Sülfürlük Asit Parçalaması Çevriminin Şekil 3'e Göre Kütle Dengesi
83

Akış No	O ₂	Kütlesel SO ₂	Akış SO ₃	(kmol/s) H ₂ O	H ₂ SO ₄	T (K)	P (bar)
1		0.0040		4.3375	1.0598	383.0	1.8
2		0.0040		4.3375	1.0598	383.0	2.0
3		0.0040		4.3375	1.0598	425.0	2.0
4		0.0040		4.3382	1.0601	425.0	2.0
5		0.0040		4.3382	1.0601	454.0	2.0
6		0.0034		2.8577	1.0601	454.0	2.0
7		0.0034		2.8591	1.0611	454.0	2.0
8		0.0034		2.8591	1.0611	492.0	2.0
9		0.0008		1.6658	1.0603	492.0	2.0
10		0.0008		1.6697	1.0633	492.0	2.0
11		0.0008		1.6697	1.0633	512.0	2.0
12		0.0002		1.2714	1.0621	512.0	2.0
13		0.0002		1.2804	1.0701	512.0	2.0
14		0.0002		1.2804	1.0701	533.0	2.0
15				0.6593	1.0687	533.0	2.0
16		0.0002		1.2821	1.5984	538.3	2.0
17		0.0002		1.2837	1.6245	538.3	2.0
18		0.0002	0.0005	1.2842	1.6240	587.0	2.0
19				0.8880	1.6026	587.0	2.0
20				0.9109	1.6425	587.0	2.0
21			0.0032	0.9141	1.6393	592.0	2.0
22				0.5669	1.5910	592.0	2.0
23			0.0032	0.3281	0.0484	592.0	2.0
24			0.0002	0.3251	0.0514	558.9	2.0
25				0.0249	0.0400	558.9	2.0
26				0.0300	0.0116	558.9	2.0
27		0.0002	0.0005	0.3983	0.0214	587.0	2.0
28		0.0002	0.0007	0.6985	0.0328	583.7	2.0
29		0.0002		0.6978	0.0335	536.0	2.0
30				0.0216	0.0251	536.0	2.0
31		0.0002		0.6782	0.0083	536.0	2.0
32		0.0002		0.3211	0.0033	533.0	2.0
33		0.0004		0.9974	0.0117	518.1	2.0
34		0.0004		0.9974	0.0117	518.1	2.0
35				0.0080	0.0080	518.1	2.0
36		0.0004		0.9883	0.0038	518.1	2.0
37		0.0008		0.3983	0.0012	512.0	2.0
38		0.0010		1.3986	0.0050	518.1	2.0
39		0.0010		1.3986	0.0050	501.7	2.0
40				0.0041	0.0030	501.7	2.0
41		0.0010		1.3824	0.0019	501.7	2.0
42		0.0028		1.2235	0.0008	492.0	2.0
43		0.0036	0.0002	2.6082	0.0025	499.9	2.0
44		0.0036		2.6082	0.0027	492.2	2.0
45				0.0015	0.0010	492.2	2.0
46		0.0036		2.6047	0.0017	492.2	2.0
47		0.0006		1.4504		454.0	2.0
48		0.0042		4.0551	0.0017	485.0	2.0
49		0.0042		4.0551	0.0017	483.5	2.0
50				0.0007	0.0005	483.5	2.0
51		0.0042		4.0543	0.0012	483.5	2.0
52		0.0042		4.0543	0.0012	401.9	2.0
53		0.0042		4.0543	0.0012	385.0	2.0

EK-1 (A) nm devamı.

54		0.0039	3.9778	395.0	2.0		
55		0.0039	3.9778	511.2	5.0		
56		0.0039	3.9778	455.0	5.0		
57		0.0039	3.9778	435.0	5.0		
58		0.0039	3.9778	555.5	12.0		
59		0.0039	3.9778	465.0	12.0		
60		0.0014	1.4288	465.0	12.0		
61		0.0014	1.4288	440.0	12.0		
62		0.0025	2.5512	465.0	12.0		
63		0.0025	2.5512	573.3	28.0		
64		0.0025	2.5512	500.0	28.0		
65		0.0013	1.3821	500.0	28.0		
66		0.0013	1.3821	460.0	28.0		
67		0.0013	1.3821	390.0	28.0		
68		0.0013	1.3821	390.0	5.0		
69		0.0012	1.1891	500.0	28.0		
70		0.0012	1.1891	548.0	37.0		
71		0.0012	1.1891	520.0	37.0		
72		0.0008	0.8014	520.0	37.0		
73		0.0008	0.8014	515.0	37.0		
74		0.0004	0.3877	520.0	37.0		
75		0.0004	0.3877	561.6	50.0		
76		0.0004	0.3877	520.0	50.0		
77		0.0004	0.3877	390.0	50.0		
78		0.0004	0.3877	390.0	5.0		
79		0.0008	0.8014	390.0	37.0		
80		0.0008	0.8014	390.0	5.0		
81		0.0003	0.0785	0.0012	395.0	2.0	
82		0.0003	0.0785	0.0012	395.0	5.0	
83		0.0017	1.5031	0.0012	390.5	5.0	
84		0.0030	2.5852	0.0012	390.4	5.0	
85		0.0038	3.6868	0.0012	390.5	5.0	
86		0.0042	4.0543	0.0012	390.5	5.0	
87			0.5858	1.5910	592.2	8.6	
88		0.2813	0.8472	1.3287	703.0	8.2	
89		1.3314	1.9173	0.2568	900.0	7.2	
90	0.5000	1.0000	0.5891	2.1751	0.0021	1120.0	5.2
91	0.5000	1.0000	0.1137	1.8997	0.4774	635.8	3.2
92	0.5000	1.0000	0.0314	1.8174	0.5588	592.1	2.8
93	0.5000	1.0000	0.0028	1.5888	0.5884	555.2	2.4
94	0.5000	1.0000	0.0008	1.5868	0.5804	535.7	2.0
95		0.0002		0.3029	0.5328	535.7	2.0
96	0.5000	0.9999	0.0008	1.2839	0.0578	535.7	2.0
97	0.5000	0.9998		1.2831	0.0588	468.3	2.0
98	0.5000	0.9998		1.2831	0.0588	390.0	2.0
99		0.0014	1.4288			390.0	12.0
100		0.0014	1.4288			390.0	5.0

EK-1 (B)

Scheper's in Sütlük Asit Parçakama Çevrimin Şekil 4 e Göre Kütle Dengesi [38].

Akış No	C2	Kütle SO2	Akış SO3	(kmole) H2O	H2SO4	T (K)	P (bar)
1		0.0040		4.3437	1.0576	383.0	1.8
2		0.0040		4.3437	1.0576	348.9	0.08
3		0.0018		0.3815		348.9	0.08
4		0.0018		0.3815		350.0	0.08
5		0.0018		0.3815		350.0	5.7
6		0.0024		3.8822	1.0576	348.9	0.08
7		0.0024		3.8822	1.0576	354.0	0.08
8		0.0008		0.5877		354.0	0.08
9		0.0008		0.5877		300.0	0.08
10		0.0008		0.5877		300.0	5.7
11		0.0018		3.3845	1.0576	354.0	0.08
12		0.0018		3.3845	1.0576	354.0	0.7
13		0.0018		3.3845	1.0576	423.0	0.7
14				0.7044		423.0	0.7
15				0.7044		363.1	0.7
16				0.7044		350.0	0.7
17				0.7044		350.0	5.7
18		0.0018		2.8801	1.0576	423.0	0.7
19		0.0018		2.8801	1.0576	423.1	5.7
20		0.0018		2.8801	1.0576	550.0	5.7
21				1.2878	0.0038	550.0	5.7
22				1.2878	0.0038	500.0	5.7
23				0.0087	0.0038	500.0	5.7
24				1.2782	0.0001	500.0	5.7
25				1.2782	0.0001	414.4	5.7
26				1.2782	0.0001	350.0	5.7
27		0.0018		1.4022	1.0537	550.0	5.7
28		0.0018		1.4119	1.0575	548.7	5.7
29		0.0018		1.4119	1.0575	550.2	20.0
30		0.0018		1.4125	1.0588	680.0	20.0
31			0.0008	0.4884	0.0132	680.0	20.0
32				0.4728	0.0010	450.0	20.0
33				0.4728	0.0010	350.0	20.0
34				0.4728	0.0010	350.3	5.7
35				1.7810	0.0011	350.1	5.7
36				2.4534	0.0011	350.1	5.7
37		0.0018		0.9171	1.0448	680.0	20.0
38		0.0027		1.4803	2.0856	684.0	20.0
39		0.0027	0.2341	1.7144	1.8018	737.1	20.0
40		0.0027	1.3072	2.7875	0.7284	500.0	20.0
41	0.5000	1.0027	1.0230	3.5033	0.0127	1120.0	20.0
42	0.5000	1.0027	0.2080	2.6853	0.8308	709.2	20.0
43	0.5000	1.0027	0.0815	2.5418	0.9742	688.5	20.0
44	0.5000	1.0027	0.0316	2.5120	1.0040	678.5	20.0
45	0.5000	1.0021	0.0316	2.1417	0.2376	678.5	20.0
46		0.0008		0.3703	0.7684	678.5	20.0
47	0.5000	1.0021	0.0019	2.1120	0.2873	629.9	20.0
48		0.0003		0.1709	0.2127	629.9	20.0
49		0.0009		0.5412	0.9791	685.9	20.0
50	0.5000	1.0018	0.0019	1.8411	0.0548	629.9	20.0
51	0.5000	1.0018		1.8582	0.0585	500.0	20.0
52	0.5000	1.0018		1.8382	0.0585	477.0	20.0
53	0.5000	1.0018		1.8382	0.0585	370.0	20.0
54		0.0808		1.8778	0.0585	370.0	20.0

EK-1 (B) nin devamı.

55		0.0809	1.8778	0.0585	365.0	5.7
56		0.0815	2.4455	0.0585	354.0	5.7
57		0.0831	2.6270	0.0585	348.0	5.7
58		0.0831	5.2824	0.0578	348.0	5.7
59	0.5000	0.9208	0.0614		370.0	20.0
60	0.5000	0.9208	0.0614		480.0	20.0
61	0.5000	0.9208	0.0614		389.1	6.0
62			0.4648	0.0139	600.0	20.0
63			0.4728	0.0010	600.0	20.0
64			0.0220	0.0129	600.0	20.0
65		0.0018	0.9392	1.0585	659.1	20.0
66	0.5000	0.9208	0.0614		455.0	6.0
67	0.5000	0.9208	0.0614		373.9	2.0
68	0.5000	1.0018	1.9392	0.0585	488.5	20.0

EK - 2 Çevrimlerin Termodinamik Analizinde Kullanılan Programın Listesi.

NOT: Bu program listesi yalnız termodinamik model için kullanılan kısmı içermektedir. Lineer olmayan denklem sistemlerini çözmek için sistemden kullanılan alt programın listesi ve termodata bu listeye dahil edilmemiştir. Bu programın hazırlanmasında ve kullanılmasında IBM ES 9000 kullanılmıştır.

```

/SYS REG=2000
/FILE FT01F001 n(d01) old
/FILE FT02F001 n(d02) old
/file FT03F001 n(tabmass1) old
/file FT04F001 n(phase1) old
/file FT07F001 n(tek1n) old
/FILE FT05F001 RDR
/FILE FT06F001 TERM
/FILE SUBLIB PDS(*MUS,*OS,*MLIB)
/LOAD VSFORT
C/OPT SOURCE
  CHARACTER*5 NAME(30)
  CHARACTER*16 DESC(30)
  COMMON /TRANS0/A,K
  COMMON /TRANS1/D1,D2,D
  COMMON /TRANSE/TP,SPI1,SPI2,SPO1,SPO2
  DIMENSION A(99,7),K(99,5),D1(11,7),D2(11,7),D(11,7),KT(9),XE(20,7)
  DIMENSION AR(20,7),KA(20,5),MT(20),MM(5),DQ(30),DEV(30),FT(30)
C=====
C      MAIN PROGRAM
C=====
  READ(1,14) ((D1(I,J),J=1,7),I=1,10)
  READ(2,14) ((D2(I,J),J=1,7),I=1,10)
  14 FORMAT(1X,E15.8,1X,E15.8,1X,E15.8,1X,E15.8,1X,E15.8,1X,E15.8,
11X,E15.8,1X,E15.8)
C-----
C      EQUILIBRIUM FOR (T-1)
C-----
  I = 1
  PP = .08
  T = 347.22
  KT(2)=2
  KT(5)=5
  KT(3)=3
  KT(6)=6
  KT(8)=8
  STNG = 3
  STNL = 4
  CALL EQ3SIS(I,KT,T,PP,STNG,STNL)
C-----
C      EQUILIBRIUM FOR (HX1)
C-----
  I = 4
  PP = .08
  T = 367.5
  KT(2)=2
  KT(5)=5
  KT(3)=3
  KT(6)=6
  KT(7)=0
  KT(8)=8
  STNG = 6
  STNL = 7
  CALL EQ3SIS(I,KT,T,PP,STNG,STNL)
C-----
C      EQUILIBRIUM CALCULATION FOR (HX2)
C-----
  I = 8
  PP = 0.20
  T = 425.7
  KT(2)=0
  KT(5)=5

```

```

KT(3)=0
KT(7)=7
KT(6)=6
KT(8)=8
STNG = 10
STNL = 11
CALL EQ3SIS(I,KT,T,PP,STNG,STNL)

```

EQUILIBRIUM CALCULATION FOR (HX3)

```

I = 15
PP = 12.0
T = 707.84
KT(2) = 0
KT(4) = 4
KT(5) = 5
KT(3) = 0
KT(6) = 6
KT(7) = 7
KT(8) = 8
STNG = 70
STNL = 71
CALL EQ3SIS(I,KT,T,PP,STNG,STNL)

```

EQUILIBRIUM CALCULATION FOR (HX4)

```

I = 16
PP = 12.0
T = 800.0
KT(2) = 0
KT(4) = 4
KT(5) = 5
KT(3) = 0
KT(6) = 0
KT(7) = 7
KT(8) = 0
STNG = 17
STNL = 0
NM = 3
CALL EQ3SIS(I,KT,T,PP,STNG,STNL,HEI)
CALL DECOM(I,KT,T,PP,STNG,STNL,NM,DQEN,EXLOS)
NAME(1)='HX4'
DESC(1)='ASID VAPORIZER'
DQ(1) = DQEN
DEV(1) = EXLOS

```

EQUILIBRIUM CALCULATION FOR DR-1

```

I = 17
PP = 12.0
T = 1120.0
KT(1) = 1
KT(2) = 2
KT(4) = 4
KT(5) = 5
KT(3) = 0
KT(6) = 0
KT(7) = 7
KT(8) = 0
STNG = 18
STNL = 0
NM = 2
CALL DECOM(I,KT,T,PP,STNG,STNL,NM,DQEN,EXLOS)

```

```

NAME(2)='RR-1'
DESC(2)='SO3 DEC. REACTOR'
DQ(2) = DQEN
DEV(2) = EXLOS

```

```

C -----
C      EQUILIBRIUM CALCULATION FOR HX3 COOLING SIDE
C -----

```

```

IS = 18
PP = 12.0
T = 693.00
KT(1) = 0
KT(2) = 0
KT(4) = 4
KT(5) = 5
KT(3) = 0
KT(6) = 0
KT(7) = 7
KT(8) = 0
KT(9) = 9
STNG = 19
STNL = 0

```

```

MT(1) = 15
MT(2) = 18
MT(3) = 70
MT(4) = 71
MT(5) = 19

```

```

NI = 2
NM = 5
TP = 1
SPI1 = 1
SPI2 = 2
SPO1 = 3
SPO2 = 4

```

```

CALL EQ3SIS(I,KT,T,PP,STNG,STNL,HEI)
CALL BOIL(Is,KT,T,PP,STNG,STNL,MT,NI,NM,dqen,exlos)

```

```

NAME(3)='HX3'
DESC(3)='ASID VAPORIZER'
DQ(3) = DQEN
DEV(3) = EXLOS

```

```

C -----
C      EQUILIBRIUM CALCULATION FOR DIRECT CONTAC -1
C -----

```

```

T = 440.

```

```

MT(1) = 12
MT(2) = 19
MT(3) = 14
MT(4) = 13

```

```

NI = 2
NM = 4
SPI1 = 1
SPI2 = 2
SPO1 = 3
SPO2 = 4

```

```

CALL CONTACT(T,MT,NI,NM,DQEN,EXLOS)
NAME(4)='T'
DESC(4)='TOWER'
DQ(4) = DQEN

```

DEV(4) = EXLOS

ENERGY AND EXERGY CALCULATION FOR (HX2)

CONM= 1.650
MT(1) = 8
MT(2) = 13
MT(3) = 10
MT(4) = 11
MT(5) = 28
MT(6) = 29

NM = 6
NI = 2
TP = 2
VS = 0
IL = 5
IG = 6
SPI1 = 1
SPI2 = 0
SPO1 = 3
SPO2 = 4
EV = 2
T = 0
CALL EVAHEA (T,MT,NI,NM,DQEN,EXLOS,VS,IL,IG,EV,CONM)
NAME(5)='HX2'
DESC(5)='HEATEX'
DQ(5) = DQEN
DEV(5) = EXLOS

ENERGY AND EXERGY CALCULATION FOR (HX5)

CONM= 0.00
MT(1) = 10
MT(2) = 36
MT(3) = 20
MT(4) = 37

CEN = 0.00
NM = 4
NI = 2
TP = 1
VS = 3
IL = 0
IG = 4
SPI1 = 1
SPO1 = 3
SPI2 = 0
SPO2 = 0
SPO2 = 0
EV = 0
T = 376.3
CALL EVAHEA (T,MT,NI,NM,DQEN,EXLOS,VS,IL,IG,EV,CONM)
NAME(6)='HX5'
DESC(6)='HEATEX'
DQ(6) = DQEN
DEV(6) = EXLOS

ENERGY AND EXERGY CALCULATION FOR COMPRESOR

IS = 22
FOUT = 0.8
TOUT = 515.4

```

EFIS = 0.85
EFME = 0.98
EQUIP = 2
MT(1) = 22
MT(2) = 23
NM = 2
NI = 1
CALL TURCOM(IS,MT,NM,NI,TOUT,POUT,EFIS,EFME,EQUIP,PWR,EXLOS)
NAME(7)='COM'
DESC(7)='COMPRES'
PT(7)= PWR
DEV(7) = EXLOS

```

C
C
C

ENERGY AND EXERGY CALCULATION FOR (HX6)

```

CONM= 0.00
MT(1) = 34
MT(2) = 23
MT(3) = 46
MT(4) = 35
MT(5) = 47
MT(6) = 24

```

C

```

CEN= 0.00
NM = 6
NI = 3
TP = 1
VS = 3
IL = 0
IG = 4
T = 420.0
SPI1 = 1
SPO1 = 4
SPI2 = 0
SPO2 = 0
EV = 0
CALL EVAHEA (T,MT,NI,NM,DQEN,EXLOS,VS,IL,IG,EV,CONM)
NAME(8)='HX6'
DESC(8)='HEATEX'
DQ(8) = DQEN
DEV(8) = EXLOS

```

C
C
C

ENERGY AND EXERGY CALCULATION FOR TURBINE

```

IS = 35
POUT = 2.
TOUT = 314.6
EFIS = 0.85
EFME = 0.98
EQUIP = 1.
MT(1) = 35
MT(2) = 36
NM = 2
NI = 1
CALL TURCOM(IS,MT,NM,NI,TOUT,POUT,EFIS,EFME,EQUIP,PWR,EXLOS)
NAME(9)='EXP'
DESC(9)='TURBINE'
PT(9)= PWR
DEV(9) = EXLOS

```

C
C
C

ENERGY AND EXERGY CALCULATION FOR HX1

```

CONM= 0.8046

```

```

MT(1) = 4
MT(2) = 24
MT(3) = 30
MT(4) = 6
MT(5) = 7
MT(6) = 33
MT(7) = 32
MT(8) = 74
MT(9) = 75

```

```

C
NM = 9
NI = 3
TP = 2
VS = 0
IL = 8
IG = 9
SPI1 = 1
SPI2 = 0
SFO1 = 4
SFO2 = 5
EV = 1
T = 0
CALL EVAHEA (T,MT,NI,NM,DQEN,EXLOS,VS,IL,IG,EV,CONM)
NAME(10)='HX1'
DESC(10)='HEATEX'
DQ(10) = DQEN
DEV(10) = EXLOS

```

```

-----
HX7
-----

```

```

MT(1)= 46
MT(2) = 47

```

```

NI = 1
NM = 2
CALL ENEQU(MT,NI,NM,CH)
NAME(11)='HX7'
DESC(11)='HEATEX'
DQ(11) = CH

```

```

-----
MIXING I
-----

```

```

MM(1) = 6
MM(2) = 3
NM = 2
IN = 38
RE = 3
T = 362.
CALL MIXING(MM,NM,IN,RE,T,EXLOS)
NAME(12)='M-1'
DESC(12)='MIXING'
DEV(12) = EXLOS

```

```

-----
CONDENSER 1
-----

```

```

MT(1)= 38
MT(2) = 39

```

```

NI = 1
NM = 2
CALL ENEQU(MT,NI,NM,CH)
NAME(13)='C-1'
DESC(13)='CONDENSER'

```



```

DQ(13) = CH
-----
C      CONDENSER 2
C      -----
MT(1) = 21
MT(2) = 41
C
NI = 1
NM = 2
CALL ENEQU(MT,NI,NM,CH)
NAME(14)='C-2'
DESC(14)='CONDENSER'
DQ(14) = CH
-----
C      FOR CALCULATION POMP - 1
C      -----
I = 7
POUT = .2
DNMIX= 1700
CALL PUMPS(I,POUT,DNMIX,PWR,EXLOS)
NAME(15)='P-1'
DESC(15)='PUMP'
PT(15) = PWR
DEV(15) = EXLOS
-----
C      FOR CALCULATION POMP - 2
C      -----
I = 11
POUT = 12.
DNMIX = 1700
CALL PUMPS(I,POUT,DNMIX,PWR,EXLOS)
NAME(16)='P-2'
DESC(16)='PUMP'
PT(16) = PWR
DEV(16) = EXLOS
-----
C      FOR CALCULATION POMP - 4
C      -----
I = 25
POUT = 5.7
DNMIX = 1000
CALL PUMPS(I,POUT,DNMIX,PWR,EXLOS)
NAME(17)='P-4'
DESC(17)='PUMP'
PT(17) = PWR
DEV(17) = EXLOS
-----
C      FOR CALCULATION POMP - 5
C      -----
I = 39
POUT = 5.7
DNMIX = 1000.
CALL PUMPS(I,POUT,DNMIX,PWR,EXLOS)
NAME(18)='P-5'
DESC(18)='PUMP'
PT(18) = PWR
DEV(18) = EXLOS
-----
C      FOR CALCULATION POMP - 6
C      -----
I = 41
POUT = 5.7
DNMIX = 1000.

```

```
CALL PUMPS(I,POUT,dnmix,PWR,EXLOS)
```

```
NAME(19)='p-6'
```

```
DESC(19)='PUMP'
```

```
PT(19) = PWR
```

```
DEV(19) = EXLOS
```

```
WRITE(6,*)
```

```
WRITE(6,*)
```

```
WRITE(6,*) ENERGY AND EXERGY BALANCES FOR EQUIPMENTS WRITE(6,*)
```

```
WRITE(6,*) MODUL DESCRIPTION PT Q EV
```

```
WRITE(6,*)
```

```
DO 10 I=1,19
```

```
WRITE(7,15) NAME(i),DESC(i),PT(i),DQ(i),DEV(i)
```

```
15 FORMAT(2x,A5,3x,a16,5x,F5.3,3x,F7.3,3x,F7.3)
```

```
10 CONTINUE
```

```
STOP
```

```
END
```

ENTHALPY AND ENTROPY CALCULATION OF STREAMS

```
SUBROUTINE TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
```

```
COMMON /TRANST/AR,KA
```

```
DIMENSION AR(20,7),KA(20,5),D1(11,7),D2(11,7),D(11,7)
```

```
REWIND 1
```

```
REWIND 2
```

```
READ(1,14) ((D1(II,JJ),JJ=1,7),II=1,10)
```

```
READ(2,14) ((D2(II,JJ),JJ=1,7),II=1,10)
```

```
14 FORMAT(1X,E15.8,1X,E15.8,1X,E15.8,1X,E15.8,1X,E15.8,  
11X,E15.8,1X,E15.8)
```

```
PEXTOP=0,PEX02=0,PEXS02=0,PEXH20=0,PEXS03=0,PEXH2S=0,FHOZ=0
```

```
HOZ=0,FSO2=0,S02=0,HSO2=0,SSO2=0,HSO3=0,SSO3=0,HH20=0
```

```
SH20=0,HH2SO4=0,SH2SO4=0,DHO2=0,DSO2=0,DHSO2=0,DHSO3=0
```

```
DHH20=0,DH2SO4=0,DSSO2=0,DSH20=0,DSHSO4=0,DSSO3=0,HTOPM=0
```

```
STOPM=0,HTOP=0,S1TOP=0,HE=0,SE=0,HE0=0,SE0=0,
```

```
T0 = 298.15
```

```
R = 8.314
```

CALCULATION OF FORMATION ENTHALPY AND ENTROPY AT 298.15

```
FSO2=R*(D2(1,1)*ALOG(T0)+D2(1,2)*T0+(D2(1,3)/2)*(T0**2)+
```

```
1 (D2(1,4)/3)*(T0**3)+(D2(1,5)/4)*(T0**4)+D2(1,7))
```

```
FHSO2=R*(D2(2,1)*T0+(D2(2,2)/2)*(T0**2)+(D2(2,3)/3)*(T0**3)+
```

```
1 (D2(2,4)/4)*(T0**4)+(D2(2,5)/5)*(T0**5)+D2(2,6))
```

```
FSSO2=R*(D2(2,1)*ALOG(T0)+D2(2,2)*T0+(D2(2,3)/2)*(T0**2)+
```

```
1 (D2(2,4)/3)*(T0**3)+(D2(2,5)/4)*(T0**4)+D2(2,7))
```

```
FHSO2L=R*(D2(3,1)*T0+(D2(3,2)/2)*(T0**2)+(D2(3,3)/3)*(T0**3)+
```

```
1 (D2(3,4)/4)*(T0**4)+(D2(3,5)/5)*(T0**5)+D2(3,6))
```

```
FSSO2L=R*(D2(3,1)*ALOG(T0)+D2(3,2)*T0+(D2(3,3)/2)*(T0**2)+
```

```
1 (D2(3,4)/3)*(T0**3)+(D2(3,5)/4)*(T0**4)+D2(3,7))
```

```
FHSO3=R*(D2(4,1)*T0+(D2(4,2)/2)*(T0**2)+(D2(4,3)/3)*(T0**3)+
```

```
1 (D2(4,4)/4)*(T0**4)+(D2(4,5)/5)*(T0**5)+D2(4,6))
```

```
FSSO3=R*(D2(4,1)*ALOG(T0)+D2(4,2)*T0+(D2(4,3)/2)*(T0**2)+
```

```
1 (D2(4,4)/3)*(T0**3)+(D2(4,5)/4)*(T0**4)+D2(4,7))
```

```
FHH20=R*(D2(5,1)*T0+(D2(5,2)/2)*(T0**2)+(D2(5,3)/3)*(T0**3)+
```

```
1 (D2(5,4)/4)*(T0**4)+(D2(5,5)/5)*(T0**5)+D2(5,6))
```

```
FSH20=R*(D2(5,1)*ALOG(T0)+D2(5,2)*T0+(D2(5,3)/2)*(T0**2)+
```

```
1 (D2(5,4)/3)*(T0**3)+(D2(5,5)/4)*(T0**4)+D2(5,7))
```

```
FHH20L=R*(D2(6,1)*T0+(D2(6,2)/2)*(T0**2)+(D2(6,3)/3)*(T0**3)+
```

```
1 (D2(6,4)/4)*(T0**4)+(D2(6,5)/5)*(T0**5)+D2(6,6))
```

```
FSH20L=R*(D2(6,1)*ALOG(T0)+D2(6,2)*T0+(D2(6,3)/2)*(T0**2)+
```

```

1      (D2(6,4)/3)*(T0**3)+(D2(6,5)/4)*(T0**4)+D2(6,7))
FHH2SO=R*(D2(7,1)*T0+(D2(7,2)/2)*(T0**2)+(D2(7,3)/3)*(T0**3)+
1      (D2(7,4)/4)*(T0**4)+(D2(7,5)/5)*(T0**5)+D2(7,6))
FSH2SO=R*(D2(7,1)*ALOG(T0)+D2(7,2)*T0+(D2(7,3)/2)*(T0**2)+
1      (D2(7,4)/3)*(T0**3)+(D2(7,5)/4)*(T0**4)+D2(7,7))
FHH2SL=R*(D2(8,1)*T0+(D2(8,2)/2)*(T0**2)+(D2(8,3)/3)*(T0**3)+
1      (D2(8,4)/4)*(T0**4)+(D2(8,5)/5)*(T0**5)+D2(8,6))
FSH2SL=R*(D2(8,1)*ALOG(T0)+D2(8,2)*T0+(D2(8,3)/2)*(T0**2)+
1      (D2(8,4)/3)*(T0**3)+(D2(8,5)/4)*(T0**4)+D2(8,7))

```

```

C -----
T = AR(I,6)
IF (T.LE.1000.0) GO TO 200
DO 52 I0=1,8
DO 54 J0=1,7
D(I0,J0)=D1(I0,J0)

```

```

54 CONTINUE
52 CONTINUE
GO TO 4
200 DO 56 I0=1,8
DO 58 J0=1,7
D(I0,J0)=D2(I0,J0)

```

```

58 CONTINUE
56 CONTINUE
4 T = AR(I,6)
P=AR(I,7)
R=8.3143
T0=298.15
P0=1

```

```

C
T1=T-T0
T2=(T**2)-(T0**2)
T3=(T**3)-(T0**3)
T4=(T**4)-(T0**4)
T5=(T**5)-(T0**5)
IF (KA(I,1)-3) 9,8,9
8 HO2=FHO2+R*(D(1,1)*T1+(D(1,2)/2)*T2+(D(1,3)/3)*T3+
1      (D(1,4)/4)*T4+(D(1,5)/5)*T5)
DHO2= HO2-FHO2 SO2=FSO2+R*(D(1,1)*ALOG(T/T0)+D(1,2)*T1+(D(1,3)/2)*T2+
1      (D(1,4)/3)*T3+(D(1,5)/4)*T4)
DSO2= SO2-FSO2
PEXO2=AR(I,1)*T0ALOG(P/P0)
9 IF(KA(I,2)-3) 11,13,15
13 HSO2=FHSO2+R*(D(2,1)*T1+(D(2,2)/2)*T2+(D(2,3)/3)*T3+(D(2,4)/4)
1      *T4+(D(2,5)/5)*T5)
DHSO2 = HSO2 -FHSO2
SSO2=FSSO2+R*(D(2,1)*ALOG(T/T0)+D(2,2)*T1+(D(2,3)/2)*T2+
1      (D(2,4)/3)*T3+(D(2,5)/4)*T4)
DSSO2 = SSO2 - FSSO2
PEXSO2=AR(I,2)*T0ALOG(P/P0)
GO TO 15
11 HSO2=FHSO2L+R*(D(3,1)*T1+(D(3,2)/2)*T2+(D(3,3)/3)*T3+(D(3,4)/4)
1      *T4+(D(3,5)/5)*T5)
DHSO2 = HSO2 - FHSO2L
SSO2=FSSO2L+R*(D(3,1)*ALOG(T/T0)+D(3,2)*T1+(D(3,3)/2)*T2+(D(3,4)
1      /3)*T3+(D(3,5)/4)*T4)
DSSO2 = SSO2 - FSSO2L
15 IF(KA(I,3)-3) 20,18,20
18 HSO3=FHSO3+R*(D(4,1)*T1+(D(4,2)/2)*T2+(D(4,3)/3)*T3+(D(4,4)/4)
1      *T4+(D(4,5)/5)*T5)
DHSO3=HSO3 -FHSO3
SSO3=FSSO3+R*(D(4,1)*ALOG(T/T0)+D(4,2)*T1+(D(4,3)/2)*T2+(D(4,4)
1      /3)*T3+(D(4,5)/4)*T4)
DSSO3 = SSO3 - FSSO3

```

```

PEXSO3=AR(I,3)*TCALOG(P/P0)
20 IF(KA(I,4)-3) 22,24,26
24 HH2O=FHH2O+R*(D(5,1)*T1+(D(5,2)/2)*T2+(D(5,3)/3)*T3+(D(5,4)/4)
1 *T4+(D(5,5)/5)*T5)
DHH2O =HH2O -FHH2O
SH2O=FSH2O+R*(D(5,1)*ALOG(T/T0)+D(5,2)*T1+(D(5,3)/2)*T2
1 +(D(5,4)/3)*T3+(D(5,5)/4)*T4)
DSH2O = SH2O - FSH2O
PEXH2O=AR(I,4)*TOALOG(P/P0)
GO TO 26
22 HH2O=FHH2OL+R*(D(6,1)*T1+(D(6,2)/2)*T2+(D(6,3)/3)*T3+(D(6,4)/4)
1 *T4+(D(6,5)/5)*T5)
DHH2O = HH2O - FHH2OL
SH2O=FSH2OL+R*(D(6,1)*ALOG(T/T0)+D(6,2)*T1+(D(6,3)/2)*T2+(D(6,4)
1 /3)*T3+(D(6,5)/4)*T4)
DSH2O = SH2O - FSH2OL
26 IF(KA(I,5)-3) 28,30,32
30 HH2SO4=FHH2SO+R*(D(7,1)*T1+(D(7,2)/2)*T2+(D(7,3)/3)*T3+
1 (D(7,4)/4)*T4+(D(7,5)/5)*T5)
DH2SO4 = HH2SO4 - FHH2SO
SH2SO4=FSH2SO+R*(D(7,1)*ALOG(T/T0)+D(7,2)*T1+(D(7,3)/2)*T2+
1 (D(7,4)/3)*T3+(D(7,5)/4)*T4)
DSHSO4 = SH2SO4 - FSH2SO
PEXH2S=AR(I,5)*TOALOG(P/P0)
GO TO 32
28 HH2SO4=FHH2SL+R*(D(8,1)*T1+(D(8,2)/2)*T2+(D(8,3)/3)*T3+
1 (D(8,4)/4)*T4+(D(8,5)/5)*T5)
DH2SO4 = HH2SO4 - FHH2SL
SH2SO4=FSH2SL+R*(D(8,1)*ALOG(T/T0)+D(8,2)*T1+(D(8,3)/2)*T2+
1 (D(8,4)/3)*T3+(D(8,5)/4)*T4)
DSHSO4 = SH2SO4 - FSH2SL
32 IF(KA(I,4).EQ.2) GO TO 33
GO TO 42
33 IF(KA(I,5).EQ.2) GO TO 71
GO TO 42
71 X1= AR(I,5)/(AR(I,4)+AR(I,5))
X2= 1-X1
HE=0,HE0=0,SE=0,SE0=0
c IF(I.GT.14) GO TO 601
TT=T0
CALL EXCES (TT,X1,X2,HE,SE,AC1,AC2)
HE0=HE
SE0=SE
TT=T
CALL EXCES(TT,X1,X2,HE,SE,AC1,AC2)
601 HTOPM=(AR(I,4)+AR(I,5))*(HE+X1*HH2SO4+X2*HH2O)
HTOPM0=(AR(I,4)+AR(I,5))*(X1*DH2SO4+X2*DHH2O+HE)
STOPM=(AR(I,4)+AR(I,5))*((SE)+X1*SH2SO4+X2*SH2O)
STOPM0=(AR(I,4)+AR(I,5))*(X2*DSH2O+X1*DSHSO4+SE)
HTOP=AR(I,1)*HO2+AR(I,2)*HSO2+AR(I,3)*HSO3+HTOPM
DHTOP=AR(I,1)*DHO2+AR(I,2)*DHSO2+AR(I,3)*DHSO3+HTOPM0
S1TOP=AR(I,1)*SO2+AR(I,2)*SSO2+AR(I,3)*SSO3+STOPM
DSTOP=AR(I,1)*DSO2+AR(I,2)*DSSO2+AR(I,3)*DSSO3+STOPM0
GO TO 92
42 HTOP=AR(I,1)*HO2+AR(I,2)*HSO2+AR(I,3)*HSO3+AR(I,4)*HH2O+
1 AR(I,5)*HH2SO4
S1TOP=AR(I,1)*SO2+AR(I,2)*SSO2+AR(I,3)*SSO3+AR(I,4)*SH2O+
1 AR(I,5)*SH2SO4
DHTOP=AR(I,1)*DHO2+AR(I,2)*DHSO2+AR(I,3)*DHSO3+AR(I,4)*DHH2O+
1 AR(I,5)*DH2SO4
DSTOP=AR(I,1)*DSO2+AR(I,2)*DSSO2+AR(I,3)*DSSO3+AR(I,4)*DSH2O+
1 AR(I,5)*DSHSO4
92 PEXTOP=PEXO2+PEXSO2+PEXSO3+PEXH2O+PEXH2S

```

RETURN
END

C-----
C CALCULATION OF EXCESS ENTHALPY AND ENTROPY
C-----

```

SUBROUTINE EXCES(TT,X1,X2,HE,SE,AC1,AC2)
REAL II,MM
HE=0,SE=0,AC1=0,AC2=0
E1= -(TT-373.15)/325.643
E2= -(TT-373.15)/561.979
E3= -(TT-373.15)/151.339
MM= 11.2759-.0015584*(TT-373.15)
II= .27414+1.99779*EXP(E3)
CC= -4.51494+21.3098*EXP(E1)
A12= -4.67533+9.31053*EXP(E2)
DI= -(1.99779/151.339)*EXP(E3)
DM= -.0015584
DC= -(21.3098/325.643)*EXP(E1)
DA= -(9.31053/561.678)*EXP(E2)
RR = 8.3143
HE= -RR*TT**2*ALOG(10.)*(DC*(X1**1.5-X1)+DA*X1*X2+
1 X1*X2**MM*(DI+II*ALOG(X2)*DM))
SE= -RR*ALOG(10.)*(II*X1*X2**MM+CC*(X1**1.5-X1)+A12*X1*
1 X2)-RR*TT*ALOG(10.)*(DI*X1*X2**MM+II*X1*ALOG(X2)*DM*
2 X2**MM+DC*(X1**1.5-X1)+DA*X1*X2)
C        ACTIVITY COEFFICIENTS
AC1 =10**((CC*(X1**1.5+1.5*X1**.5*(1-X1)-1)+A12*(X2-X1*X2)
1 +II*X2**MM*(1-MM*X1))
AC2 =10**((-0.5*CC*X1**1.5+A12*X1*(1-X2)+II*(X2*(MM-1))*MM*
1 X1*(1-X2))
RETURN
END

```

C-----
C THERMOCHEMICAL EXERGY OF STREAMS
C-----

```

SUBROUTINE TERKIM(I,EC,ECHM,EKTOP)
COMMON /TRANST/AR,KA
DIMENSION AR(20,7),KA(20,5)
C
EXTOP=0,XNSO2=0,XNSO2L=0,XNSO3=0,XNO2=0,XNH2OL=0,XNH2O=0
XNH2SO=0,XNH2SL=0,EKTOPG=0,EKTOPL=0,SKO2=0,SKH2O=0,EKO2=0
EKSO2L=0,EKSO2=0,EKSO3=0,EKH2SO=0,EKH2SL=0,EKH2O=0,EKH2OL=0
ECPO=0,ECRO=0,ECPS=0,ECRS=0,ECPSL=0,ECSRSL=0,ECPSS=0,ECRSS=0
ECPHO=0,ECRHO=0,ECPHOL=0,ECRHOL=0,ECPHS=0,ECRHS=0,ECPHSL=0
ECRHSL=0,ECG=0,ECL=0,EC=0,ECHMG=0,ECHML=0
C
XCO2=.0003
XH2O=.0317
XN2=.7646
XO2=.2034
T0=298.15
R=8.3143
P0=1
GSO2=-300052.48
GSU=-237304
GSO3=-370837
GH2SOG=-827430.84
GSUB=-228702.5
GSO2L=-368914.6
GH2SOL=-810786
C        STANDART CHEMICAL EXERGY
CEO2=3970.
CESO2=303500.

```

```

CESO3=225070.
CEH2O=11710.
CEH2OL=3120.
CEH2SL=161010.
CEH2SO=187685.
CESO2L=303829.
AC1=1
IF(KA(I,1)-3) 20,15,20
15 XNO2=AR(I,1)
20 IF(KA(I,2)-3) 22,25,30
25 XNSO2=AR(I,2)
GO TO 30
22 XNSO2L=AR(I,2)
30 IF(KA(I,3)-3) 40,35,40
35 XNSO3=AR(I,3)
40 IF(KA(I,4)-3) 48,45,50
45 XNH2O=AR(I,4)
GO TO 50
48 XNH2OL=AR(I,4)
50 IF(KA(I,5)-3) 62,55,60
55 XNH2SO=AR(I,5)
GO TO 60
62 XNH2SL=AR(I,5)
GO TO 64
60 XMTOP=XNO2+XNSO2+XNSO3+XNH2O+XNH2SO
64 XMTOPL=XNSO2L+XNH2OL+XNH2SL
IF(KA(I,1)-3) 65,63,65
63 YO2=XNO2/XMTOP
ECPO=XNO2T0*ALOG(YO2)
ECRO=XNO2*CEO2
EKO2=XNO2*(CEO2+R*T0*ALOG(YO2))
65 IF(KA(I,2)-3) 66,70,68
70 YSO2=XNSO2/XMTOP
ECPS=XNSO2T0*ALOG(YSO2)
ECRS=XNSO2*CESO2
EKS02=XNSO2*(CESO2+R*T0*ALOG(YSO2))
GO TO 68
66 YSO2L=XNSO2L/XMTOPL
ACS=1
c ECPSL=XNSO2LT0*ALOG(ACS*YSO2L)
ECPSL=0
ECRSL=XNSO2L*CESO2L
EKS02L=XNSO2L*(CESO2L+R*T0*ALOG(ACS*YSO2L))
c EKS02L=XNSO2L*CESO2L
68 IF(KA(I,3)-3) 72,74,72
74 YSO3=XNSO3/XMTOP
ECPS3=XNSO3T0*ALOG(YSO3)
ECRS3=XNSO3*CESO3
EKS03=XNSO3*(CESO3+R*T0*ALOG(YSO3))
72 IF(KA(I,4)-3) 75,78,80
78 YH2O=XNH2O/XMTOP
ECPHO=XNH2O*T0*ALOG(YH2O)
ECRHO=XNH2O*CEH2O
EKH2O=XNH2O*(CEH2O+R*T0*ALOG(YH2O))
GO TO 80
75 YH2OL=XNH2OL/XMTOPL
AC2=1
AC1=1
AC10=1
AC20=1
IF(I.GT.14) GO TO 603
IF(KA(I,5).GE.3) GO TO 79
TT =298.15

```

```

X1= AR(I,5)/(AR(I,4)+AR(I,5))
X2= 1-X1
CALL EXCES(TT,X1,X2,HE,SE,AC1,AC2)
AC10=AC1
AC20=AC2
TT=AR(I,6)
CALL EXCES(TT,X1,X2,HE,SE,AC1,AC2)
603 WRITE(8,*)
79 ECPHOL=XNH2OL*T0ALOG(YH2OL)
ECPHOL = 0
ECRHOL=XNH2OL*CEH2OL
c EKH2OL=XNH2OL*(CEH2OL+T0ALOG((AC2/AC20)*YH2OL),
EKH2OL=XNH2OL*(CEH2OL+T0ALOG(YH2OL);)
c EKH2OL=XNH2OL*CEH2OL
80 IF(KA(I,5)-0; 82,84,86
84 YH2SO4=XNH2SO/XHTOP
ECFHS=XNH2SO*T0ALOG(YH2SO4)
ECRHS=XNH2SO*CEH2SO
EKH2SO=XNH2SO*(CEH2SO+R*T0*ALOG(YH2SO4,))
GO TO 88
62 YH2SOL=XNH2SL/XHTOPL
ECFHSL=XNH2SL*T0ALOG(YH2SOL)
ECFHSL = 0
ECRHSL=XNH2SL*CEH2SL
c EKH2SL=XNH2SL*(CEH2SL+T0ALOG((AC1/AC10)*YH2SOL,))
EKH2SL=XNH2SL*(CEH2SL+T0ALOG(YH2SOL);)
c EKH2SL=XNH2SL*CEH2SL
GO TO 96
86 ECG=ECFO+ECFS+ECF33+ECFHO+ECFHS
ECHMG=ECRO+ECRS+ECR33+ECRHO+ECRHS EKTOPG=EK02+EK302+EK303+
1 EKH20+EKH230
98 ECL=ECFSL+ECFOL+ECFHSL
ECHML=ECRSL+ECROL+ECRHSL
EKTOPL=EK302L+EKH2OL+EKH23L
IF((KA(I,4).EQ.2).OR.(KA(I,5).EQ.2)); GO TO 97
EKTOP=EKTOPG
EC=ECG
ECHM=ECHMG
GO TO 101
97 EKTOP=EKTOPL
ECHM=ECHML
101 RETURN
END

```

ENTHALPY AND ENTROPY CALCULATION OF HELIUM

```

SUBROUTINE TERME(THE1,THE,HHE,HHE3,CHHE,CHHE3,REKHE,
DIMENSION D1(11,7),D2(11,7),E(11,7)
REWIND 1
REWIND 2
READ(1,14) ((D1(I,30),30=1,7),I=1,11)
READ(2,14) ((D2(I,30),30=1,7),I=1,11)
14 FORMAT(1X,E15.8,1X,E15.8,1X,E15.8,1X,E15.8,1X,E15.8,
11X,E15.8,1X,E15.8)
c
T=THE1
P=PHE
HHE = 0,CHHE = 0,HHE3 = 0,CHHE3 = 0
c
IF(T.LE.1000.) GO TO 200
DO 54 J3=1,7
D(11,J3)=D1(11,J3)
54 CONTINUE

```

```

GO TO 4
200 DO 58 J0=1,7
    D(11,J0)=D2(11,J0)
58 CONTINUE
C
4 F0=1.
C
T0=298.15
T =The1
T1=T-T0
T2=(T**2)-(T0**2)
T3=(T**3)-(T0**3)
T4=(T**4)-(T0**4)
T5=(T**5)-(T0**5)
R = 8.314
C
HHE=R*(D(11,1)*T1+(D(11,2)/2)*T2+(D(11,3)/3)*T3+
1 (D(11,4)/4)*T4+(D(11,5)/5)*T5)
HHEO=R*(D(11,1)*T0+(D(11,2)/2)*T0**2+(D(11,3)/3)*T0**3+
1 (D(11,4)/4)*T0**4+(D(11,5)/5)*T0**5)
C
DHO2= HQ2-FHO2
SHE=R*(D(11,1)*ALOG(T/T0)+D(11,2)*T1+(D(11,3)/2)*T2+
1 (D(11,4)/3)*T3+(D(11,5)/4)*T4)
SHEO=R*(D(11,1)*ALOG(T0)+D(11,2)*T0+(D(11,3)/2)*T0**2+
1 (D(11,4)/3)*T0**3+(D(11,5)/4)*T0**4)
C
DSO2= SO2-FSO2
PEXHE=T0ALOG(P/F0)
109 RETURN
END
C-----
C ENERGY DIFFERENCES CALCULATION FOR EQUILIBRIUM
C-----
SUBROUTINE ENEQU(MT,NI,NM,CH)
COMMON /TRANSO/A,K
COMMON /TRANST/AR,KA
COMMON /TRANS1/D1,D2,D
DIMENSION A(99,7),K(99,5),AR(20,7),KA(20,5),XE(20,7),MT(20)
C
DO 920 i=1,20
DO 911 j=1,7
911 AR(i,j) = 0
DO 909 j=1,5
909 KA(i,j) = 0
920 CONTINUE
C
REWIND 3
DO 925 I=1,99
925 READ(3,170) (A(I,j),j=1,7)
170 FORMAT(1X,5(2X,F6.4),2X,F6.1,2X,F5.2)
REWIND 4
DO 895 i=1,99
895 READ(4,180) (K(I,j),j=1,5)
180 FORMAT(1X,5(2X,I1))
C
EINEN=0
DO 5 I=1,20
DO 7 j=1,7
7 XE(I,J)=0
5 CONTINUE
C
DO 10 II=1,NM
I = MT(II)
DO 15 J=1,7

```

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
BİLİMLER VE TEKNOLOJİ BAKANLIĞI


```

15 AR(II,J)=A(I,J)
   DO 20 J=1,5
20 KA(II,J) = K(I,J)
10 CONTINUE

c
PEXTOP=0,EINEX=0,EOUTEN=0,EOUTEX=0,DHTOPN=0,HTOP=0,S1TOP=0
C=0,TE=0,T=0,ENLOS=0,SQEN=0,EXLOS=0,DHTOPN=0
T0=298.15

c
DO 38 I=1,NM
CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
XE(I,1)=HTOP
XE(I,2)=S1TOP
XE(I,4)=DHTOP
XE(I,5)=DSTOP
XE(I,7)=PEXTOP
CALL TERKIM (I,EC,ECHM,ERTOP)
XE(I,3)=EC
c
XE(I,6)=((XE(I,4)-T0*XE(I,5))+XE(I,7)+XE(I,3))
XE(I,6)=- (T0*XE(I,2)-XE(I,7)-XE(I,3))
c
XE(I,6)=- (T0*XE(I,2)-XE(I,7))
IF(I.GT.NI) GO TO 40
EINEN=EINEN+XE(I,1)
EINEX=EINEX+XE(I,6)
GO TO 38
40 EOUTEN=EOUTEN+XE(I,1)
   EOUTEX=EOUTEX+XE(I,6)
38 CONTINUE

c
c
ENERGY BALANCE
CH=(EINEN-EOUTEN)*1E-03
c
EXLOS=(EINEX-EOUTEX)*1E-03
RETURN
END

C-----
C      ENERGY AND EXERGY CALCULATION FOR EVAPORATOR + HEATEXCHANGER
C-----

SUBROUTINE EVAHEA (T,MT,NI,NM,DQEN,EXLOS,VS,IL,IG,EV,CONM)
COMMON /TRANS0/A,K
COMMON /TRANST/AR,KA
COMMON /TRANS1/D1,D2,D
COMMON /TRANSE/TP,SP11,SP12,SPO1,SPO2
DIMENSION A(99,7),K(99,5),AR(20,7),KA(20,5),XE(20,7),MT(20)

c
c
VS ; VS=2 LIQ PHASE OR VS=3 GAS PHASE,
c
TP ; TP=1 SINGLE PHASE OR TP= 2 TWO PHASE
c
EV ; FOR EVAPORATOR1
c

DO 920 I=1,20
DO 911 J=1,7
XE(I,J) = 0
911 AR(I,J) = 0
DO 909 J=1,5
909 KA(I,J) = 0
920 CONTINUE

c
REWIND 3
DO 925 I=1,99
925 READ(3,170) (A(I,J),J=1,7)
170 FORMAT(3X,F6.4,4(2X,F6.4),2X,F6.1,2X,F5.2)

c
REWIND 4
DO 895 I=1,99

```

```

      DO 895 I=1,99
895  READ(4,180) (K(I,J),J=1,5)
180  FORMAT(1X,5(2X,I1))
C
      DO 5 I=1,20
      DO 7 J=1,7
7    XE(I,J)=0
5    CONTINUE
C
      DO 10 II=1,NM
      I = MT(II)
      DO 15 J=1,7
15  AR(II,J)= A(I,J)
      DO 20 J=1,5
20  KA(II,J) = K(I,J)
10  CONTINUE
C
      HTOPO1 = 0,HTOPO2 = 0,HTOPI1 = 0,HTOPI2 = 0
C
C    NECESSARY ENERGY AND ENTROPY CHANGE FOR EVAPORATORS
C
      I = SPI1
      CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
      HTOPI1 = HTOP
      I = SPI2
      IF(I.EQ.0) GO TO 1
      CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
      HTOPI2 = HTOP
C
1    I = SPO1
      CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
      HTOPO1 = HTOP
      I = SPO2
      IF(I.EQ.0) GO TO 2
      CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
      HTOPO2 = HTOP
2    DQEN = (HTOPO1 + HTOPO2 - HTOPI1 - HTOPI2)*1E-03
      IF(DQEN.LT.0) DQEN = -DQEN
C
C    ITERATION SECTION OF EVAPORATORS
C
      HTOP = 0
      EIN = 0
      EOUT = 0
      NN = NM - TP
      DO 14 I=1,NN
      CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
      XE(I,1)=HTOP
      IF(I.GT.NI) GO TO 16
      EIN=EIN+XE(I,1)
      GO TO 14
16  EOUT=EOUT+XE(I,1)
14  CONTINUE
      C = (EIN - EOUT)*1E-03
C
      IF (TP.EQ.2) GO TO 21
      I = NM
22  AR(I,6) = T
      CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
      CN = HTOP*1E-03
      IF((C-CN).LT.ABS(.03)) GO TO 25
      T = T + .1
      GO TO 22

```

```

25  JI=MT(NM)
    A(JI,6) = T
    A(JI,7) =AR(NM,7)
    DO 777 JJ=1,5
    A(JI,JJ)=AR(NM,JJ)
777  K(JI,JJ)=KA(NM,JJ)
    GO TO 35
c   IF OUT VAREBLE STREAM HAS TWO PHASE
21  AR(IL,4) = CONM
    AR(IL,1) = 0
    AR(IL,2) = 0.
    AR(IL,5) = AR(2,5)
    KA(IL,2) = 5
    KA(IL,5) = 2
c
    IF(EV.NE.2) GO TO 722
    KA(IG,1) = 3
    ka(IG,2) = 3
c
722  AR(IG,1) = AR(2,1)
    AR(IG,2) = AR(2,2)- AR(IL,2)
29  AR(IG,4) = AR(2,4) - AR(IL,4)
    KA(IG,4) = 3
    KA(IL,4) = 2
    KA(IL,1) = 5
    KA(IL,3) = 5
    AR(IL,7) = AR(2,7)
    AR(IG,7) = AR(2,7)
    P = AR(IG,4)/(AR(IG,1)+AR(IG,2)+AR(IG,4))*AR(2,7)
    CALL STEMP(P,TSAT)
    AR(IG,6) = TSAT
    AR(IL,6) = TSAT
c
    I = IG
    CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
    HIG = HTOP
    I = IL
    CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
    HIL = HTOP
    HITOP = (HIG + HIL)*1E-03
    WRITE(6,*) 'C,HITOP,C-HITOP',C,HITOP,C-HITOP
c
    IF(ABS(C-HITOP).LT.0.05) GO TO 17
    AR(IL,4) = AR(IL,4) + 0.0005
    GO TO 29
-17  JJ = NM

    J = MT(JJ)
    A(J,4) = AR(JJ,4)
    A(J,1) = AR(JJ,1)
    A(J,2) = AR(JJ,2)
    A(J,7) = AR(JJ,7)
    A(J,6) = AR(JJ,6)
c
    K(J,1) = KA(JJ,1)
    K(J,2) = KA(JJ,2)
    K(J,4) = KA(JJ,4)
c
    JI = NM-1
    J = MT(JI)
    A(J,4) = AR(JI,4)
    A(J,6) = AR(JJ,6)
    A(J,5) = AR(JI,5)

```

```

A(J,2) = AR(JI,2)
A(J,7) = AR(JJ,7)
K(J,4) = KA(JI,4)
K(J,2) = KA(JI,2)
K(J,5) = KA(JI,5)
C
35  REWIND 3
    DO 900 I=1,99
900  WRITE(3,171) (A(I,J),J=1,7)
171  FORMAT(3X,F6.4,4(2X,F6.4),2X,F6.1,2X,F5.2)
    REWIND 4
    DO 890 I=1,99
890  WRITE(4,18) (K(I,J),J=1,5)
18   FORMAT(1X,5(2X,I1))
C
    PEXTOP=0,EINEN =0,EINEX=0,EOUTEN=0,EOUTEX=0,DHTOPN=0,HTOP=0
    S1TOP=0,C=0,TE=0,T=0,ENLOS=0,SQEN=0,EXLOS=0,DHTOPN=0
    T0=298.15
C
    DO 38 I=1,NM
    CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
    XE(I,1)=HTOP
    XE(I,2)=S1TOP
    XE(I,4)=DHTOP
    XE(I,5)=DSTOP
    XE(I,7)=PEXTOP
    CALL TERKIM (I,EC,ECHM,EKTOP)
    XE(I,3)=EC
C
    IF(I.GT.NI) GO TO 40
    EINEN=EINEN+XE(I,1)
    EINEX=EINEX+XE(I,6)
    GO TO 38
40   EOUTEN=EOUTEN+XE(I,1)
    EOUTEX=EOUTEX+XE(I,6)
38   CONTINUE
C
    ENERGY BALANCE
    C=(EINEN-EOUTEN)*1E-03
C
    EXERGY LOSSES FOR EVAPORATORS
    EXLOS=(EINEX-EOUTEX)*1E-03
36   RETURN
    END
C
C-----
C      ENERGY AND EXERGY CALCULATION FOR TOWER
C-----
C
SUBROUTINE CONTACT(T,MT,NI,NM,DQEN,EXLOS)
COMMON /TRANS0/A,K
COMMON /TRANST/AR,KA
COMMON /TRANS1/D1,D2,D
COMMON /TRANSE/TP,SPI1,SPI2,SPO1,SPO2
DIMENSION A(99,7),K(99,5),XE(20,7),D1(8,7),D2(8,7),AR(20,7)
DIMENSION KA(20,5),KT(9),MT(20)
CEN = 0
DO 920 I=1,20
DO 911 J=1,7
911  AR(I,J) = 0
DO 909 J=1,5
909  KA(I,J) = 0
920  CONTINUE
C
    REWIND 3
    DO 925 I=1,99

```

```

170 FORMAT('X,5(2X,F6.4),2X,F6.1,2X,F5.2)
C
    REWIND 4
    DO 895 I=1,99
895 READ(4,180) (K(I,J),J=1,5)
180 FORMAT(1X,5(2X,I1))
C
    EINEN=0
    DO 5 I=1,20
    DO 7 J=1,7
7   XE(I,J)=0
5   CONTINUE
C
    DO 13 II=1,NM
    I = MT(II)
    DO 15 J=1,7
15  AR(II,J)= A(I,J)
    DO 20 J=1,5
20  KA(II,J) = K(I,J)
10  CONTINUE
C
C      NESESSERY ENERGY AND ENTROPY CHANGE FOR INPUT STREAMS
C      OF CONTAC TOWER
C
    I = SPI1
    CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
    HTOP1 = HTOP
    S1I1 = S1TOP
    I = SPI2
    CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
    HTOP2 = HTOP
    S1I2 = S1TOP
C
    DQIN =(HTOP1+HTOP2)*1E-03
C
C      NESESSERY ENERGY AND ENTROPY CHANGE FOR OUT STREAMS
C      OF CONTAC TOWER
C
    HO1 = 0
    HO2 = 0
C
    I = SPO1
    CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
    HO1= HTOP
    AR(NM,6) = T
100 I = NM
    CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
    HO2= HTOP
C
    C = (HO1+HO2)*1E-03
    IF(ABS(DQIN-C).LT.0.06) GO TO 25
    AR(NM,6) = AR(NM,6) + 0.1
    GO TO 100
C
25  A(13,6) = AR(NM,6)
    REWIND 3
    DO 927 I=1,99
927 WRITE(3,175) (A(I,J),J=1,7)
175 FORMAT(1X,5(2X,F6.4),2X,F6.1,2X,F5.2)
C
    PEXTOP=0,EINEX=0,EOUTEN=0,EOUTEX=0,DHTOPN=0,HTOP=0
    S1TOP=0,C=0,TE=0,T=0,ENLOS=0,SQEN=0,EXLOS=0,DHTOPN=0
    T0=298.15
    DO 38 I=1,NM

```

```

CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
XE(I,1)=HTOP
XE(I,2)=S1TOP
XE(I,4)=DHTOP
XE(I,5)=DSTOP
XE(I,7)=PEXTOP
CALL TERKIM (I,EC,ECHM,EKTOP)
XE(I,3)=EC
IF(I.GT.NI) GO TO 40
EINEN=EINEN+XE(I,1)
EINEX=EINEX+XE(I,6)
GO TO 38
40 EOUTEN=EOUTEN+XE(I,1)
EOUTEX=EOUTEX+XE(I,6)
38 CONTINUE

C
C ENERGY BALANCE
C=(EINEN-EOUTEN)*1E-03
C EXERGY LOSSES FOR EVAPORATORS
EXLOS=(EINEX-EOUTEX)*1E-03
DQEN=0
RETURN
END

C-----
C ENERGY AND EXERGY CALCULATION FOR H2SO4 BOILING
C-----

SUBROUTINE BOIL(IS,KT,T,PP,STNG,STNL,MT,NI,NM,DQEN,EXLOS)
COMMON /TRANSO/A,K
COMMON /TRANST/AR,KA
COMMON /TRANS1/D1,D2,D
COMMON /TRANSE/TP,SPI1,SPI2,SPO1,SPO2
DIMENSION A(99,7),K(99,5),XE(20,7),D1(8,7),D2(8,7),AR(20,7)
DIMENSION KA(20,5),KT(9),MT(20)
100 I = IS
CALL EQ3SISHE(I,KT,T,PP,STNG,STNL)

C
DO 920 i=1,20
DO 911 j=1,7
911 AR(i,j) = 0
DO 909 j=1,5
909 KA(i,j) = 0
920 CONTINUE

C
REWIND 3
DO 925 I=1,99
925 READ(3,170) (A(I,J),J=1,7)
170 FORMAT(1X,5(2X,F6.4),2X,F6.1,2X,F5.2)
REWIND 4
DO 895 i=1,99
895 READ(4,180) (K(I,J),J=1,5)
180 FORMAT(1X,5(2X,I1))

C
EINEN=0
DO 5 I=1,20
DO 7 j=1,7
7 XE(I,J)=0
5 CONTINUE

C
DO 10 II=1,NM
I = MT(II)
DO 15 J=1,7
15 AR(II,J)= A(I,J)
DO 20 J=1,5

```

```

20 KA(II,J) = K(I,J)
10 CONTINUE

C
C      NESESSERY ENERGY AND ENTROPY CHANGE FOR BOILERS
C      HEATING SIDE
      I = SPI1
      CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
      HTOPI = HTOP
      S1TOPI = S1TOP

C
      I = SPO1
      CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
      HTOP1 = HTOP
      S1TOP1 = S1TOP
      I = SPO2
      CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
      HTOP2 = HTOP
      S1TOP2 = S1TOP
      DQEN = (HTOP1 + HTOPI - HTOPI)*1e-03

C
C      NESESSERY ENERGY AND ENTROPY CHANGE FOR BOILERS
C      COOLING SIDE
      HO1 = 0, HO2 = 0
      I=2
      IF(NM.eq.18) i = 7
      CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
      HI1 = HTOP

C
      IF(STNL.eq.0) GO TO 102
      I = NM-1
      WRITE(6,*)(ar(i,j),j=1,7)
      WRITE(6,*)(KA(i,j),j=1,5)
      CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
      HO1= HTOP
      I= NM
      CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
      HO2= HTOP
      GO TO 107
102  I = NM
      CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
      HO1 = HTOP

C
107  C = (HI1-HO1-HO2)*1E-03
      IF(ABS(DQEN-C).lt.0.05) GO TO 25
      T = T + .1
      GO TO 100

C
25  PEXTOP=0,EINEX=0,EOUTEN=0,EOUTEX=0,DHTOPN=0,HTOP=0,S1TOP=0
      C=0,TE=0,T=0,ENLOS=0,SQEN=0,EXLOS=0,DHTOPN=0
      T0=298.15

C
      DO 38 I=1,NM
      CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
      XE(I,1)=HTOP
      XE(I,2)=S1TOP
      XE(I,4)=DHTOP
      XE(I,5)=DSTOP
      XE(I,7)=PEXTOP
      CALL TERKIM (I,EC,ECHM,EKTOP)
      XE(I,3)=EC
      IF(I.GT.NI) GO TO 40
      EINEN=EINEN+XE(I,1)
      EINEX=EINEX+XE(I,6)

```

```

      GO TO 38
40  EOUTEN=EOUTEN+XE(I,1)
      EOUTEX=EOUTEX+XE(I,6)
38  CONTINUE
C
C  ENERGY BALANCE
C  C=(EINEN-EOUTEN)*1E-03
C  EXERGY LOSSES FOR EVAPORATORS
C  EXLOS=(EINEX-EOUTEX)*1e-03
      RETURN
      END
C-----
C          ENERGY AND EXERGY CALCULATION FOR AV-6, DR-1 (DECOMPOSER)
C-----
      SUBROUTINE DECOM(I,KT,T,PP,STNG,STNL,NM,DQEN,EXLOS)
      COMMON /TRANS0/A,K
      COMMON /TRANST/AR,KA
      COMMON /TRANS1/D1,D2,D
      DIMENSION A(99,7),K(99,5),AR(20,7),KA(20,5),XE(20,7),MT(3)
      DIMENSION KT(9)
C
      CALL EQ3SIS(I,KT,T,PP,STNG,STNL)
C
      IF(NM.EQ.3) GO TO 32
      MT(1)=I
      MT(2)= STNG
      GO TO 34
C
32  MT(1)=70
      MT(2)=71
      MT(3)=STNG
C
34  DO 920 I=1,20
      DO 911 J=1,7
911  AR(I,J) = 0
      DO 909 J=1,5
909  KA(I,J) = 0
920  CONTINUE
C
      REWIND 3
      DO 925 I=1,99
925  READ(3,170) (A(I,J),J=1,7)
170  FORMAT(1X,5(2X,F6.4),2X,F6.1,2X,F5.2)
      REWIND 4
      DO 895 I=1,99
895  READ(4,180) (K(I,J),J=1,5)
180  FORMAT(1X,5(2X,I1))
C
      DQEN = 0,EXLOS= 0
      DO 5 I=1,20
      DO 7 J=1,7
7  XE(I,J)=0
5  CONTINUE
C
      DO 10 II=1,NM
      I = MT(II)
      DO 15 J=1,7
15  AR(II,J)=A(I,J)
      DO 20 J=1,5
20  KA(II,J) = K(I,J)
10  CONTINUE
C
      DO 52 I=1,NM

```



```

CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
XE(I,1)=HTOP
WRITE(6,*)'MT(1),HTOP',MT(1),HTOP
XE(I,2)=S1TOP
XE(I,4)=DHTOP
XE(I,5)=DSTOP
XE(I,7)=PEXTOP
CALL TERKIM (I,EC,ECHM,EKTOP)
XE(I,3)=EC
52 CONTINUE

C
C PUT HERE INPUT HELIUM MAX TEM. AND P
T0=298.15
PHE= 45.
MASHE= 42.
IF(NM.eq.2) GO TO 35
THE1 = 925.200
DQEN = (XE(3,1)-XE(2,1)-XE(1,1))/1000
CALL TERHE(THE1,PHE,HHE,HHE0,SHE,SHE0,PEXHE)
HHEin = hhe
shein = she
The1 = 752.474
38 CALL TERHE(THE1,PHE,HHE,HHE0,SHE,SHE0,PEXHE)
C = DQEN -(MASHE*(HHEIN - HHE))/1000
IF(ABS(C).lt..03) GO TO 40
THE1 = THE1 +.1
GO TO 38
40 EXLOS=(-(T0*XE(1,2)-XE(1,7)-XE(1,3))- (T0*XE(2,2)-XE(2,7)-XE(2,3)
1 - T0*MASHE*(SHEIN-SHE)+ (T0*XE(3,2)-XE(3,7)-XE(3,3)))*1E-03
GO TO 109

C
35 DQEN = (XE(2,1)-XE(1,1))/1000
THE1 = 1180.
CALL TERHE(THE1,PHE,HHE,HHE0,SHE,SHE0,PEXHE)
HHEIN = HHE
SHEIN = SHE
THE1 = 924.5
47 CALL TERHE(THE1,PHE,HHE,HHE0,SHE,SHE0,PEXHE)
C = DQEN -(MASHE*(HHEIN - HHE))/1000
IF(ABS(C).lt..03) GO TO 41
THE1 = THE1 +.1
GO TO 47
41 EXLOS=(-(T0*XE(1,2)-XE(1,7)-XE(1,3))+(T0*XE(2,2)-XE(2,7)-XE(2,3)
1 - T0*MASHE*(SHEIN-SHE))*1E-03

C
109 DO 2 I=1,NM
2 MT(I) = 0

C
RETURN
END

C-----
C MASS BALANCE,ENERGY AND EXERGY BALANCE CALCULATION FOR
C MIXING OF STREAMS
C-----
SUBROUTINE MIXING (MM,NM,IN,RE,T,EXLOS)
CHARACTER*1 L(1)
COMMON /TRANS0/A,K
COMMON /TRANST/AR,KA
COMMON /TRANS1/D1,D2,D
DIMENSION A(99,7),K(99,5),XE(7,7),D1(10,7),D2(10,7),D(10,7)
DIMENSION AR(20,7),KA(20,5),MM(5)

```

```

DO 920 I=1,20
DO 911 J=1,7
911 AR(I,J) = 0
DO 909 J=1,5
909 KA(I,J) = 0
920 CONTINUE

c
REWIND 3
DO 925 I=1,99
925 READ(3,170) (A(I,J),J=1,7)
170 FORMAT(1X,5(2X,F6.4),2X,F6.1,2X,F5.2)
REWIND 4
DO 895 I=1,99
895 READ(4,180) (K(I,J),J=1,5)
180 FORMAT(1X,5(2X,I1))

c
DO 10 II=1,NM
I = MM(II)
DO 15 J=1,7
15 AR(II,J)=A(I,J)
DO 20 J=1,5
20 KA(II,J) = K(I,J)
10 CONTINUE

c
T0=298.15
TOPEN = 0,TOPS = 0,TOFW = 0,TOPKIM = 0
DO 52 I=1,NM
CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
XE(I,1)=HTOP
XE(I,2)=S1TOP
XE(I,7)=PEXTOP

c
TOPEN = TOPEN+XE(I,1)
TOPS = TOPS + XE(I,2)
TOFW = TOFW+ XE(I,7)
CALL TERKIM (I,EC,ECHM,EKTOP)
XE(I,3)=EKTOP
TOPKIM = TOPKIM + XE(I,3)

c
MASS BALANCESES BETWEEN OLD AND NEW STREAMS
IL = NM + 1
DO 45 J=1,5
AR(IL,J) =AR(IL,J)+AR(I,J)
IF(RE.EQ.3) GO TO 40
IF(AR(IL,J).EQ.0) GO TO 42
KA(IL,J) = 2
GO TO 45
42 KA(IL,J) = 5
GO TO 45
40 IF(AR(IL,J).EQ.0) GO TO 48
KA(IL,J) = 3
GO TO 45
48 KA(IL,J) = 5
45 CONTINUE
52 CONTINUE

c
I = IL
AR(I,6) = T
AR(I,7) = AR(NM,7)
55 CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
IF (ABS(TOPEN-HTOP).LE.ABS(5)) GO TO 60
AR(I,6)=AR(I,6)+.01
GO TO 55

```

```

60  CALL TF XIM (I,EC,ECHM,EKTOP)
    XE(I,3)= EKTOP
    EXLOS =(T0*(S1TOP - TOPS))*1e-03
    DO 450 j=1,7
450  A(in,j)=ar(11,j)
C
    DO 430 j=1,5
430  K(in,j)=KA(11,j)
C
    35  REWIND 3
    DO 900 I=1,99
900  WRITE(3,17) (A(I,j),j=1,7)
    17  FORMAT(1X,5(2X,F6.4),2X,F6.1,2X,F5.2)
    REWIND 4
    DO 890 i=1,99
890  WRITE(4,18) (K(I,j),j=1,5)
    18  FORMAT(1X,5(2X,I1))
C
    RETURN
    END
C-----
C      CALCULATION OF POWER AND EXERGY LOSSES FOR PUMPS
C-----
    SUBROUTINE PUMPS(II,POUT,DNMIX,PWR,EXLOS)
    COMMON /TRANST/AR,KA
    COMMON /TRANS1/D1,D2,D
    DIMENSION A(99,7),K(99,5),D1(8,7),D2(8,7),AR(20,7),KA(20,5)
    DIMENSION XE(5,7)
    DO 20 I=1,20
    DO 22 j=1,7
    AR(I,J) = 0
22  CONTINUE
20  CONTINUE
C
    DO 25 I=1,20
    DO 24 j=1,5
    KA(I,J) = 0
24  CONTINUE
25  CONTINUE
C
200  T0=298.15
    REWIND 3
    REWIND 4
C
    DO 998 i = 1,99
    READ(3,112)(A(I,J),J=1,7)
998  READ(4,111)(K(I,J),J=1,5)
112  FORMAT(1x,5(2x,f6.4),2x,f6.1,2x,f5.2)
111  FORMAT(1x,5(2x,i1))
C
    M2=64
    M4=18
    M5=98
    DP=POUT-A(II,7)
    ETA =.75
C
    PW =100.028E-3*(A(II,5)*M5+A(II,4)*M4+A(II,2)*M2)*(DP/DNMIX)
    PWR = PW/ETA
C
    50  DO 10 J=1,5
        A(II+1,J)=A(II,J)
    10  CONTINUE
        A(II+1,6) = a(II,6)

```

```

      A(II+1,7) = Pout
      DO 11 IL=1,5
      K(II+1,IL)=K(II,IL)
11  CONTINUE
C
C      DATA CAHINGING TO AR and TO KA
      DO 70 J=1,7
      AR(1,J) = A(II,J)
70  AR(2,J) = A(II+1,J)
C
      DO 72 J=1,5
      KA(1,J) = K(II,J)
72  KA(2,J) = K(II+1,J)
C
109  REWIND 3
      DO 900 I=1,99
800  WRITE(3,17) (A(I,J),J=1,7)
      17  FORMAT(1X,5(2X,F6.4),2X,F6.1,2X,F5.2)
      REWIND 4
      DO 890 I=1,99
890  WRITE(4,18) (K(I,J),J=1,5)
      18  FORMAT(1X,5(2X,I1))
C
C      EXERGY LOSSES PUMPS
      EXLOS=(PW/ETA) - PW+(XE(1,1)-TO*XE(1,2))-(XE(2,1) - TO*XE(2,2))
      WRITE(6,*) 'RESULT'
      WRITE(6,100) PW,EXLOS
100  FORMAT(1X,F5.3,1X,F5.3)
C
      RETURN
      END
-----
C      CALCULATION POWER AND EXERGY LOSSES FOR TURCOM
-----
      SUBROUTINE TURCOM(IS,MT,NM,NI,TOUT,POUT,EFIS,EFME,EQUIP,PWR,EXLOS)
      COMMON /TRANST/AR,KA
      COMMON /TRANS1/D1,D2,D
      DIMENSION A(99,7),K(99,5),D1(8,7),D2(8,7),AR(20,7),KA(20,5)
      DIMENSION XE(5,7),MT(20)
C
C      EFIS : ISENTROPIC EFFICIENCY
C      EFME : MECHANIC EFFICIENCY
C
      DO 920 I=1,20
      DO 911 J=1,7
911  AR(I,J) = 0
      DO 909 J=1,5
909  KA(I,J) = 0
920  CONTINUE
C
      REWIND 3
      DO 925 I=1,99
925  READ(3,170) (A(I,J),J=1,7)
      170  FORMAT(1X,5(2X,F6.4),2X,F6.1,2X,F5.2)
      REWIND 4
      DO 895 I=1,99
895  READ(4,180) (K(I,J),J=1,5)
      180  FORMAT(1X,5(2X,I1))
      EINEN=0
      DO 5 I=1,20
      DO 7 J=1,7
7  XE(I,J)=0
5  CONTINUE

```

```

C      DO 10 II=1,NM
        I = MT(II)
        DO 15 J=1,7
15     AR(II,J)=A(I,J)
        DO 20 J=1,5
20     KA(II,J) = K(I,J)
10     CONTINUE

C      HIN = 0,HOU = 0,HOUN = 0,DQEN = 0,DQ = 0,DELS = 0
        ENOU = 0,ENIN = 0
        T0=298.15

C      I = 1
        CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
        CALL TERKIM (I,EC,ECHM,EKTOP)
        ENIN = S1TOP -(PEXTOP+EC)/298.15
        HIN = HTOP

C      AR(2,7)= POUT
        AR(2,6)=TOUT
        IF(EQUIP.EQ.2) GO TO 50

C      THIS PART FOR CALCULATION OF TURBINES
26     I = 2
        CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
        CALL TERKIM (I,EC,ECHM,EKTOP)
        ENOU = S1TOP -(PEXTOP+EC)/298.15
        HOU = HTOP
        DELS = ENIN - ENOU
        IF(DELS.LT..0005) GO TO 2
        AR(2,6) = AR(2,6) + 0.1
        GO TO 26

C      2     DQEN =(HIN-HOU)*0.85
        HOUN = HIN-DQEN
        AR(2,6) = AR(2,6)+ 15

12     I = 2
        CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
        DQ = (HOUN - HTOP)*1E-03
        IF(DQ.LT.0.005) GO TO 35
        AR(2,6) = AR(2,6)+.1
        GO TO 12

C      THIS PART FOR CALCULATION OF COMPRESORS
50     I = 2
        CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
        CALL TERKIM (I,EC,ECHM,EKTOP)
        ENOU = S1TOP -(PEXTOP+EC)/298.15
        HOU = HTOP
        DELS = ENIN - ENOU
        IF(DELS.LT..005) GO TO 29
        AR(2,6) = AR(2,6) + 0.1
        GO TO 50

C      29     DQEN =(HOU-HIN)/0.85
        HOUN = HIN + DQEN
        AR(2,6) = AR(2,6)+23

27     I = 2
        CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
        DQ = (HOUN- HTOP)*1E-03
        IF(DQ.LT.ABS(0.0005)) GO TO 35
        AR(2,6) = AR(2,6)+.1

```

GO TO 27

C

35 II = IS+1
A(II,6) = AR(2,6)
A(II,7) = AR(2,7)

C

REWIND 3
DO 929 I=1,99
929 WRITE(3,177) (A(I,J),J=1,7)
177 FORMAT(1X,5(2X,F6.4),2X,F6.1,2X,F5.2)

C

PEXTOP=0,EINEX=0,EOUTEN=0,EOUTEX=0,DHTOPN=0,HTOP=0
S1TOP=0,C=0,TE=0,T=0,ENLOS=0,SQEN=0,EXLOS=0,DHTOPN=0
T0=298.15

C

DO 38 I=1,NM
CALL TERDAT(I,HTOP,DHTOP,S1TOP,DSTOP,PEXTOP)
XE(I,1)=HTOP
XE(I,2)=S1TOP
XE(I,4)=DHTOP
XE(I,5)=DSTOP
XE(I,7)=PEXTOP
CALL TERKIM (I,EC,ECHM,EKTOP)
XE(I,3)=EC
IF(I.GT.NI) GO TO 40
EINEN=EINEN+XE(I,1)
EINEX=EINEX+XE(I,6)
GO TO 38
40 EOUTEN=EOUTEN+XE(I,1)
EOUTEX=EOUTEX+XE(I,6)
38 CONTINUE

C

IF(EQUIP.EQ.2) GO TO 52
PWR = (EINEN - EOUTEN)*1E-03
EXLOS = (EINEX-EOUTEX)*1E-03
GO TO 53
52 PWR = (EOUTEN - EINEN)*1E-03
EXLOS = (EINEX-EOUTEX)*1E-03

C

53 RETURN
END

C

C-----
SUBROUTINE FOR EQUILIBRIUM
C-----

C

SUBROUTINE EQ3SIS(I1,KT,T,FP,STNG,STNL)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON /TRANS0/A,K
COMMON /TRANS1/D1,D2,D
COMMON /TRANS /DG,P,TE,TH,TO,TS,TT
COMMON /TRANS /KE,LI,LT
COMMON /TRANS1/XH,XO,XS
EXTERNAL FCN,DNEQNF,UMACH
CHARACTER*8 L(10)
CHARACTER*8 M(10)
CHARACTER*2 NN(1)
DIMENSION A(99,7),K(99,5),D1(10,7),D2(10,7),XGUESS(30),X(30),R(9)
DIMENSION KE(9),KT(8),DG(8),XH(13),XO(13),XS(13),F(30)
REWIND 3
REWIND 4

C

DO 998 I = 1,99
READ(3,112)(A(I,J),J=1,7)
998 READ(4,111)(K(I,J),J=1,5)

```

112  FORMAT(1x,5(2x,f6.4),2x,f6.1,2x,f5.2)
111  FORMAT(1x,5(2x,i1))
    DO 907 I=1,8
907  KE(I) = 0
c
960  DO 905 I=1,8
    R(I)=0
    KE(I)=KT(I)
905  CONTINUE
c
    DO 902 I=1,13
    XH(I)=0
    XO(I)=0
902  XS(I)=0

    DO 970 I=1,30
    X(I) = 0
970  XGUESS(I) = 0
c
    DO 972 I=1,8
972  DG(I) = 0
    XGUESS(1) = 1.
    XGUESS(2) = 1.
    XGUESS(3) = 1.
c
    IF(K(IL,1).NE.5) GO TO 330
    R(1)=0
    GO TO 304
330  WRITE(6,*) ' O2 ? '
    R(1)=A(IL,1)
c
304  IF(K(IL,2).NE.5) GO TO 332
    R(2)=0
    GO TO 306
332  WRITE(6,*) ' SO2 ? '
    R(2)= A(IL,2)
c
306  IF(K(IL,3).NE.5) GO TO 336
    R(4)=0
    GO TO 310
336  WRITE(6,*) ' SO3 ? '
    R(3) = A(IL,3)
310  IF(K(IL,4).NE.5) GO TO 338
    R(4)=0
    GO TO 312
338  WRITE(6,*) ' H2O ? '
    R(4) = A(IL,4)
c
312  IF(K(IL,5).NE.5) GO TO 342
    R(5)=0
    GO TO 318
342  WRITE(6,*) ' H2SO4 ? '
    R(5)= A(IL,5)
c
c  WE CAN CHECK MASSES FROM HERE
c  TOTAL OF HYDROGEN ,OXYGEN,SULPHUR
c 318 TH = 2*R(5)+2*R(4)
    TO =2*(R(1)+R(2))+ R(4) + 3*R(3)+4*(R(5))
    TS = R(2)+R(3)+R(5)
    TE = 0

    WRITE(6,*) 'TOTMASS',TH,TS,TO
    TINM = 0

```

```

DO 343 I=1,8
343 TINM = TINM+R(I)
TT = T
P = PF
RR=8.314
c
J = 3
LI = 3
lt = 3
DO 12 I=1,8
IF(KE(I).EQ.6) GO TO 13
12 CONTINUE
KE(6) = 0
GO TO 14
13 J = J+1
LI = LI + 1
lt = lt+1
I = 6
CALL TERDAT1(KE,I,TT,DGF)
DG(6)= DGF
XGUESS(J) = R(4)/6*(TT/350)
XH(J) = 2
XO(J) = 1
XS(J) = 0
14 DO 18 I=1,8
IF(KE(I).EQ.8) GO TO 17
18 CONTINUE
KE(8) = 0
GO TO 16
17 J = J + 1
LI = LI+1
lt = lt+1
I = 8
CALL TERDAT1(KE,I,TT,DGF)
DG(8)= DGF
XGUESS(J) = 1-XGUESS(J-1)
XH(J) = 2
XO(J) = 4
XS(J) = 1

```

```

c
16 DO 27 I=1,8
IF(KE(I).EQ.3) GO TO 29
27 CONTINUE
KE(3) = 0
GO TO 26
29 J = J + 1
LI = LI + 1
lt = lt+1
I = 3
CALL TERDAT1(KE,I,TT,DGF)
DG(3)= DGF
XGUESS(J) = (R(2)*.1)/6
XS(J) = 1.
XO(J) = 2.
XH(J) = 0.

```

```

c
26 DO 37 I = 1,8
IF(KE(I).EQ.5) GO TO 38
37 CONTINUE
KE(5)=0
GO TO 36
38 J = J + 1
lt = lt+1

```



```

I = 5
CALL TERDAT1(KE,I,TT,DGF)
DG(5)= DGF
XGUESS(J) = (R(4)*1.5)/3
XH(J) = 2.
XO(J) = 1.
XS(J) = 0.

```

```

c
36 DO 47 I=1,8
   IF(KE(I).EQ.7) GO TO 48
47 CONTINUE
   KE(7) = 0
   GO TO 46
48 J = J+1
   lt = lt + 1
   I = 7
   CALL TERDAT1(KE,I,TT,DGF)
   DG(7)= DGF
   XGUESS(J) = (R(5)*5.)/90.
   XH(J) = 2
   XO(J) = 4
   XS(J) = 1

```

```

c
46 DO 57 I=1,8
   IF(KE(I).EQ.2) GO TO 58
57 CONTINUE
   KE(2) = 0
   GO TO 56
58 J = J + 1
   lt = lt + 1
   I = 2
   CALL TERDAT1(KE,I,TT,DGF)
   DG(2)= DGF
   XGUESS(J) = (R(2)*.3)/1.2
   XO(J) = 2
   XS(J) = 1
   XH(J) = 0

```

```

c
56 DO 67 I=1,8
   IF(KE(I).EQ.4) GO TO 68
67 CONTINUE
   KE(4) = 0
   GO TO 66
68 J = J+1
   lt = lt + 1
   I = 4
   CALL TERDAT1(KE,I,TT,DGF)
   DG(4)= DGF
   XGUESS(J) = (R(5)+r(3)/.00015)*.001*(tt/600.)
   XH(J) = 0
   XO(J) = 3
   XS(J) = 1

```

```

c
66 DO 77 I=1,8
   IF (KE(I).EQ.1) GO TO 78
77 CONTINUE
   DG(1)= 0
   GO TO 76
78 KE(1)= 1
   DG(1)= 0
   j = j + 1
   lt = lt + 1
   XGUESS(J) = R(1)/TINM

```

```

XH(J) = 0
XO(J) = 2
XS(J) = 0

```

```

c      IF(11.gt.3) GO TO 76
      J = J+1
      XGUESS(J) = TINM*.95
      GO TO 79

```

```

c      76  J = J+1
          XGUESS(J) =TINM*.10*TT/350.
          J= J+1
          XGUESS(J) =TINM - XGUESS(J-1)*1.05
      79  N1 = J
          N = N1

```

```

c      ERRREL = .0001
      ITMAX = 100
      CALL UMACH(2,NOUT)

```

```

c      FIND THE SOLUTION
      500 CALL DNEQNF(FCN,ERRREL,N,ITMAX,XGUESS,X,FNORM)
          DO 103 I=4,N
      103 IF(I.lt.0) GO TO 500

```

```

c      CALL WRIRES(KE,FNORM,11,1t,N,X,STNG,STNL,TT,P)
      RETURN
      END

```

SUBROUTINE FOR EQUILIBRIUM FOR RETURN STREAMS

```

SUBROUTINE EQ3SISHE(11,KT,T,PF,STNG,STNL)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON /TRANS0/A,K
COMMON /TRANS1/D1,D2,D
COMMON /TRANS /DG,P,TE,TH,TO,TS,TT
COMMON /TRANS /KE,LI,LT
COMMON /TRANSI/XH,XO,XS
EXTERNAL FCN,DNEQNF,UMACH
CHARACTER*8 L(10)
CHARACTER*8 M(10)
CHARACTER*2 NN(1)
DIMENSION A(99,7),K(99,5),D1(10,7),D2(10,7),XGUESS(30),X(30)
DIMENSION R(9),KE(9),KT(9),DG(8),XH(13),XO(13),XS(13),F(30)
REWIND 3
REWIND 4

```

```

c      DO 998 I = 1,99
          READ(3,112)(A(I,J),J=1,7)
      998 READ(4,111)(K(I,J),J=1,5)
      112 FORMAT(1x,5(2x,f6.4),2x,f6.1,2x,f5.2)
      111 FORMAT(1x,5(2x,11))

```

```

c      DO 907 I=1,8
      907 KE(I) = 0

```

```

c      960 DO 905 I=1,9
          R(I)=0
          KE(I)=KT(I)
      905 CONTINUE

```

```

c      DO 902 I=1,13
          XH(I)=0

```

```

      XO(I)=0
902  XS(I)=0
c
      DO 970 I=1,30
      X(I) = 0
970  XGUESS(I) = 0
      TE=0
c
      DO 972 I=1,8
972  DG(I) = 0
      XGUESS(1) = 1.
      XGUESS(2) = 1.
      XGUESS(3) = 1.
c
      IF(K(IL,1).NE.5) GO TO 330
      R(1)=0
      GO TO 304
330  WRITE(6,*) ' O2 ? '
      R(1)=A(IL,1)
c
304  IF(K(IL,2).NE.5) GO TO 332
      R(2)=0
      GO TO 306
332  WRITE(6,*) ' SO2 ? '
      R(2)= A(IL,2)
c
306  IF(K(IL,3).NE.5) GO TO 336
      R(3)=0
      GO TO 310
336  WRITE(6,*) ' SO3 ? '
      R(3) = A(IL,3)
310  IF(K(IL,4).NE.5) GO TO 338
      R(4)=0
      GO TO 312
338  WRITE(6,*) ' H2O ? '
      R(4) = A(IL,4)
c
312  IF(K(IL,5).NE.5) GO TO 342
      R(5)=0
      GO TO 318
342  WRITE(6,*) ' H2SO4 ? '
      R(5)= A(IL,5)
c
318  IF(KE(9).EQ.0) GO TO 321
      R(9) = A(IL,1)+A(IL,2)
      R(1) = 0
      R(2) = 0
c
c      WE CAN CHECK MASSES FROM HERE
c      TOTAL OF HYDROGEN ,OXYIGEN,SULPHUR
321  TH = 2*R(5)+2*R(4)
      TO = R(4) + 3*R(3)+4*(R(5))
      TS = R(3)+R(5)
      TE = R(9)
c
      WRITE(6,*) 'TOTMASS',TH,TS,TO,TE
      TINM = 0
      DO 343 I=1,9
343  TINM = TINM+R(I)
      TT = T
      P = PP
      WRITE(6,*) 'TT,P',TT,P
      RR=8.314

```

c

```

      J = 3
      LI = 3
      lt = 3
      DO 12 I=1,8
      IF(KE(I).EQ.6) GO TO 13
12    CONTINUE
      KE(6) = 0
      GO TO 14
13    J = J+1
      LI = LI + 1
      lt = lt+1
      I = 6
      CALL TERDAT1(KE,I,TT,DGF)
      DG(6)= DGF
      XGUESS(J) = (R(4)/tinm)*1.1/(tt/298.)
      XH(J) = 2
      XO(J) = 1
      XS(J) = 0
14    DO 18 I=1,8
      IF(KE(I).EQ.8) GO TO 17
18    CONTINUE
      KE(8) = 0
      GO TO 16
17    J = J + 1
      LI = LI+1
      lt = lt+1
      I = 8
      CALL TERDAT1(KE,I,TT,DGF)
      DG(8)= DGF
      XGUESS(J) = 1-XGUESS(j-1)*.075
      XH(J) = 2
      XO(J) = 4
      XS(J) = 1

```

c

```

16    DO 27 I=1,8
      IF(KE(I).EQ.3) GO TO 29
27    CONTINUE
      KE(3) = 0
      GO TO 26
29    J = J + 1
      LI = LI + 1
      lt = lt+1
      I = 3
      CALL TERDAT1(KE,I,TT,DGF)
      DG(3)= DGF
      XGUESS(J) = (R(2)*.1)/6
      XS(J) = 1.
      XO(J) = 2.
      XH(J) = 0.

```

c

```

26    DO 37 I = 1,8
      IF(KE(I).EQ.5) GO TO 38
37    CONTINUE
      KE(5)=0
      GO TO 36
38    J = J + 1
      lt = lt+1
      I = 5
      CALL TERDAT1(KE,I,TT,DGF)
      DG(5)= DGF
      XGUESS(J) = (R(4)*1.5)/8
      XH(J) = 2.

```

```

      XO(J) = 1.
      XS(J) = 0.
C
36 DO 47 I=1,8
   IF(KE(I).EQ.7) GO TO 48
47 CONTINUE
   KE(7) = 0
   GO TO 46
48 J = J+1
   lt =lt + 1
   I = 7
   CALL TERDAT1(KE,I,TT,DGF)
   DG(7)= DGF
   XGUESS(J) = (R(5)*5.)/22.
   XH(J) = 2
   XO(J) = 4
   XS(J) = 1
46 DO 57 I=1,8
   IF(KE(I).EQ.2) GO TO 58
57 CONTINUE
   KE(2) = 0
   GO TO 56
58 J = J + 1
   lt = lt + 1
   I = 2
   CALL TERDAT1(KE,I,TT,DGF)
   DG(2)= DGF
   XGUESS(J) = .18
   XGUESS(J) = (R(2)*.3)/1.2
   XO(J) = 2
   XS(J) = 1
   XH(J) = 0
C
56 DO 67 I=1,8
   IF(KE(I).EQ.4) GO TO 68
67 CONTINUE
   KE(4) = 0
   GO TO 66
68 J = J+1
   lt = lt + 1
   I = 4
   CALL TERDAT1(KE,I,TT,DGF)
   DG(4)= DGF
   XGUESS(j) = r(3)/35.
   XH(J) = 0
   XO(J) = 3
   XS(J) = 1
C
66 DO 77 I=1,8
   IF (KE(I).EQ.1) GO TO 78
77 CONTINUE
   DG(1)= 0
   GO TO 76
78 DG(1)= 0
   j = j + 1
   lt = lt + 1
   XGUESS(J) = R(1)/tinm
   XH(J) = 0
   XO(J) = 2
   XS(J) = 0

76 IF(KE(9).EQ.9) GO TO 82
   KE(9) = 0

```

```

      GO TO 86
82  KE(9) = 9
      J = J+1
      LT = LT+1
      XGUESS(J) = R(9)/(.95*TINM)
      J = J+1
      XGUESS(J) = 0.5*TINM
C
86  IF(LI.GT.3) GO TO 89
      j = j+1
      XGUESS(J) = TINM*1.15
      GO TO 79
C
89  j = j+1
      XGUESS(J) = (TINM/2.2)*(TT/385.)
      j = j+1
      XGUESS(J) = TINM - XGUESS(J-1)
C
79  N1 = J
      N = N1
C  SET VALUES OF INITIAL GUESS FOR XGUESS
      ERRREL = .0001
      ITMAX = 100
      CALL UMACH(2,NOUT)
C  FIND THE SOLUTION
500 CALL DNEQNF(FCN,ERRREL,N,ITMAX,XGUESS,X,FNORM)
      DO 103 i=4,n
103 IF(i.lt.0) GO TO 500
C
      CALL WRIRES(KE,FNORM,LI,LT,N,X,STNG,STNL,TT,P)
      RETURN
      END
-----
C  SUBROUTINE FOR ITERATION EQUATION
-----
C  SUBROUTINE FCN(X,F,N)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      COMMON /TRANS /DG,P,TE,TH,TO,TS,TT
      COMMON /TRANS /KE,LI,LT
      COMMON /TRANS1 /XH,XO,XS
      DIMENSION KE(9),DG(8),XH(13),XO(13),XS(13),F(30),X(30)
C
      RR = 8.314
      DO 102 I=4,lt
      IF(X(I).GT.1) X(I) = .9999*(X(I)-.5)/(X(I)**2)
102 IF(X(I).le.0) X(I) = .00001
C
      IF(li.gt.3) GO TO 95
      IF(X(n).le.0) X(I)=1
      GO TO 96
95 DO 103 I=n-1,n
103 IF(X(I).le.0) X(i) = 1.
96 I = 3
      AC1 = 1
      AC2 = 1
C
      IF(KE(6).NE.6) GO TO 30
      IF(KE(8).NE.8) GO TO 30
C
      X2= X(i+1)
      X1= X(i+2)
      CALL EXCESE(TT,X1,X2,GE,AC1,AC2)
30 IF(KE(6).NE.6) GO TO 40

```

```

      I = I+1
      F(I) = DG(6)/(RR*TT)+ DLOG(AC2*X(1))+(2*X(1)+X(3))
40  IF(KE(8).NE.8) GO TO 50
      I = I+1
      F(I) = DG(8)/(RR*TT)+ DLOG(AC1*X(1)) + (2*X(1)+
1      4*X(3)+X(2))
c
50  IF(KE(3).NE.3) GO TO 20
      I = I+1
      F(I) = DG(3)/(RR*TT) + DLOG(X(I)) + 2*X(3) + X(2)
c
20  IF(KE(5).NE.5) GO TO 60
      I = I+1
      F(I) = DG(5)/(RR*TT) + DLOG(X(I)) + DLOG(P)+2*X(1) + X(3)
c
60  IF(KE(7).NE.7) GO TO 70
      I = I+1
      F(I) = DG(7)/(RR*TT) + DLOG(X(I))+ DLOG(P)
1      + 4*X(3) + X(2) + 2*X(1)
c
70  IF(KE(2).NE.2) GO TO 80
      I = I+1
      F(I) = DG(2)/(RR*TT) + DLOG(X(I)) + DLOG(P)
1      + 2*X(3) + X(2)
c
80  IF(KE(4).NE.4) GO TO 90
      I = I+1
      F(I) = DG(4)/(RR*TT) + DLOG(X(I)) + DLOG(P)
1      + 3*X(3) + X(2)
c
90  IF(KE(1).NE.1) GO TO 100
      I = I+1
      F(I) = DLOG(X(I)) + DLOG(P) + 2*X(3)
c
100 XTOFG = 0,XHG = 0,XOG = 0,XSG = 0
      IF(LI.EQ.3) GO TO 150
c
      IF(KE(9).NE.9) GO TO 101
      I = I+1
      F(i) = X(i)*X(n-1) - TE
      I = I+1
      F(i) = DLOG(X(i-1)) +DLOG(P) +X(i)
c
101 XTOPL = 0,XHL = 0,XOL = 0,XSL = 0
      DO 105 I= 4,LI
      XHL = XHL+X(I)*XH(I)
      XOL = XOL+X(I)*XO(I)
      XSL = XSL+X(I)*XS(I)
105  XTOPL = XTOPL + X(I)
c
      lp = li+1
      XTOFG=0
      DO 110 I=Lp,lt
      XHG = XHG+X(I)*XH(I)
      XOG = XOG+X(I)*XO(I)
      XSG = XSG+X(I)*XS(I)
110  XTOFG = XTOFG+X(I)
c
      F(1) = XOG*X(n-1) + XOL*X(n) - TO
      F(2) = XHG*X(n-1) + XHL*X(n) - TH
      F(3) = XSG*X(n-1) + XSL*X(n) - TS
      F(n-1) = XTOFG - 1
      F(n) = XTOPL - 1

```

GO TO 160

```

C
150 IF(KE(9).NE.9) GO TO 121
    I = I+1
    F(1) = X(I)*X(n) - TE
    I = I+1
    F(1) = DLOG(X(I-1)) + DLOG(P)+ X(I)

```

```

C
121 DO 120 I=4,1t
    XHG = XHG+X(I)*XH(I)
    XOG = XOG+X(I)*XO(I)
    XSG = XSG+X(I)*XS(I)
120 XTOFG = XTOFG + X(I)

```

```

C
    F(1) = XOG*X(n) - TO
    F(2) = XHG*X(n) - TH
    F(3) = XSG*X(n) - TS
    F(n) = XTOFG - 1
160 RETURN
    END

```

C-----
C TERDAT1 CALCULATION
C-----

```

SUBROUTINE TERDAT1(KE,M,TT,DGF)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON /TRANS1/D1,D2,D
DIMENSION D1(10,7),D2(10,7),D(10,7),KE(8)
REWIND 1
REWIND 2
READ(1,14) ((D1(I,J),J=1,7),I=1,10)
READ(2,14) ((D2(I,J),J=1,7),I=1,10)
14  FORMAT(1X,E15.8,1X,E15.8,1X,E15.8,1X,E15.8,1X,E15.8,1X,E15.8,
11X,E15.8,1X,E15.8)

```

```

C
DGF = 0,PEXTOP=0,PEXO2=0,PEXS02=0,PEXH2O=0,PEXS03=0
PEXH2S=0,FH02=0,H02=0,FS02=0,S02=0,HS02 =0,SS02= 0
HS03=0,SS03= 0,HH2O= 0,SH2O = 0,HH2S04 = 0,SH2S04 = 0
HS = 0,HH2 = 0,HE = 0,SE = 0,HE0 = 0,SE0 = 0
TO = 298.15
R = 8.314

```

C-----
C CALCULATION OF FORMATION ENTHALPY AND ENTROPY AT 298.15
C-----

```

FHS02=R*(D2(2,1)*T0+(D2(2,2)/2)*(T0**2)+(D2(2,3)/3)*(T0**3)+
1  (D2(2,4)/4)*(T0**4)+(D2(2,5)/5)*(T0**5)+D2(2,6))
FSS02=R*(D2(2,1)*DLOG(T0)+D2(2,2)*T0+(D2(2,3)/2)*(T0**2)+
1  (D2(2,4)/3)*(T0**3)+(D2(2,5)/4)*(T0**4)+D2(2,7))
FHS02L=R*(D2(3,1)*T0+(D2(3,2)/2)*(T0**2)+(D2(3,3)/3)*(T0**3)+
1  (D2(3,4)/4)*(T0**4)+(D2(3,5)/5)*(T0**5)+D2(3,6))
FSS02L=R*(D2(3,1)*DLOG(T0)+D2(3,2)*T0+(D2(3,3)/2)*(T0**2)+
1  (D2(3,4)/3)*(T0**3)+(D2(3,5)/4)*(T0**4)+D2(3,7))
FHS03=R*(D2(4,1)*T0+(D2(4,2)/2)*(T0**2)+(D2(4,3)/3)*(T0**3)+
1  (D2(4,4)/4)*(T0**4)+(D2(4,5)/5)*(T0**5)+D2(4,6))
FSS03=R*(D2(4,1)*DLOG(T0)+D2(4,2)*T0+(D2(4,3)/2)*(T0**2)+
1  (D2(4,4)/3)*(T0**3)+(D2(4,5)/4)*(T0**4)+D2(4,7))
FHH2O=R*(D2(5,1)*T0+(D2(5,2)/2)*(T0**2)+(D2(5,3)/3)*(T0**3)+
1  (D2(5,4)/4)*(T0**4)+(D2(5,5)/5)*(T0**5)+D2(5,6))
FSH2O=R*(D2(5,1)*DLOG(T0)+D2(5,2)*T0+(D2(5,3)/2)*(T0**2)+
1  (D2(5,4)/3)*(T0**3)+(D2(5,5)/4)*(T0**4)+D2(5,7))
FHH2OL=R*(D2(6,1)*T0+(D2(6,2)/2)*(T0**2)+(D2(6,3)/3)*(T0**3)+
1  (D2(6,4)/4)*(T0**4)+(D2(6,5)/5)*(T0**5)+D2(6,6))
FSH2OL=R*(D2(6,1)*DLOG(T0)+D2(6,2)*T0+(D2(6,3)/2)*(T0**2)+
1  (D2(6,4)/3)*(T0**3)+(D2(6,5)/4)*(T0**4)+D2(6,7))

```



```

      FHH2SO=R*(D2(7,1)*T0+(D2(7,2)/2)*(T0**2)+(D2(7,3)/3)*(T0**3)+
1      (D2(7,4)/4)*(T0**4)+(D2(7,5)/5)*(T0**5)+D2(7,6))
      FSH2SO=R*(D2(7,1)*DLOG(T0)+D2(7,2)*T0+(D2(7,3)/2)*(T0**2)+
1      (D2(7,4)/3)*(T0**3)+(D2(7,5)/4)*(T0**4)+D2(7,6))
      FSH2SO FHH2SL=R*(D2(8,1)*T0+(D2(8,2)/2)*(T0**2)+(D2(8,3)/3)*
1      (T0**3)+(D2(8,4)/4)*(T0**4)+(D2(8,5)/5)*(T0**5)+D2(8,6))
      FSH2SL=R*(D2(8,1)*DLOG(T0)+D2(8,2)*T0+(D2(8,3)/2)*(T0**2)+
1      (D2(8,4)/3)*(T0**3)+(D2(8,5)/4)*(T0**4)+D2(8,7))

C
      FSH2 = 0, FSS = 0

C
      -----
      T=TT
      IF (T.LE.1000.0) GO TO 200
      DO 52 I0=1,10
      DO 54 J0=1,7
      D(I0,J0)=D1(I0,J0)
54  CONTINUE
52  CONTINUE
      GO TO 4
200  DO 56 I0=1,10
      DO 58 J0=1,7
      D(I0,J0)=D2(I0,J0)
58  CONTINUE
56  CONTINUE
4    T=TT
C    F=P
      R=8.3143
      T0=298.15
      P0=1
      T1=T-T0
      T2=(T**2)-(T0**2)
      T3=(T**3)-(T0**3)
      T4=(T**4)-(T0**4)
      T5=(T**5)-(T0**5)

C
      HH2 = R*(D(9,1)*T1+(D(9,2)/2)*T2+(D(9,3)/3)*T3+(D(9,4)
1      /4)*T4+(D(9,5)/5)*T5)
      SH2= FSH2+R*(D(9,1)*DLOG(T)+D(9,2)*T+(D(9,3)/2)*T**2
1      +(D(9,4)/3)*T**3+(D(9,5)/4)*T**4+D(9,7))

C
      IF(T.LE.700) GO TO 202
      IF(T.LT.800) GO TO 206
      IF(T.GE.800) GO TO 208
202  HS =4186.8*(-4.5999+.019741*T-.16938E-4*T**2+.81207E-8*T**3)
      SS =4.1868*(-9.496+.083882*T-.10379E-3*T**2+.50265E-7*T**3)
      GO TO 210
206  HS = 4186.8*(.13825*T-93.071)
      SS = 4.1868*(.15762*T-94.733)
      GO TO 210
208  HS = 4186.8*(14.327+3.5094E-3*T+7.9368E-7*T**2-2.2728E-10*T**3)
      SS = 4.1868*(24.014+.013949*T-.73090E-5*T**2+1.6905E-9*T**3)

C
C    IF (KE(M)-1) 9,8,9
210  HO2=FHO2+R*(D(1,1)*T1+(D(1,2)/2)*T2+(D(1,3)/3)*T3+
1      (D(1,4)/4)*T4+(D(1,5)/5)*T5)
      SO2=FSO2+R*(D(1,1)*DLOG(T)+D(1,2)*T+(D(1,3)/2)*T**2+
1      (D(1,4)/3)*T**3+(D(1,5)/4)*T**4+D(1,7))
      DGF=0
      IF(KE(M)-2) 11,13,11
13  HSO2=FHSO2+R*(D(2,1)*T1+(D(2,2)/2)*T2+(D(2,3)/3)*T3+(D(2,4)/4)
1      *T4+(D(2,5)/5)*T5)
      SSO2=FSSO2+R*(D(2,1)*DLOG(T/T0)+D(2,2)*T1+(D(2,3)/2)*T2+
1      (D(2,4)/3)*T3+(D(2,5)/4)*T4)

```

```

DGF=(HSO2-HS-HO2)-T*(SSO2-(SS+SO2))
GO TO 32
11 IF(KE(M)-3) 15,12,15
12 HSO2=FHSO2L+R*(D(3,1)*T1+(D(3,2)/2)*T2+(D(3,3)/3)*T3+(D(3,4)/4)
1   *T4+(D(3,5)/5)*T5)
SSO2=FSSO2L+R*(D(3,1)*DLOG(T/T0)+D(3,2)*T1+(D(3,3)/2)*T2+(D(3,4)
1   /3)*T3+(D(3,5)/4)*T4)
DGF=(HSO2-HS-HO2) - T*(SSO2-(SS+SO2))
GO TO 32
15 IF(KE(M)-4) 20,18,20
18 HSO3=FHSO3+R*(D(4,1)*T1+(D(4,2)/2)*T2+(D(4,3)/3)*T3+(D(4,4)/4)
1   *T4+(D(4,5)/5)*T5)
SSO3=FSSO3+R*(D(4,1)*DLOG(T/T0)+D(4,2)*T1+(D(4,3)/2)*T2+(D(4,4)
1   /3)*T3+(D(4,5)/4)*T4)
DGF= (HSO3-HS-1.5*HO2)-T*(SSO3-(SS+1.5*SO2))
GO TO 32
20 IF(KE(M)-5) 22,24,22
24 HH2O=FHH2O+R*(D(5,1)*T1+(D(5,2)/2)*T2+(D(5,3)/3)*T3+(D(5,4)/4)
1   *T4+(D(5,5)/5)*T5)
SH2O=FSH2O+R*(D(5,1)*DLOG(T/T0)+D(5,2)*T1+(D(5,3)/2)*T2
1   +(D(5,4)/3)*T3+(D(5,5)/4)*T4)
DGF= (HH2O-HH2-.5*HO2)-T*(SH2O-(SH2+.5*SO2))
GO TO 32
22 IF(KE(M)-6) 26,23,26
23 HH2O=FHH2OL+R*(D(6,1)*T1+(D(6,2)/2)*T2+(D(6,3)/3)*T3+(D(6,4)/4)
1   *T4+(D(6,5)/5)*T5)
SH2O=FSH2OL+R*(D(6,1)*DLOG(T/T0)+D(6,2)*T1+(D(6,3)/2)*T2+(D(6,4)
1   /3)*T3+(D(6,5)/4)*T4)
DGF=(HH2O-HH2-.5*HO2)-T*(SH2O-(SH2+.5*SO2))
GO TO 32
26 IF(KE(M)-7) 28,30,28
30 HH2SO4=FHH2SO+R*(D(7,1)*T1+(D(7,2)/2)*T2+(D(7,3)/3)*T3+
1   (D(7,4)/4)*T4+(D(7,5)/5)*T5)
SH2SO4=FSH2SO+R*(D(7,1)*DLOG(T/T0)+D(7,2)*T1+(D(7,3)/2)*T2+
1   (D(7,4)/3)*T3+(D(7,5)/4)*T4)
DGF= (HH2SO4-HS-HH2-2*HO2)-T*(SH2SO4- (SS+SH2+2*SO2))
WRITE(6,*) 'HH2SO4,SH2SO4'
WRITE(6,*) HH2SO4,SH2SO4
GO TO 32
28 IF(KE(M)-8) 32,29,32
29 HH2SO4=FHH2SL+R*(D(8,1)*T1+(D(8,2)/2)*T2+(D(8,3)/3)*T3+
1   (D(8,4)/4)*T4+(D(8,5)/5)*T5)
SH2SO4=FSH2SL+R*(D(8,1)*DLOG(T/T0)+D(8,2)*T1+(D(8,3)/2)*T2+
1   (D(8,4)/3)*T3+(D(8,5)/4)*T4)
DGF= (HH2SO4-HH2-HS-2*HO2) - T*(SH2SO4 - (SS+SH2+2*SO2))
32 RETURN
END

```

C-----
C CALCULATION OF ACTIVITIES
C-----

```

SUBROUTINE EXCESE(TT,X1,X2,GE,AC1,AC2)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL MM,II

```

C

```

E1= -(TT-373.15)/325.643
E2= -(TT-373.15)/561.979
E3= -(TT-373.15)/151.339
MM= 11.2759-.0015584*(TT-373.15)
II= .27414+1.99779*dexp(E3)
CC= -4.51494+21.3098*dexp(E1)
A12= -4.67533+9.31053*dexp(E2)
DI= -(1.99779/151.339)*dexp(E3)
DM= -.0015584

```

```

DC= -(21.3098/325.643)*dexp(E1)
DA= -(9.31053/561.678)*dexp(E2)
RR = 8.3143
c  ACTIVITY COEFFICIENTS
c  WRITE (6,*) 'INSIDE EXCESS',X1,X2
AC1 =10**((CC*(X1**1.5+1.5*X1**.5*(1-X1))-1)+A12*(X2-X1*X2)
1   +II*X2**MM*(1-MM*X1))
AC2 =10**((-0.5*CC*X1**1.5+A12*X1*(1-X2)+II*(X2**MM*(1-MM*X1)
1   X1*(1-X2)))
RETURN
END

```

```

c -----
C  SUBROUTINE FOR WRITING OF EQUILIBRIUM RESULTS
C -----

```

```

SUBROUTINE WRIRES(KE,FNORM,I1,I2,N,X,STNG,STNL,TT,P)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION A(99,7),K(99,5),KE(9),X(30)
REWIND 3
REWIND 4

```

```

c  DO 905 I=1,99
    READ(3,901) (A(I,J),J=1,7)
905 READ(4,902) (K(I,J),J=1,5)
901 FORMAT(1X,5(2X,F6.4),2X,F6.1,2X,F5.2)
902 FORMAT(1X,5(2X,I1))

```

```

c  II = STNG
    JJ = STNL
    WRITE(6,*) 'itmax = ',itmax
    WRITE(6,*) 'fnorm = ',fnorm
    JJ = STNL
    WRITE(6,*) 'itmax=' ,itmax
    WRITE(6,*) 'fnorm=' ,fnorm
    IJ = 3
    IF(I1.EQ.3) GO TO 100
    WRITE(6,*) '- LIQUID PHASE -'
    WRITE(6,*) ' '
    IF(KE(8).NE.6) GO TO 10
    IJ = IJ + 1
    H2OL = X(IJ)*X(N)
    WRITE(6,*) 'H2O(L)'
    WRITE(6,19) H2OL
    IF(H2OL.LT.0.0001) GO TO 10
    A(JJ,4) = H2OL
    K(JJ,4) = 2
19  FORMAT(2X,F6.4)
10  IF(KE(8).NE.8) GO TO 20
    IJ = IJ + 1
    H2SO4L = X(IJ)*X(N)
    WRITE(6,*) 'H2SO4(L)'
    WRITE(6,29) H2SO4L
    IF(H2SO4L.LT.0.0001) GO TO 20
    A(JJ,5) = H2SO4L
    K(JJ,5) = 2
29  FORMAT(2X,F6.4)
20  IF(KE(3).NE.3) GO TO 30
    IJ = IJ + 1
    SO2L = X(IJ)*X(N)
    WRITE(6,*) 'SO2L'

```

```

WRITE(6,39) SO2L
IF(SO2L.LT.0.0001) GO TO 30
A(JJ,2) = SO2L
K(JJ,2) = 2
39 FORMAT(2x,f6.4)
30 A(JJ,6) = TT
A(JJ,7) = F

```

C

```

WRITE(6,*) ' '
WRITE(6,*) ' '
WRITE(6,*) '- GAS PHASE - '
WRITE(6,*) ' '
WRITE(6,*) ' '
IF(KE(5).NE.5) GO TO 40
IJ = IJ+1
H2O = X(IJ)*X(n-1)
WRITE(6,*) 'H2O'
WRITE(6,49) H2O
IF(H2O.LT.0.0001) GO TO 40
A(i1,4) = H2O
K(i1,4) = 3
49 FORMAT(2x,f6.4)
40 IF(KE(7).NE.7) GO TO 50
IJ = IJ+1
H2SO4 = X(IJ)*X(n-1)
WRITE(6,*) 'H2SO4'
WRITE(6,59) H2SO4
IF(H2SO4.LT.0.0001) GO TO 50
A(i1,5) = H2SO4
K(i1,5) = 3
59 FORMAT(2x,f6.4)
50 IF(KE(2).NE.2) GO TO 60
IJ = IJ+1
SO2 = X(IJ)*X(n-1)
WRITE(6,*) 'SO2'
WRITE(6,69) SO2
IF(SO2.LT.0.0001) GO TO 60
A(i1,2) = SO2
K(i1,2) = 3
69 FORMAT(2x,f6.4)
60 IF(KE(4).NE.4) GO TO 70
IJ = IJ+1
SO3 = X(IJ)*X(n-1)
WRITE(6,*) 'SO3'
WRITE(6,79) SO3
IF(SO3.LT.0.0001) GO TO 70
A(i1,3) = SO3
K(i1,3) = 3
79 FORMAT(2x,f6.4)
WRITE(6,*) ' '
70 IF(KE(1).NE.1) GO TO 75
IJ = IJ+1
O2 = X(IJ)*X(n-1)
WRITE(6,*) 'O2'
WRITE(6,89) O2
IF(O2.LT.0.0001) GO TO 75
A(i1,1) = O2
K(i1,1) = 3
89 FORMAT(2x,f6.4)
75 A(i1,6) = TT
A(i1,7) = F

```

C

```

IF(ke(9).ne.9) go to 93

```

```

      A(STNG,1) = A(41,1)
      K(STNG,1) = K(41,1)
C
      A(stng,2) = A(41,2)
      K(stng,2) = K(41,2)
16  FORMAT(1X,5(2X,I1))
93  GO TO 80
C
100 WRITE(6,*) ' '
    WRITE(6,*) ' - GAS PHASE - ' WRITE(6,*) ' '
    WRITE(6,*) ' '
    IF(KE(5).NE.5) GO TO 140
    IJ = IJ+1
    IF(X(IJ).LT.0.0000999) GO TO 140 H2O = X(IJ)*X(n)
    WRITE(6,*) 'H2O'
    WRITE(6,149) H2O
    A(II,4) = H2O
    K(II,4) = 3
149  FORMAT(2X,F6.4)
140  IF(KE(7).NE.7) GO TO 150
    IJ = IJ+1
    IF(X(IJ).LT.0.0000999) GO TO 150 H2SO4 = X(IJ)*X(n)
    WRITE(6,*) 'H2SO4'
    WRITE(6,159) H2SO4
    A(II,5) = H2SO4
    K(II,5) = 3
159  FORMAT(2X,F6.4)
150  IF(KE(2).NE.2) GO TO 160
    IJ = IJ+1
    IF(X(IJ).LT.0.0000999) GO TO 160 SO2 = X(IJ)*X(n)
    WRITE(6,*) 'SO2'
    WRITE(6,169) SO2
    A(II,2) = SO2
    K(II,2) = 3
169  FORMAT(2X,F6.4)
160  IF(KE(4).NE.4) GO TO 170
    IJ = IJ+1
    IF(X(IJ).LT.0.0000999) GO TO 170 SO3 = X(IJ)*X(n)
    WRITE(6,*) 'SO3'
    WRITE(6,179) SO3
    A(II,3) = SO3
    K(II,3) = 3
179  FORMAT(2X,F6.4)
    WRITE(6,*) ' '
170  IF(KE(1).NE.1) GO TO 81
    IJ = IJ+1
    IF(X(IJ).LT.0.0000999) GO TO 81
    O2 = X(IJ)*X(n)
    WRITE(6,*) 'O2'
    WRITE(6,189) O2
    A(II,1) = O2
    K(II,1) = 3
189  FORMAT(2X,F6.4)
C
81  A(II,6) = TT
    A(II,7) = P
C
80  IP = STNG-1
    IF(KE(9).NE.9) GO TO 85
    IF(A(IP,1).EQ.0) GO TO 99
    A(STNG,1) = A(IP,1)
    K(STNG,1) = K(IP,1)
C

```

```

99 IF(A(IP,2).eq.0) GO TO 85
   A(stng,2)=A(IP,2)
   K(stng,2)=K(ip,2)
85 REWIND 3
   DO 900 I=1,99
900 WRITE(3,17) (A(I,j),j=1,7)
   17 FORMAT(1X,5(2X,F6.4),2X,F6.1,2X,F5.2)
   REWIND 4
   DO 890 i=1,99
890 WRITE(4,18) (K(I,j),j=1,5)
   18 FORMAT(1X,5(2X,I1))
C
   DO 895 I=1,8
895 KE(I) = 0
   RETURN
   END
C
C -----
C   THIS SUBROUTINE CALCULATE SATURATION TEMPERATURE
C -----
C   SUBROUTINE STEMP (P,TSAT)
C
C   SUBROUTINE TO CALCULATE THE SATURATION TEMPERATURE FOR P(ATM)
C   T IS GIVEN IN (K)
C
C   IMPLICIT REAL*4(A-H,O-Z)
C   DIMENSION K(9)
C   REAL*4 K
C   DATA K/-7.691235,-2.608024E+01,-1.681707E+02, +6.423286E+01,-
1.189646E+02,4.167117,2.097507E+01,+1E+09,6./
   TSAT=0
   T = 273.15
   DT = 10.
   TC1 = 647.3
   PC1 = 221.2
30 T = T + DT
C -----
C   TETA = T/TC1
C -----
C   SOM = 0.
C   DO 10 I = 1,5
10 SOM = SOM + K(I)*(1 - TETA)**I
   BETAK = EXP((1/TETA)*SOM/(1+K(6)*(1-TETA)+K(7)*(1-TETA)**2) +
1(1-TETA)/(K(8)*(1-TETA)**2+K(9)))
   PSAT = BETAK*PC1
   IF(PSAT-P.GT.0.) GO TO 20
   GO TO 30
20 J = 2
   T = T - DT/2.
60 TETA = T/TC1
   SOM = 0.
   DO 40 I = 1,5
40 SOM = SOM + K(I)*(1 - TETA)**I
   BETAK = EXP((1/TETA)*SOM/(1+K(6)*(1-TETA)+K(7)*(1-TETA)**2) +
1(1-TETA)/(K(8)*(1-TETA)**2+K(9)))
   PSAT = BETAK*PC1
C   PSAT = PSAT*0.9869
   IF(ABS(PSAT-P)/PSAT.LT.1E-04) GO TO 50
   IF(PSAT-P.LT.0.) THEN

```

```

      T = T + (DT/2**J)
    ELSE
      T = T - (DT/2**J)
    END IF
    J = J + 1
    GO TO 60
50 TSAT = T
    RETURN
    END

```

```

C -----
C      THIS SUBROUTINE CALCULATE SATURATION PRESSURE
C -----

```

```

C      SUBROUTINE BAR(T,P)
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C      CALL SATP(T,PSAT)
C      P = PSAT
C      WRITE(6,*) PSAT,'BAR'
C      RETURN
C      END

```

```

C -----
C      SUBROUTINE SATP(T,PSAT)
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C      DIMENSION K(9)
C      REAL*8 K
C      DATA K/-7.691234564,-2.608023696D+01,-1.681706546D+02,6.423285
1  504D+01,-1.189646225D+02,4.167117320,2.097506760D+01,1D+09
2  ,26.0/

```

```

C -----
C      TETA : REDUCED TEMPERATURE
C -----

```

```

C      TC1 = 647.3
C      PC1 = 221.2

```

```

C -----
C      TETA = T/TC1
C -----

```

```

      SOM = 0.
      DO 50 I=1,5
50 SOM = SOM+K(I)*(1-TETA)**I
      BETAK =DEXP((1/TETA)*SOM/(1+K(6)*(1-TETA)+K(7)*(1-TETA)**2)
1      -(1-TETA)/(K(8)*(1-TETA)**2+K(9)))
      PSAT = BETAK*PC1
      RETURN
      END

```

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Yıldız Üniversitesi Kocaeli Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği bölümünden Makina Mühendisi olarak, 1987 yılında Yıldız Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Makina Mühendisliği Isı-Proses Tekniği dalından Makina Yüksek Mühendisi olarak mezun oldum.

1991 yılında Montréal Üniversitesi Ecole Polytechnique 'de bir yıl süreyle hidrojen üretimi konusunda araştırmalarda bulundum. Halen Yıldız Üniversitesi Kocaeli Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü Termodinamik ve Isı tekniği Ana Bilim Dalında görevime devam etmekteyim.

İ.Tekin ÖZTÜRK

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
MÜHÜRÜ
1991