

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ YAPIMI REFERANS GAZ
KALORİMETRESİ İLE YÜKSEK SAFLIKTAKİ (%99,995)
REFERANS METAN GAZININ ÜST ISIL DEĞERİNİN DENEYSEL
OLARAK ÖLÇÜLEREK BELİRSİZLİK HESAPLARININ
YAPILMASI**

KEMAL ÖZCAN

KOCAELİ 2022

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ YAPIMI REFERANS GAZ
KALORİMETRESİ İLE YÜKSEK SAFLIKTAKİ (%99,995)
REFERANS METAN GAZININ ÜST ISIL DEĞERİNİN DENEYSEL
OLARAK ÖLÇÜLEREK BELİRSİZLİK HESAPLARININ
YAPILMASI**

KEMAL ÖZCAN

Prof.Dr. Erdoğan TARCAN

Danışman, Kocaeli Üniv.

.....

Prof.Dr. Timur CANEL

Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

.....

Prof.Dr. Yusuf ATALAY

Jüri Üyesi, Sakarya Üniv

.....

Prof.Dr. Emine CAN

Jüri Üyesi, Medeniyet Üniv.

.....

Doç.Dr. Jale YILMAZKAYA SÜNGÜ

Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 24.06.2022

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

☐ Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

☒ Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu /Ulusal Metroloji Enstitüsü (TÜBİTAK/UME) tarafından G10P E1-02-I no'lu, “katı, sıvı ve gaz kalorimetre yapımı” adlı kurum içi proje kapsamında alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Kemal ÖZCAN

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.

Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan **“Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.

☐ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.

☒ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

Kemal ÖZCAN

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Son yıllarda Ulusal Metroloji Enstitüleri özellikle doğalgazın yaygınlaşması ile birlikte Metan gazının özelliklerini kullanarak gaz yakıtların ısıl değerini deneysel olarak ölçmek için referans gaz yakıt kalorimetre yapımını gerçekleştirmeye başlamıştır. Ülkemizde de kullanımı oldukça yaygınlaşan doğal gazın ve diğer gaz yakıtların gerçek enerji değerinin ölçülmesi ve buna göre fiyatının belirlenmesi çok önemlidir.

Gelişmiş Ulusal Metroloji Enstitülerindeki birincil seviye ısıl değer ölçümlerinin Ülkemizde de yapılmasını sağlamak amacıyla; Enstitümüzde de katı, sıvı ve gaz yakıtların ısıl değerlerinin ölçümlerinin alt yapısının kurulmasını sağlamak için, Kemal Özcan ve Arkadaşları tarafından ‘Referans katı, sıvı ve gaz kalorimetreleri yapımı’ Ar-Ge projesi, 2015 yılında tamamlanmıştır. Tamamen bilimsel birikimlerimiz ve yerli olanaklarımızla, 18 ay gibi kısa bir süre içerisinde, katı sıvı ve gaz maddelerin ısıl değer ölçümlerinde kullanılmak üzere referans kalorimetre sistemlerinin imalatı başarı ile gerçekleştirilmiştir. Böylece, gaz kalorimetre sistemi geliştirme çalışmalarını sürdüren, Almanya(PTB), Fransa(LNE), Güney Kore(KRIIS) Ulusal Metroloji Enstitüleri ile aynı zamanda referans ısıl değer ölçümlerini gerçekleştirme olanağına ulaşılmıştır.

Kocaeli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Fizik Anabilim Dalı’nda gerçekleştirilen bu tez çalışmasında; Ulusal Metroloji Enstitüsü yapımı, ulusal referans gaz kalorimetresi ile yüksek saflıktaki (% 99,995) metan gazının üst ısıl değeri deneysel olarak ölçülerek, belirsizlik hesaplarının yapılması için referans ısı ölçüm cihazları geliştirilmiştir. Böylece, metan gazının ısıl değeri yüksek doğrulukta ölçülmüştür. Tez kapsamında elde edilen tüm sonuçlar ve bulgular ile istenilen hedeflere ulaşılmıştır.

Tez çalışmamın her aşamasında beni destekleyip yönlendiren, karşılaştığım her zorlukta sabırla ve anlayışla bana yol gösteren, benim için emeğini ve bilgisini esirgemeyen değerli danışmanım Prof.Dr.Erdoğan TARCAN'a ilgisi ve anlayışı için teşekkür ve saygılarımı sunarım. Bu çalışmada kendisinin rehberliğinde ilerlemekten her zaman gurur ve onur duydum.

Çalışmalarım süresince bana yol gösteren ve her türlü yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım, Prof.Dr.Yusuf ATALAY, Prof.Dr.Ahmet CEYHAN GÖREN’e, Prof.Dr.Timur CANEL’e ve Öğr.Gör. Yusuf YAĞCI’ya teşekkür ederim.

Bu sürecin her anında yanımda olan, beni destekleyen, motive eden ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Dr.Aylin BOZTEPE’ye, Ali UYTUN’a, Ümit Yüksel AKÇADAĞ’a, Zeynep Kadriye ŞERİF GÜLSOY’a ve Şevval KÖSE’ye sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ve son olarak, bugünlere gelmemde en büyük emek sahibi olan annem Fadime AYDOĞMUŞ’a ve babam Cabir AYDOĞMUŞ’a attığım her adımda bana güvendikleri beni her koşulda cesaretlendirip yanımda bulundukları için sevgili eşim Meral ÖZCAN’a, kızım Nilgün Deniz ÖZCAN’a ve oğlum Özgür ÖZCAN’a gönülden teşekkür ederim.

Tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Ulusal Metroloji Enstitüsü’nün “Referans katı, sıvı ve gaz kalorimetreleri yapımı” Ar-Ge projesi” başlıklı iç proje desteği ile gerçekleştirilmiştir. Proje desteğinden dolayı TÜBİTAK UME

Kurumu'na, UME Müdürü Dr.Mustafa ÇETİNTAŞ'a, Teknik Müdür Yardımcısı Dr.Süleyman Zühtü CAN'a ve Gaz Metrolojisi Laboratuvarı Sorumlusu Dr.Tanıl TARHAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs-2022

Kemal ÖZCAN



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ.....	i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Literatür Çalışması.....	4
2.2. Çevre, Sistem ve Sınır.....	6
2.3. Enerji.....	6
2.4. Isı.....	7
2.5. Isı Kapasitesi	7
2.6. Isıl Denge	8
2.7. Kararlı Sıcaklık Kaynağı.....	8
2.8. Kalorimetre	9
2.9. Yakıtlar ve Yanma	11
2.10. Sıcaklık ve Uluslararası Sıcaklık Ölçeği.....	11
2.11. Sıcaklık Ölçümleri	13
2.12. Kütle Ölçümleri	13
2.13. Belirsizlik.....	14
2.14. GUM Yöntemi	15
3. REFERANS GAZ KALORİMETRESİNİN GENEL YAPISI	18
3.1. Sıcaklık Ölçümleri	19
3.2. Kütle Ölçümleri	20
3.3. Güç Ölçümleri.....	21
3.4. Kütleli Akış Kontrol ve Ölçümleri	22
3.5. Atık Su Ölçümleri	22
3.6. Atık Gaz Ölçümleri.....	23
3.7. Yanma Deneylerinin Uygulanması.....	24
4. MALZEME VE YÖNTEM.....	27
4.1. Yöntem.....	27
4.2. Kullanılan Cihazlar	28
4.3. Yakılacak Metan Gazının Kütlesinin Ölçülmesi	28
4.4. Kalorimetrenin Isıl Kapasitesinin Belirlenmesi.....	29
4.5. Atık Gaz Sisteminin Kalibrasyonu	32
4.6. Yakma İşleminin Gerçekleştirilmesi.....	33
4.7. Atık Su Toplama İşlemi	36
4.8. Metanın Isıl Değerinin Belirlenmesi.....	36
4.9. Sabit Düzeltme Değerinin Hesaplanması	37
4.10. Isıl Değer Ölçüm Sonuçları.....	37
4.11. Ölçüm Belirsizliği	41
4.11.1. Model Fonksiyonunun Açıklaması	41

4.11.2.	Duyarlılık Katsayılarının Hesaplanması	42
4.11.3.	Belirsizliklerin Hesaplanması	44
4.11.4.	Yanma Sıcaklık Ölçümlerinin Belirsizlikleri.....	45
4.11.5.	Isıl Kapasite Sıcaklık Ölçümlerinin Belirsizlikleri	46
4.11.6.	Kütle Ölçümlerinin Belirsizlikleri	46
4.11.7.	Isıl Kapasite Güç Ölçümlerinin Belirsizlikleri.....	46
4.11.8.	Su, Kıvılcım ve Pervane Enerjilerinin Belirsizlikleri	47
4.11.9.	Bileşik Belirsizliğin Hesaplanması	47
4.11.10.	Genişletilmiş Belirsizliğin Hesaplanması	47
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	49
	KAYNAKLAR.....	51
	KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	77
	ÖZGEÇMİŞ.....	79



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Sistem, çevre ve sınır	7
Şekil 2.2.	Kararlı sıcaklık kaynağı.....	8
Şekil 2.3.	Katı ve sıvı kalorimetreleri genel yapısı.....	10
Şekil 2.4.	Gaz kalorimetresi genel yapısı	10
Şekil 3.1.	Referans gaz kalorimetre sisteminin genel görünüşü	18
Şekil 3.2.	Referans gaz kalorimetre sisteminin laboratuvar düzeni.....	18
Şekil 3.3.	Sıcaklık ölçüm sisteminin genel görünüşü	19
Şekil 3.4.	Kütle ölçüm sisteminde kullanılan gaz küresinin genel görünüşü	20
Şekil 3.5.	Kütle ölçüm sisteminin genel görünüşü	21
Şekil 3.6.	Güç ölçüm sisteminin genel görünüşü.....	21
Şekil 3.7.	Kütlesel akış kontrol ve ölçüm sistemi genel görünüşü	22
Şekil 3.8.	Atık su ölçüm sisteminin genel görünüşü	23
Şekil 3.9.	Atık gaz ölçüm sisteminin genel görünüşü	23
Şekil 3.10.	Bilgisayar programının ana menüsü	24
Şekil 3.11.	Isıl kalibrasyon ölçümleri ekran görüntüsü	24
Şekil 3.12.	Gaz kaçağı testi ekran görüntüsü.....	25
Şekil 3.13.	Yanma işlemi ekran görüntüsü.....	25
Şekil 3.14.	Kalan gazı temizleme ekran görüntüsü	25
Şekil 3.15.	Kütle ölçümleri ekran görüntüsü.	26
Şekil 4.1.	Isıl kalibrasyon öncesi sıcaklık dengesi	30
Şekil 4.2.	Isıl kapasite hesapları için minimum sıcaklık değeri.....	31
Şekil 4.3.	Kalorimetre içerisindeki suya aktarılan elektrik enerjisi.....	31
Şekil 4.4.	Suya aktarılan elektrik enerjisinin suda oluşturduğu sıcaklık artışı	31
Şekil 4.5.	Elektrik enerjisinin suda oluşturduğu sıcaklık zaman değişimi	32
Şekil 4.6.	Isıl kapasite hesapları için maksimum sıcaklık değeri	32
Şekil 4.7.	Cam yanma odasında, CH ₄ gazının tam yanması.....	33
Şekil 4.8.	Metal yanma odasında, CH ₄ gazının tam yanması	34
Şekil 4.9.	CH ₄ yanma öncesi sıcaklık dengesi.....	34
Şekil 4.10.	CH ₄ yanma hesapları için minimum sıcaklık değeri	35
Şekil 4.11.	Suya aktarılan CH ₄ enerjisinin suda oluşturduğu sıcaklık artışı.....	35
Şekil 4.12.	CH ₄ gazının enerjisinin suda oluşturduğu sıcaklık zaman değişimi.....	35
Şekil 4.13.	CH ₄ yanma hesapları için maksimum sıcaklık değeri	36
Şekil 4.14.	Atık su toplama tüpleri	36
Şekil 4.15.	CH ₄ gazının yanması sonucu elde edilen ısı değer sonuçları	39
Şekil 4.16.	CH ₄ gazının miktarı ile yanma sıcaklık artışının karşılaştırılması	39
Şekil 4.17.	Yanan madde miktarı ile açığa çıkan gaz miktarı uyumu	41
Şekil A.1.	Sıcaklık zaman değişim grafikleri	55
Şekil A.2.	Yanma sonuçlarına ait grafikler	64

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1.	CH ₄ gazı için farklı çalışmalarda elde edilen ısı değer sonuçları	6
Tablo 2.2.	Güvenilirlik düzeyine göre kapsam faktörleri	17
Tablo 4.1.	Ölçümlerde kullanılan yöntemler	27
Tablo 4.2.	Ölçümlerde kullanılan cihazların listesi	28
Tablo 4.3.	Atık gaz sisteminin kalibrasyonlarında kullanılan gaz karışım oranları ..	33
Tablo 4.4.	Saf metan gazının ölçülen üst ısı değerleri	38
Tablo 4.5.	Yanan madde miktarı ile açığa çıkan gaz miktarı uyumu	40
Tablo 4.6.	Kısmi belirsizlikler simge ve açıklamaları	44
Tablo 4.7.	Isı değer ölçümleri belirsizlik bütçesi.....	48



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

BIPM	: International Bureau of Weights and Measures (Uluslararası Ağırlık ve Ölçümler Bürosu)
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Organizasyonu)
ITS-90	: International Temperature Scale (1990 Uluslararası Sıcaklık Ölçeği)
KRISS	: Korea Research Institute of Standards and Science (Bilim ve Standartlar Araştırma Enstitüsü, Kore)
LNE	: Laboratoire national de métrologie et d'essais (Ulusal Metroloji Enstitüsü, Fransa)
PTB	: Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Federal Fizik Teknik Enstitüsü, Almanya)
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu
UME	: Ulusal Metroloji Enstitüsü
VNIIM	: The D.I.Mendeleev All-Russian Institute for Metrology (D.I Mendeleev Metroloji Enstitüsü, Rusya)

ULUSAL METROLOJİ ENSTİTÜSÜ YAPIMI REFERANS GAZ KALORİMETRESİ İLE YÜKSEK SAFLIKTAKİ (%99,995) REFERANS METAN GAZININ ÜST ISIL DEĞERİNİN DENEYSEL OLARAK ÖLÇÜLEREK BELİRSİZLİK HESAPLARININ YAPILMASI

ÖZET

Doğal gaz diğer gazlar içerisinde en yaygın olarak enerjisinden yararlanılan enerji kaynağıdır. Bu nedenle enerji değerinin oldukça yüksek hassasiyetle ölçülmesi kullanıcı ve satıcılar için büyük önem arz eder. Bu çalışmada doğal gaz içeriğinde yüksek oranda bulunan metan gazının ISO EN 6976 2016 standardında belirtilen ısı değerine en yakın üst ısı değerini elde etmek için yaptığımız referans kalorimetre ve onunla yapılan ölçümlerin değerlendirilmesi yapılmıştır. Referans kalorimetre, TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu) Ulusal Metroloji Enstitüsü'nün ölçebileceği en iyi hassasiyete sahip sıcaklık, kütle, güç, akış kontrol, atık su soğurma, atık gaz ölçüm sistemleri ve dış ortamdan ısı alışverişi yapmayacak şekilde yalıtılmış sıcaklık kontrollü kararlı sıcaklık kaynakları kullanılarak tasarlanmıştır. Tüm ölçümlerde kalibrasyonu yapılmış sertifikalı ölçü aletleri kullanılmıştır. Deneyler 298 K sıcaklık değerinde yapılmıştır. Referans gaz olarak %99,995 saflıkta metan gazı kullanılmış ve yapılan ölçümler sonucunda % 0,1- 0,5 arasında değişen oranlarda hata ile deneysel veriler elde edilmiştir. Deneysel verilerden yaptığımız analizler üst ısı değerindeki en büyük hatanın sıcaklık ve kütle ölçümlerinden geldiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Belirsizlik, Kalorimetre, Sıcaklık, Üst Isıl Değer, Yanma.

MEASURING THE GROSS CALORIFIC VALUE OF HIGH PURITY (99.995%) REFERENCE METHANE GAS AND ESTIMATING OF THE ASSOCIATED UNCERTAINTY WITH A REFERENCE GAS CALORIMETER MADE BY THE NATIONAL METROLOGY INSTITUTE

ABSTRACT

Natural gas is the most widely used energy source among other gases. For this reason, measuring the energy value with very high precision is of great importance for users and sellers. In this study, with the reference calorimeter designed, it was aimed to obtain the closest calorific value to the methane gas which is the main component of the natural gas and specified in the ISO EN 6976 2016 standard. The measurements made with the designed and manufactured reference calorimeter were evaluated. The reference calorimeter can measure temperature, mass, power, amount of waste water absorbed, type and amount of waste gas with the highest precision that TUBITAK-UME (The Scientific and Technological Research Council of Turkey)-(National Metrology Institute) designed. Measurements made with the designed calorimeter were insulated so that there is no heat exchange from the external environment while the gas flow rate and temperature provided by using stable temperature sources are controlled. Certified calibration instruments were used in all measurements. The experiments were carried out at a temperature of 298 K. The methane gas with 99.995 % purity was used as the reference gas and as a result of the measurements; experimental data were obtained with errors ranging from 0.1- 0.5 %. Analyzes from experimental data have shown that the greatest error in gross calorific value comes from temperature and mass measurements.

Keywords: Uncertainty, Calorimeter, Temperature, Gross Calorific Value, Combustion.

1. GİRİŞ

Tüm dünya devletleri, belirli şartlara bağı bir hukuk sistemine uyarak ve belli bir adaleti temsil edecek şekilde yaşamak zorundadır. Nasıl ki, hukukta sunulan ve hayata geçirilen adaletin şekli devletlerin içinde yaşayan insanların mutluluklarının, ekonomik ve sosyal refahlarının iyi ya da kötü olmasını sağlıyorsa, aynı şekilde, ölçüm bilimi de bu gelişmelerin iyi ve adil bir yönde olmasını sağlayan önemli bir dayanaktır. Herhangi bir alanda ölçümleri doğru yapamadığımızda, kuralları olmayan bir alışveriş içerisine gireriz ki, bu da büyük bir olasılıkla taraflardan birinin kar eden, diğerinin ise zarar eden olması olasılığını güçlendirir. Oysa adil durumlarda alışverişin şartları belirlenirse, (kurallara uymayanlar hariç) alıcı ve satıcı neyden ne kadar alınıp satılacağını ne kadar kar elde edileceğini ve ne gibi bir bedel ödeyeceğini bilerek hareket eder. Ticaret şartları belirli kurallar içerisinde belirlendiğinde insanların birbirlerine olan güvenleri de artar. Ölçüm bilimi, bütün insanların alışverişini kolaylaştıran ve birbirlerine olan güveni artıran bir yapıya sahiptir.

Ölçüm bilimi hayatın her alanında mevcut olmak zorunda olduğundan, girdiği her alanda verimliliği artıran, işlemleri kolaylaştıran, hedefe yaklaştıran, güçlü olmanızı sağlayan birçok gelişmiş devlet tarafından kabul görmüş alanına göre kullanılan bir kurallar toplamıdır.

Bir yöne doğru akan bir akarsuyun yönünü değiştirdiğinizde veya önüne bir set koyduğunuzda, daha önceki akarsu yolu üzerinde yaşayan hayatlara olumsuz etkiler yapar belki de onların yok olmasına neden olabilirsiniz, aynı şekilde akarsuyu yeni yoluna gönderdiğinizde yeni hayatlar oluşturabilir o yol üzerinde bulunan birçok canlının işini kolaylaştırabilirsiniz. Bu yaptığımız şey eğer bir zorunluluk ise bunu en doğru şekilde yapmanızı sağlayacak olan şey, ölçülmesi gereken her şeyi doğru bir şekilde ölçmenizdir. Eğer adil bir yapıya sahipseniz, her yaptığınız değişiklikte hiçbir canlıya ve çevresine zarar vermeden tüm canlıların ihtiyacı olan suyu almasını sağlarsınız. Ölçüm bilim ve ölçüm bilim teknolojilerinden doğru yararlanmak her canlının hayatını kolaylaştıran bir yöntem olacaktır.

Herhangi bir alanda kullanımı ölçülebilir bir duruma karşılık geldiği halde ölçülemiyor ya da eksik ölçülüyor ya da ölçüldüğü bölgenin şartlarına göre değişiyorsa bu alana

yönelik ölçüm metotları geliştirmek gerekir. Bu çalışmadaki amaçlarımızdan birisi deneysel olarak gazların ısı değerlerinin ölçülebilir hale getirmek, diğeri ise dünyadaki en iyi ısı değeri ölçebilen olmaktır.

Yüksek kalitede, ancak kısıtlı miktarda olan bir şeyin uzun süre hizmete sunulabilmesi için, amacına uygun ve verimli kullanılması gerekir. Yüksek kalitede ve herkesin ihtiyaç duyduğu şey sizin elinizde ise kimseye muhtaç olmadan istediğiniz gibi kullanabilir hatta başkalarına da satabilirsiniz. Bu şey sizde yok ve çok ihtiyaç duyuyorsanız o zaman o şeyi elinde bulundurandan size verirse parasını vererek ihtiyacınız kadarını satın alabilirsiniz.

Sanayinin gelişmesiyle birlikte ihtiyaçlarda değişmiştir. 19 yüzyılın başlarından günümüze kadar gelişen teknoloji hayatımızda birçok inanılmaz değişikliklere neden olmuştur. Her gelişme beraberinde yeni sorunlar ve yeni ihtiyaçların oluşmasına neden olmuştur.

Ülkemizde her ne kadar bu gelişim biraz geç olmuş olsa da dışa açılım politikalarından dolayı teknoloji transferleri ile 1990'lı yılların başlarında inanılmaz değişimler başlamıştır.

Ülkelerin en büyük gider kalemlerinden birisi enerji kullanımına yapılan harcamalardır. Yakıtların enerji değerlerinin doğru ve hassas bir şekilde ölçülmesi, uluslararası ölçüm sistemi ile bütünleşmesi ve izlenebilir olması oldukça önemlidir. Bu çalışma ile ülkemizde ilk defa gazların ısı değerleri deneysel olarak ölçülebilir hale getirilmiş olacaktır.

Bu tez çalışmasında, TÜBİTAK UME'de geliştirilmiş olan Referans Gaz Kalorimetresi kullanılarak saf metan gazı üzerinde yapılmış olan ısı değeri ölçümleri ve ölçümler üzerindeki belirsizlik değerleri anlatılmıştır. Kalorimetrede %99,995 saflıkta metan gazı referans gaz olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmada gazların ısı değeri ölçümlerinin güvence altına alınması ve bu ölçümlerin uluslararası sistemle uyumlu hale getirilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda ülke genelinde gaz maddelerin ısı enerjilerinin yüksek doğrulukla tayin edilmesi önem arz etmektedir (URL1, ziyaret tarihi 23.05.2022). Gazların ısı değerlerinin deneysel olarak

ölçümlerinin gerçekleştirilmesini sağlayacak olan referans kalorimetre sistemlerinin yapılması, bu ölçümlerde izlenebilirlik zincirinin oluşturulması ve yakıtların gerçek ısı değerlerinin hesaplanarak doğru enerji kullanımı ile enerji tasarrufuna katkı sağlanması hedeflenmektedir.

Ülkemizde yıllık 48.125,51 milyon Sm³ (URL2, ziyaret tarihi 25.04.2022) doğalgaz ithalatı yapılmaktadır. Bu çalışmanın amaçlarından biri de ısı değerlerinin uluslararası standartlara uygun olarak belirlenmesinin sağlanması ve bu konuda ticarete yapılması muhtemel hataları ortadan kaldırmayı sağlayacak alt yapının hazırlanmasıdır.

Bu çalışmada, Ulusal Metroloji Enstitüsü tarafından geliştirilen referans gaz kalorimetresi ile yapılan metan gazı yanma deneylerinden elde edilen üst ısı değerlerinin sonuçları ile belirsizlik değerlerinin hesaplanması anlatılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Literatür Çalışması

Fosil yakıt tüketiminde doğal gazın payı büyümektedir ve doğal gaz tüketiminin gelecekte artması beklenmektedir. Gaz üretimi arttıkça, ülkeler arasındaki gaz ticareti de yaygınlaşmaya başlamıştır. Bununla birlikte, doğal gazın ısı değeri rezervinin bulunduğu bölgeye göre değişmektedir (Lim ve diğ., 2012) ve hacimsel veya ısı değeri baz alınarak yapılan fiyatlandırma farklılık göstermektedir. Bu nedenle, ısı değerinin doğru ölçülmesi doğal gazın faturalandırılması için çok önemlidir. Boru hatlarından akan doğal gazın enerji içeriğinin tesis içinde geçerli kılınması için, üst ısı değeri ISO 6976 standardına göre gaz kromatografisi ile ölçülmektedir. Ancak, bu metot dolaylı bir yöntemdir ve yapılan ölçümler bilinmeyen belirsizlikler içermektedir.

1848 yılından bu yana, metan gazının üst ısı değerini ölçmek için doğrudan yakma yönteminin geliştirilmesi konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Metan, doğal gazın ana bileşenidir aynı zamanda etan, propan ve bütan gibi düşük oranda hidrokarbonları da içermektedir; bu sebeple, ısı değeri ölçümü için referans malzeme olarak kullanılmaktadır (Rossini, 1931a, 1931b, 1931c, 1932, 1934 ve Pittam ve Pilcher, 1972). İzoperibolik tekniği kullanarak ulusal bir standart olan gaz kalorimetresinin temelini oluşturmuştur. İzoperibolik durumda, ölçüm sisteminin sıcaklığı; ölçüm sistemi ve çevresi arasındaki ölçülebilir ısı direnci nedeniyle değişir ve çevre sıcaklığı sabit sıcaklıkta tutulur.

(Dale ve diğ., 2002) metanın ısı değerini Pittam and Pilcher'in cihazını kullanarak ölçmüştür. Son zamanlarda, birkaç Avrupa ülkesinde referans kalorimetre geliştirilmiştir. Fransa Metroloji Enstitüsü'nden (LNE) (Haloua ve diğ., 2009) izoperibolik teknik kullanarak referans bir kalorimetre geliştirmiştir. Bu çalışmada, yakma ünitesinin ısı değiştirici geometrisi ve sıcaklık sensörünün konumu gibi gaz kalorimetresi bileşenleri, sayısal simülasyona dayalı bir optimizasyon işlemi ile tasarlanmıştır (Haloua ve diğ., 2012). (Haloua ve diğ., 2015) %0,091 genişletilmiş bağıl belirsizlikle, referans kalorimetrenin tam detaylı belirsizlik bütçesini sunmuşlardır. (Hasselbarth ve diğ., 2011) ulusal referans gaz kalorimetrelerinde adyabatik sıcaklık artışının belirsizliğinin değerlendirmesi üzerine bir çalışma yapmışlardır.

Almanya Federal Fizik Teknik Enstitüsü'nden (PTB) (Schley ve diğ., 2010) ölçülen metan ısı değeri bir Avrupa araştırma projesinde geliştirilmiş referans bir kalorimetreye dayanarak yayınlamıştır. Çalışmaları, ISO 6976'da belirtilen referans değerinden % 0,006 sapma göstermiştir ve hesaplanan belirsizlik değeri yaklaşık % 0,05 olarak bulunmuştur.

(Wenz ve diğ.,2003) düşük belirsizlik sağlamak için yanmakta olan metan gazının kütleini çevrimiçi ve sürekli ölçmüştür. Rusya Metroloji Enstitüsü'nden (VNIIM) (Alexandrov, 2002), izotermal bir kalorimetre geliştirmiş ve metanın yanma ısını ölçmüşlerdir. Bu yöntemde, yanma ve ısıtıcıdan gelen ısı, faz geçiş sıvısına (Freon-11) akar ve gizli ısı Peltier elemanları tarafından ortadan kaldırılır. Kararlı haldeki elektriksel güç, metanın ısı değeri elde etmek için ölçülür.

Kore Metroloji Enstitüsü'nde (KRISS) (Joohyun Lee ve diğ.,2017) izoperibolik teknik kullanılarak metanın üst ısı değeri belirlemeye yönelik deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada, ilk defa paslanmaz çelikten imal edilmiş yanma odası kullanılarak, sonuçlar üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda, elde edilen ısı değerler ISO 6976'da belirtilen değerden %0,16 standart sapma ile hesapladığını göstermiştir.

Ruhr üniversitesinde yapılan bir çalışmayla (Kurzeja ve Span, 2019), geliştirilen referans gaz kalorimetresi ile metanın ortalama üst ısı değeri 890202 J/mol ve belirsizlik değeri 52,6 J/mol olarak ölçtüklerini göstermişlerdir.

Günümüze kadar yapılan ölçümlerin sonuçları Almanya Federal Fizik Teknik Enstitüsü (PTB) (Schley ve arkadaşları, 2010) tarafından yayınlanan makalede gösterilmiştir. Tablo 2.1. içerisinde bu çalışmanın sonuçları da eklenmiştir. Rossini'nin altı, Pittam and Pilcher'in altı, Lythall'in dokuz, Dale'nin on, Alexandrov'un sekiz ve PTB/GERG'e ait dokuz verisine yer verilmiş ve kJ.mol⁻¹ olarak ısı değeri ortalamaları alınarak buldukları standart sapma değerleri gösterilmiştir. Standart sapma değerleri farklı olsa da metan gazının ortalama değerlerinin birbirlerine oldukça yakın olduğunu bulmuşlardır.

Bu tez çalışmasında ve diğer birçok çalışmada yanma odası olarak Rossini'nin çalışmalarında kullandığı (Rossini, 1931a, 1931b, 193c, 1932, 1934) yanma odasına

yanma odası kullanılmıştır.

Tablo 2.1. CH₄ gazı için farklı çalışmalarda elde edilen ısı değeri sonuçları (Schley diğ, 2010)

Run ID	Rossini (1931)	Pittam and Pilcher (1972)	Lythall (2002)	Dale (2002)	Alexandrov (2002)	PTB/GERG (2010)
1	891.823	890.36	890.60	890.34	889.63	890.639
2	890.633	891.23	890.69	890.11	890.47	890.459
3	890.013	890.62	890.87	890.49	890.85	890.443
4	890.503	890.24	890.62	891.34	890.37	890.780
5	890.340	890.61	890.81	890.36	890.44	890.568
6	890.061	891.17	890.94	890.44	890.79	890.530
7			890.71	890.47	890.66	890.597
8			890.59	890.87	890.02	890.628
9			890.64	890.31		890.562
10				890.33		
$\langle H_s \rangle$ (kJ/mol ⁻¹)	890.562	890.705	890.719	890.506	890.405	890.578
2 σ (kJ/mol ⁻¹)	1.327	0.821	0.253	0.702	0.815	0.203
2 $\sigma\%$	0.149	0.092	0.028	0.079	0.092	0.023

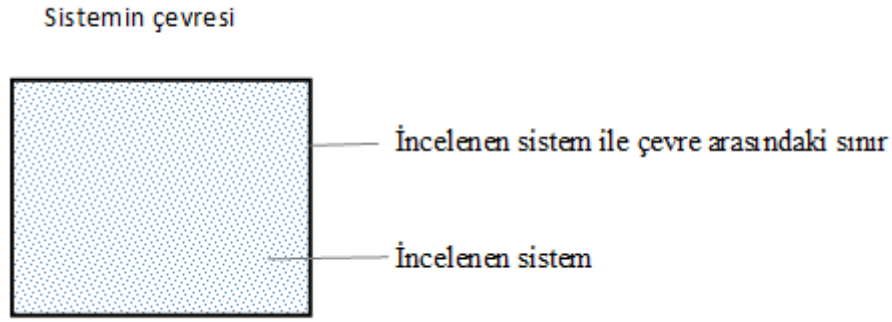
Bu çalışmada, (TÜBİTAK - UME) Ulusal Metroloji Enstitüsü tarafından geliştirilen referans gaz kalorimetresi ile yapılan metan gazı yanma deneylerinden elde edilen üst ısı değerlerinin sonuçları ile belirsizlik değerlerinin hesaplanması anlatılmıştır. Deneysel çalışma anlatılmadan önce bazı tanım ve teorik bilgilerin verilmesi yararlı olacaktır.

2.2. Çevre, Sistem ve Sınır

Isı biliminde incelemek istediğimiz bölgeye sistem, incelediğimiz bölgenin dışındaki bölgeye çevre, çevre ile incelediğimiz bölgeyi ayırdığını kabul ettiğimiz çizgiye de sistem sınırı adı verilir (Derbentli,1996). Bu tanıma uygun çizim, Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.

2.3. Enerji

Çevresi ile herhangi bir şekilde denge durumunda olmayan bir sistemin mevcut durumunun değişmesini engelleyen etkenler ortadan kaldırıldığında sistemde bir değişiklik meydana gelir. Sistem, bu sırada çevresinin hal değiştirmesine neden olur. Hal değişikliğine neden olan sistem çevresini etkileyerek bunun özelliklerinde bir değişiklik



Şekil 2.1. Sistem, çevre ve sınır (Derbentli,1996)

meydana getirebiliyorsa bu sistem belirli miktarda bir enerji içerir. Kısaca enerji çevrede bir değişiklik meydana getirebilme, iş yapabilme yeteneğidir (Maxwell, 1886; Büyüktür,1986).

Sistemi ile çevresi tamamen yalıtılır ise hal değiştirme olmaz. Çevresinin özelliklerinde bir değişiklik meydana getirmez. Böylesi durumlarda enerji sistemde depo edilmiş olarak kalır ve sisteme ait bir özellik olarak tanımlanır. Sistem ile çevresinin birbirlerine karşılıklı olarak etki yapmalarına izin verilirse sistemden çevreye veya çevreden sisteme doğru bir enerji akışı olur ve her ikisi birden hal değiştirir. Bu durumda enerji sisteme ait bir özellik olarak tanımlanamaz. Akış halinde olan bu enerji iş ve ısıdır (Büyüktür,1986).

Denge durumunda bulunan bir sistem farklı türlerde enerji içerebilir. Sistemin denge durumunda tanımlanan bu enerjilerden her biri sisteme ait bir özelliktir. Bununla birlikte enerji kendisini sistemin hal değişimi sırasında çevresinin özelliklerinde meydana getirdiği değişikliklerle belli eder (Maxwell, 1886; Büyüktür,1986).

2.4. Isı

Isının miktarı kalorimetre cihazları ile ölçülür. SI'da Birimi Joule'dir. 10^{-3} kg saf suyun sıcaklığını 1 K artırmak için gerekli ısı miktarı 1 kalordir. 1 kalori 4,184 Joule'e eşittir (Erdik, 1973; Karaoğlu, 2015).

2.5. Isı Kapasitesi

Bir cisme verilen ısı miktarının bu cismin sıcaklığında meydana getirdiği sıcaklık artışına oranıdır. (Erdik, 1973). Isı kapasitesi,

$$\text{Isı kapasitesi} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (2.1)$$

Eşitlik (2.1)' de gösterildiği gibi hesaplanır.

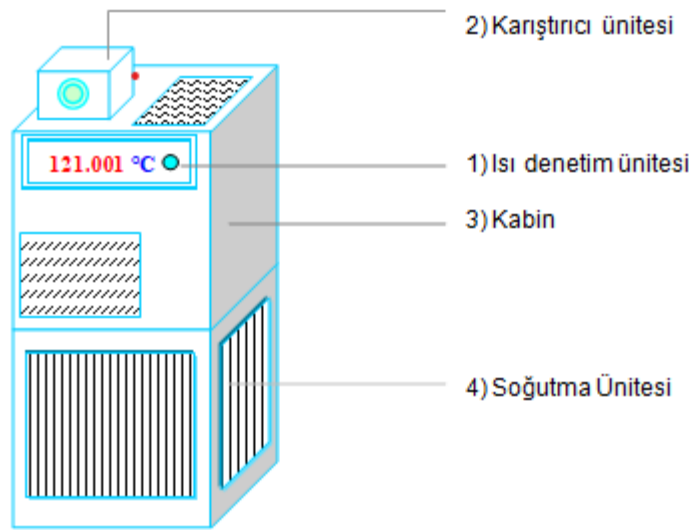
2.6. Isıl Denge

Basınç, sıcaklık, hacim gibi fiziksel ve kimyasal büyüklüklerin gerçek değerine en yakın şekilde ölçülebilmeleri için, ölçüm yapılan ortamın dış ortamdaki büyüklüklerden etkilenmemesi gerekir. Bunun için ölçüm yapılan ortamın dış ortamdan yalıtılması gerekir. Böylece oluşturulmuş ortamlara “yalıtılmış ortam” denir (Karaoğlu, 2015).

Isıl denge, ölçüm yapılan ortamın dış ortam ile ısı alışverişi yapmadan, özel şartlar oluşturularak sıcaklık değişiminin olmadığı ve sıcaklığın sabit tutulması durumudur.

2.7. Kararlı Sıcaklık Kaynağı

Herhangi bir fiziksel veya kimyasal ölçümün hassas bir şekilde yapılabilmesi için sıcaklık değerinin belirli oranlarda sabit tutulmasını sağlamak üzere imal edilmiş sıcaklık kaynaklarına denir. Şekil 2.2.'de kararlı sıcaklık kaynaklarının genel görünümü gösterilmiştir. Sıcaklık kaynaklarında, genellikle soğutma sistemi sürekli olarak çalıştırılır ve ısıtıcı sıcaklık kontrol edicilerle sıcaklık dengesi sağlanır. Isı ve sıcaklık ölçümlerinde en temel cihazlardır.



Şekil 2.2. Kararlı sıcaklık kaynağı

2.8. Kalorimetre

Isıl dengenin sağlandığı ortamda, yanıcı maddelerin ısı değerlerinin ölçüldüğü sistemlere denir. Saf su ile doldurulmuş kalorimetre tankı içerisinde, tanktaki su miktarına bağlı olarak, bir motora bağlanmış karıştırıcı bulunur. Bu karıştırıcı tank içerisinde bulunan suyun sıcaklığını her noktada aynı tutmak için kullanılır. Isıl değeri hesaplanacak olan maddenin kütlesi yaklaşık 10^{-3} kg olacak şekilde terazi ile ölçülür. Yanma odası kalorimetre içerisinde bulunan saf suyun içerisine tamamen daldırılır. Saf su sabit bir sıcaklığa getirilerek ($T_{\text{başlangıç}}$) yakma işlemi gerçekleştirilir. Yanma işlemi sırasında, yanma odasının çeperlerinde meydana gelen sıcaklık, yanma tamamen bitene kadar saf suya aktarılır. Yanma işlemi tamamlandıktan belirli bir süre sonra kalorimetre içerisindeki sıcaklık artışı maksimum değerine ulaşır (T_{son}) ve meydana gelen sıcaklık artışı ölçülür.

Termodinamikteki enerjinin korunumu ilkesine göre, yakılan maddenin saf suya verdiği ısı ile saf suyun aldığı ısı Eşitlik (2.2)'deki gibi hesaplanır.

$$Q_{\text{verilen}} = Q_{\text{alınan}} \quad (2.2)$$

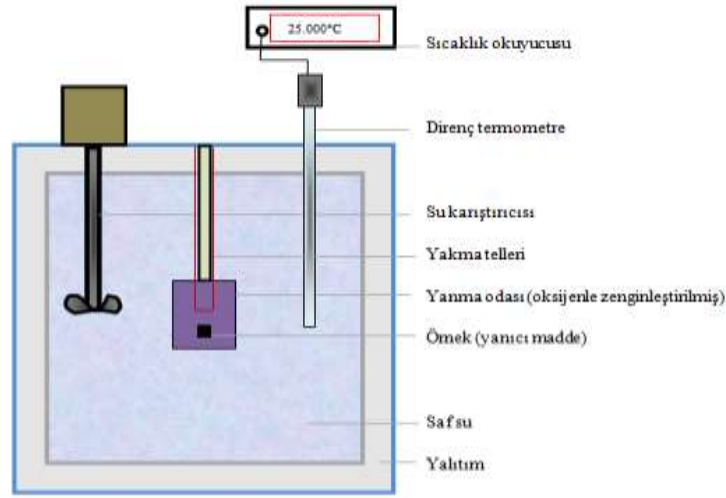
Burada,

Q_{verilen} : Yakılan maddenin saf suya verdiği ısı,

$Q_{\text{alınan}}$: Saf suyun yakılan maddeden aldığı ısıdır.

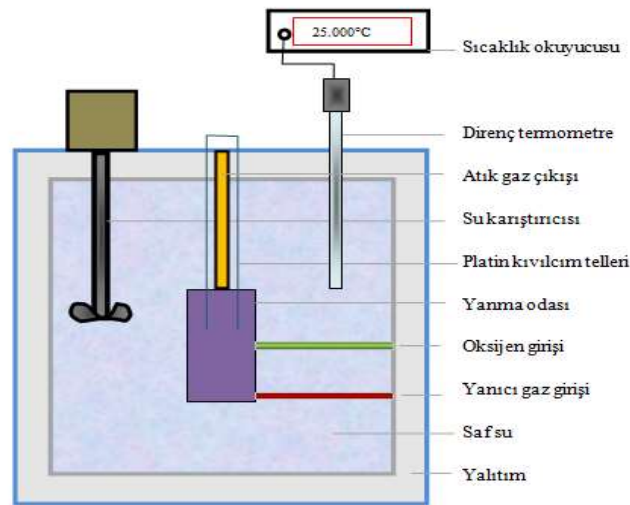
Yanma odası, katı ve sıvı maddelerin ısı ölçümlerinde kullanılan kalorimetreler genel olarak, yüksek basınçlara dayanan paslanmaz çelikten yapılmış bir hazneden oluşur. Yakılacak madde yanma odasında bulunan numune kabı içerisine yerleştirilerek, haznenin kapağı kapatılır. Yanma odası, 30 (otuz) bar gibi yüksek bir basınçta saf oksijenle doldurularak kalorimetre içerisine yerleştirilir. Yanma odasında bulunan elektrotlara, elektrik akımı uygulanarak oluşturulan kıvılcım yardımı ile maddenin yakılması sağlanarak ısı değeri hesaplanır (Şekil 2.3.).

Gazlarda ise yanma odası, tam yanmayı sağlayacak şekilde, oksijen ve yanıcı gazların akış ve basınç kontrollerinin yapıldığı, gaz girişlerinden ve yanma sonucu açığa çıkan



Şekil 2.3. Katı ve sıvı kalorimetreleri genel yapısı

yanma ürünlerinin dışarıya atıldığı ve gaz çıkışlarının bulunduğu özel bir düzeneğe oluşur. Yanmayı sağlamak için yanma odası içerisinde genellikle oksitlenme miktarı oldukça düşük olan platin elektrotlar bulunur. Yanma işlemini gerçekleştirebilmek için yanma odası belirli bir süre oksijenle beslenir, yanıcı gaz yanma odasına girdiği anda elektrotlara elektrik enerjisi verilerek eş zamanlı olarak yakılması sağlanır. Tam yanmanın olup olmadığının anlaşılabilmesi ve ne kadar yanıcı gazın yanmadan çıktığının belirlenmesi için, yanma süresi boyunca açığa çıkan yanma ürünleri gaz algılayıcıları ile ölçülür. Yanma süreci tamamlanınca yanıcı gazın ısı değeri hesaplanır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Gaz kalorimetresi genel yapısı

2.9. Yakıtlar ve Yanma

Yakıldığı zaman enerji açığa çıkaran maddelere yakıt, yakıtın oksijenli bir ortamda yakıcı bir madde ile reaksiyona girerek enerjisini açığa çıkarmasına da yanma denir. Yakıtlar genelde hidrojen ve karbondan oluştuklarından hidrokarbon yakıtlar olarak adlandırılır. Genel olarak, C_nH_m formülü ile gösterilir. Katı, sıvı ve gaz fazda hidrokarbon yakıtlar bulunur (Çengel ve Boles, 1994; Derbentli, 1996).

Yanma işlemi gerçekleştirilirken kullanılan maddelere yakıt, yanma işlemi gerçekleştirildikten sonra açığa çıkan maddelere de yanma sonrası ürün denir (Çengel ve Boles, 1994; Derbentli, 1996; Acaroğlu ve Diğerleri, 2018).

Bir yanma işleminde, yanmaya giren yanıcı maddeler ile yakıcının kütleleri toplamı, yanma işleminden çıkan atıkların kütleleri toplamı, kütlenin korunumu kanununa uygun olarak eşit olur (Çengel ve Boles, 1994; Derbentli, 1996).

Bir madde tamamen yandığında ortaya çıkan ısı miktarı o maddenin ısı değeri olarak adlandırılır. Katı, sıvı ve gaz yakıtlar oksijen ile tam yanmaya uğratıldıklarında açığa çıkan enerji ile birlikte, karbondioksit ve su buharı da çıkar, eğer bu su buharı bir takım soğutma araçları ile ortam sıcaklığına soğutulursa buhar fazından sıvı fazına geçer, bu durumda yanmaya uğrayan yakıtta bulunan enerjinin tamamına yakını hesaplanmış olur. Bu ısı değeri üst ısı değeri olarak, suyun buhar fazında olduğu ısı değeri ise alt ısı değeri olarak adlandırılır (Çengel ve Boles, 1994; Derbentli, 1996).

Metan gazı için yanma eşitliği Eşitlik (2.3) 'de, üst ısı değeri Eşitliği (2.4)'te alt ısı değeri eşitliği de (2.5)' te gösterilmiştir.



2.10. Sıcaklık ve Uluslararası Sıcaklık Ölçeği

Sıcaklık, sistemi oluşturan moleküllerin ortalama kinetik enerjisinin bir ölçüsüdür. Termometre ile ölçülür. Uluslararası standartlarda birimi Kelvin (K)'dir. Yedi temel SI biriminden biri olan Kelvin, ITS 90'a göre, evrensel olarak maddenin en iyi tanımlanmış

ve tekrarlanabilir hali olan suyun üçlü noktasının termodinamik sıcaklığının 1/273,16'sı olarak tanımlanır (Preston,1990). Termodinamik sıcaklık ile Celcius sıcaklığı arasındaki ilişki,

$$t/^{\circ}C = T/K - 273,15 \quad (2.6)$$

(2.6) eşitliği ile tanımlanır.

20 Mayıs 2019 tarihinde sıcaklık birimi Kelvin'in tanımı yeniden yapılmıştır.

Buna göre, Kelvin büyüklüğü Boltzmann sabitinin sayısal değeri, termodinamik sıcaklık açısından, SI birimi $J.K^{-1} = kg.m^2.s^{-2}.K^{-1}$ cinsinden ifade edildiğinde, tam olarak $1,380649.10^{-23}$ değerine sabitlenerek belirlenir. Burada kilogram, metre ve saniye sırasıyla Planck sabiti, ışığın boşluktaki hızı ve Sezyum -133 atomunun taban durumundaki aşırı ince geçiş frekansını temel alarak tanımlanır (SI Brochure, 2019).

Sıcaklık ölçümlerinde karşılaşılan güçlükleri ortadan kaldırmak, sıcaklığın basitçe ölçümünü sağlamak amacıyla, uluslararası anlaşmalar ile bir sıcaklık ölçeği geliştirilmiştir. Buna göre, sıcaklık ölçekleri, sıcaklık ölçümlerinin doğruluğu, tekrarlanabilirliği ve ölçülen değerle termodinamik sıcaklıkla olan uyumu gösterilmiştir. Geçmişte kullanılmış sıcaklık ölçeklerin gelişimi ile birlikte, 1990 yılında uluslararası sıcaklık ölçeği 1990 (ITS-90) oluşturulmuştur. ITS-90 Ölçeği, 1990 yılında bir araya gelen, Ölçü ve Ağırlıklar Komitesi (BIPM) tarafından kabul edilmiş bir ölçektir. Bu nedenle ITS-90 adı verilmiştir (Yalçın, 2005, Preston-Thomas, 1990).

ITS-90 ölçeği, yüksek saflıktaki maddelerin değişmeyen fiziksel özelliklerine göre oluşturulmuştur. Metallerin ergime ve donma noktalarını, sıvı ve gazların ise; katı, sıvı ve gaz hallerinin bir arada bulunduğu üçlü noktaları temel almıştır. Bu noktalara sıcaklık ölçeğinde sabit nokta denmiştir (Yalçın, 2005).

Termometrelerin hassasiyetine göre birincil ve ikincil seviye ölçümleri yapılmaktadır. Birincil seviye ölçümler, ITS-90 sıcaklık ölçeğinin sabit noktaları ile sıcaklık alanında yapılan en iyi ölçümleri, ikincil seviye ölçümler ise genellikle birincil seviye termometrelerle karşılaştırma yöntemi ile kalibrasyonu yapılarak kullanılan termometreleri kapsar (Yalçın, 2005).

2.11. Sıcaklık Ölçümleri

İnsanlar sanayin gelişmeye başlamasıyla birlikte sıcaklık ölçümlerini kontrol etmek ve günlük yaşamında ve sanayi tesislerinde kullanmak, iyi bir kesinlik ve tekrarlanabilir şekilde yapabilmek için termometrelerin varlığına ihtiyaç duymuşlardır. Bu amaçla farklı tiplerde termometreler yapılarak geliştirilmiş ve ölçülen sıcaklığın aynı olması için standartlar oluşturulmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda uluslararası sıcaklık ölçeği (ITS-90), kabul edilmiştir (Yalçın ,2005).

Sanayide ve bilimsel ve teknik araştırmalarda sıcaklık ölçümlerinin büyük bir bölümü gerçek sıcaklık değerlerine en yakın sıcaklık ölçebildikleri için temaslı termometreler ile gerçekleştirilmektedir. Günümüzde hassas ölçümlerde ve ölçüm aralıklarında geniş olması nedeni ile kullanılan temaslı termometre tipleri; 100 ohm'luk dirence sahip ve platinden tellerden yapılmış platin direnç termometreleri, farklı metal çiftlerinden yapılmış ısı çift termometreleri, birleştirme teknolojisi ile yapılmış negatif direnç termometreleridir. Ölçüm biliminde ise; en çok kullanılmakta olan termometreler uzun süre dayanmaları ve tekrarlanabilir ölçümler yapmaları nedeniyle, standart platin direnç termometreleridir (Yalçın ,2005).

2.12. Kütle Ölçümleri

Ölçüm doğruluğu ve hassasiyeti nedeni ile kütle ölçümlerinde en çok kullanılan yöntem yerine koyma yöntemidir. Yerine koyma yöntemine, ABBA ya da ABA yöntemi de denilmektedir. Ölçülmek istenilen kütle(test kütlesi) ile aynı nominal değere sahip kütle standardı referans alınarak, aynı yük taşıyıcısında tartılması ve tartım farkını belirlenmesi ile gerçekleştirilir. Bu yöntemle çeşitli tartım çevrimleri kullanılabilir. Bu çevrimler sayesinde doğrusal kaymalar ortadan kalkar. Her bir kütle ölçüm çevrimi ardı ardına A referans ağırlığı ve B ölçülmek istenen ağırlığı temsil etmek üzere yapılan dört tartım (ABBA) veya üç tartım (ABA) çevrim tekniğini içerir (OIML R111, 2004).

ABBA yöntemi aşağıda açıklandığı gibidir.

ABBA ($R_1T_1T_2R_2$) çevrimi:

Ağırlıklar terazi kefesine bir çevrim olacak şekilde $R_1T_1T_2R_2$ sırayla uygulanır:

$ABBA(R_1T_1T_2R_2): I_{R11}, I_{T11}, I_{R21}, I_{T21}, \dots, I_{R1n}, I_{T1n}, I_{R2n}, I_{T2n}$

Tartım farkı Eşitlik (2.7) ile belirlenir.

$$I_i = \frac{(I_{T1i} - I_{R1i} - I_{R2i} + I_{T2i})}{2} \quad (2.7)$$

ABA (R₁T₁R₁) çevrimi:

Ağırlıklar terazi kefesine bir çevrim olacak şekilde R₁T₁R₂ sırayla uygulanır:

ABA(R₁T₁R₂): I_{R11}, I_{T11}, I_{R21}, I_{T21}, ... I_{R1n}, I_{T1n}, I_{R2n}

Tartım farkı Eşitlik (2.8) ile belirlenir.

$$\Delta I_i = I_{T1i} - \frac{(I_{R1i} + I_{R2i})}{2} \quad (2.8)$$

Ölçüm serisinin ortalama değeri Eşitlik (2.9) ile elde edilir.

$$\Delta \bar{I} = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta I_i}{n} \quad (2.9)$$

Ölçüm serisinin standart sapma değeri aşağıdaki Eşitlik (2.10) ile elde edilir:

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(\Delta I_i - \Delta \bar{I})^2}{(n-1)}} \quad (2.10)$$

ABBA ve ABA çevrimlerinde, n dizi sayısı olarak belirlenmiştir. i değerleri ise, ağırlıkların tartım kefesine yerleştirilme sırasına göre verilmiştir. Ölçümlerde kullanılan ve burada gösterilen "R" ve "T" alt simgeleri sırasıyla referansın ve testin ağırlıklarını gösterir. ΔI_i ise i ölçüm dizisinin gösterge farkıdır.

2.13. Belirsizlik

Ölçümü yapılan bir büyüklüğün değerinin tam olarak belirlenmesi çok zordur. Ölçüm bilimi, büyüklüğün değerine en yakın ve en güvenilir değeri bulmakla ilgilenir. Herhangi bir büyüklük ölçüldüğünde, ilgilileri tarafından büyüklüğün en büyük ve en küçük değerinin anlaşılabilmesi için, ölçümün kapsayacağı değerleri belirtmek amacı ile ölçüm

sonucuna eklenen ve çıkarılan değerler arasında olabilecek bilimsel ve teknik çalışmaların genel adıdır. Uluslararası kabuller, karşılaştırmalar, ölçümde kullanılan cihazlar, cihazların kullanım süreleri, yöntemler, ölçüm yapan kişiler, ölçümün yapıldığı ortam gibi birçok işlem belirsizlik hesaplamalarında kullanılabilir.

Kısaca metroloji kitabında ise; belirsizlik farklı şekillerde yapılan ölçümlerden bulunan sonuçları, referans olarak verilen değerler oluşturulmuş şartnameler veya bilimsel, teknik, yasal kaynaklardan elde edilen standartlar gibi bilgi ve belgelerle kıyaslanmasına olanak sağlayan, ölçümlerden elde edilen sonucun kalitesinin nicel ölçütü şeklinde tanımlanmıştır (URL3, ziyaret tarihi 25.04.2022).

Ölçüm belirsizliğini belirlemek için farklı yollar kullanılabilir. Metrolojide ve onun etkilediği alanlarda en çok yararlanılan yöntem ISO'nun önerdiği, “Ölçüm Belirsizliğinin Hesaplanması Kılavuzu” nda açıklanan GUM yöntemidir (URL2, ziyaret tarihi 25.04.2022).

Genellikle, ölçüm verilerinin sonucunda sonuç olarak açıklanan belirsizlik, bileşik standart belirsizliğin yaklaşık %95 güvenilirlik düzeyindeki kapsam faktörü $k=2$ ile çarpımı ile oluşturulan genişletilmiş belirsizlik değeridir (URL2, ziyaret tarihi 25.04.2022).

2.14. GUM Yöntemi

GUM yöntemi ve yönteme uygun belirsizlik hesaplamalarında kullanılan istatistiksel ifadeler aşağıda anlatıldığı gibidir (ISO GUM, 1995).

Ölçümler yapılırken kullanılan ölçüm ölçerlerin değerleri ile ölçümlerden elde edilmek istenen ölçüm değerinin ilişkilendirileceği matematiksel ilişki belirlenerek, ölçümlerden elde edilecek veriyi etkileyecek olan tüm bileşenler belirlenir. Ölçümlerden elde edilmek istenen değer y ve ölçümü oluşturan değerler F olursa, kullanılacak ifadeler Eşitlik (2.11)' ile gösterilir.

$$y = F(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (2.11)$$

Ölçümler yapılırken, ölçüm sonucunun değerini etkileyebilecek tüm parametreler belirlenir. Düzeltmesi gereken büyüklükler, varsa düzenli ve ya düzensiz yapılabilecek

hatalara uygun olan belirsizlik bileşenleri, ölçümleri yapanlar tarafından belirli bir kurala göre listelenir.

Belirsizliğin bütün düzenli bileşenleri için, dikdörtgen, üçgen veya U-tipi olasılık dağılımlarından uygun olanlar belirlenir. Eşitlik (2.12)'de dikdörtgen, Eşitlik (2.13)'te üçgen ve Eşitlik (2.14)'te U-tipi olasılık dağılımlarının matematiksel ifadeleri gösterilmiştir.

$$u(x_i) = \frac{a_i}{\sqrt{3}} \quad (2.12)$$

$$(x_i) = \frac{a_i}{\sqrt{6}} \quad (2.13)$$

$$u(x_i) = \frac{a_i}{\sqrt{2}} \quad (2.14)$$

Ölçümlerde kullanılan cihazlar için oluşturulmuş sertifikalarından ve ya hesaplamaları yapılmış genişletilmiş belirsizlik değeri verilmiş bir belgede verilen bir belirsizlik değerinden yararlanılacaksa normal dağılım olduğu kabul edilir ve Eşitlik (2.15)'te gösterildiği gibi hesaplanır.

$$u(x_{sertifika}) = \frac{\text{cihaz sertifika belirsizliği}}{\text{kapsam faktörü}} \quad (2.15)$$

Tek bir ölçüm yeterli olmadığından, genellikle ölçümlerin güvenilirliğini sağlamak için belirli sayıda ölçüm yapılır. Ölçüm sayısı, ölçümü yapılan büyüklükle ilgili olduğu gibi, bu tez çalışmasında olduğu gibi, bilimsel çalışmalarda çalışmanın ispatlanmasını gerçekleştirmek amacıyla artırılabilir. Deneylerden alınan ölçüm sonuçlarının belirsizliğini hesaplamak içinde standart sapma değeri Eşitlik (2.16)'dan hesaplanır.

$$V(x) = s^2(x) = \frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (2.16)$$

$$s(x) = \sqrt{V(x)}$$

Ölçümler sonucunda elde edilen tüm belirsizlik bileşenleri belirlendikten sonra, her bir belirsizlik bileşeninin karelerinin karekökü alınarak bileşik belirsizlik değeri Eşitlik (2.17) den yararlanarak hesaplanır.

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u \right] \cdot u^2(x_i)^2} \quad (2.17)$$

Burada, $\frac{\partial y}{\partial x_i}$ duyarlılık katsayısıdır. Belirlenen model fonksiyonun kısmi türevleri alınarak, her bir ölçüm parametresinin duyarlılık katsayısı hesaplanır.

Eşitlik (2.17)' den elde edilen sonuçlar k kapsam faktörü ile çarpılarak genişletilmiş belirsizliğin değeri Eşitlik (2.18)'den hesaplanır.

$$U(y) = k \cdot u_c(y) \quad (2.18)$$

Sertifika veya başka bir belge verilecekse sonuçlar Eşitlik (2.19)'da olduğu gibi sertifika veya belgeye yazılır. Böylece ölçüm sonucu, ölçülen değerlerin ortalaması ve hesaplanan belirsizlik değeri ile birlikte verilir.

$$Y = y \pm k \cdot u_c(y) \quad (2.19)$$

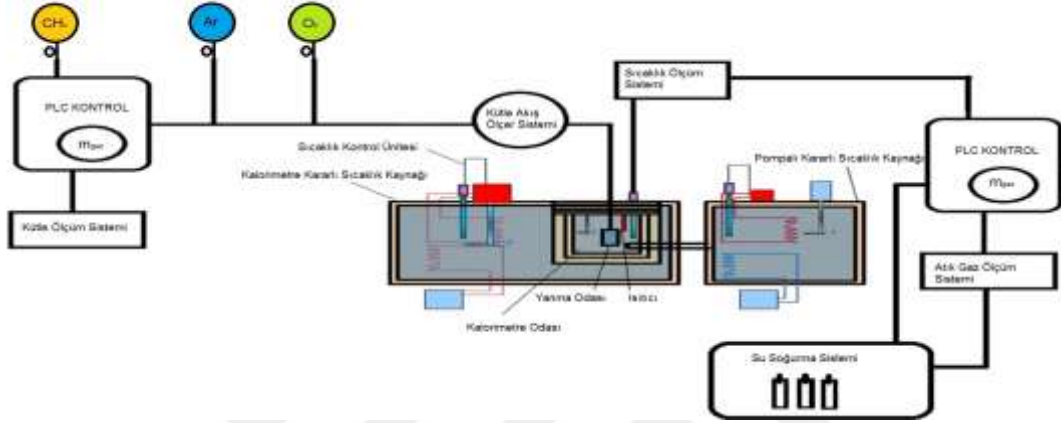
Gösterilmek istenen güvenilirlik düzeyine göre kapsam faktörleri Tablo 2.2.'de gösterilmiştir (Bell,2001).

Tablo 2.2. Güvenilirlik düzeyine göre kapsam faktörleri (Bell, ,2001)

Kapsam faktörü k	Güvenilirlik düzeyi %
1	68
2	95
2,58	99
3	99,7

3. REFERANS GAZ KALORİMETRESİNİN GENEL YAPISI

Tez çalışmasında saf metan gazının ısıl değer ölçümlerinde kullanılan, UME yapımı referans gaz kalorimetresinin genel görünümü Şekil 3.1. ve laboratuvar düzeni Şekil 3.2.’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Referans gaz kalorimetre sisteminin genel görünüşü



Şekil 3.2. Referans gaz kalorimetre sisteminin laboratuvar düzeni

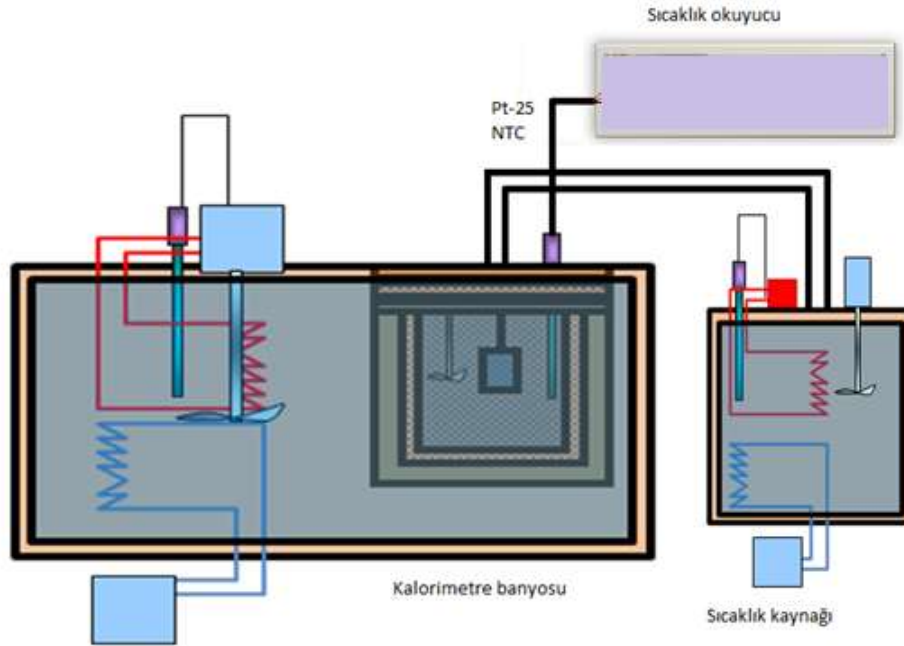
UME Yapımı Referans Gaz kalorimetresinde, metan gazının ısı değeri ölçülebilmesi için aşağıdaki ölçümlerin ve kontrollerin oldukça hassas bir şekilde yapılması gerekmektedir. Bu ölçümler ve kontroller,

- Sıcaklık ölçümleri
- Kütle ölçümleri
- Güç ölçümleri
- Kütlesel akış kontrolleri ve ölçümleri
- Atık su ölçümleri
- Atık gaz ölçümleri
- Basınç kontrolleridir.

Referans gaz kalorimetresinde kullanılan tüm cihaz ve elektronik elemanların kontrolünde bilgisayar aracılığı ile otomasyonu sağlanmaktadır.

3.1. Sıcaklık Ölçümleri

Sıcaklık ölçümlerinde uluslararası sıcaklık ölçeği ITS-90'a izlenebilirliği sağlanmış platin direnç termometreleri, okuyucu olarak $10\mu^{\circ}\text{C}$ hassasiyete sahip direnç köprüsü kullanıldı. Sıcaklık ölçüm sistemi, Şekil 3.3.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Sıcaklık ölçüm sisteminin genel görünüşü

3.2. Kütle  l  mleri

Kütle  l  m sisteminde 220 g'a kadar kütle  l  ebilen ve 10 μg hassasiyete sahip terazi kullanıldı. Kütle  l  m sisteminde kullanılan gaz küresinin genel g r n     ise  ekil 3.4'te gösterilmiştir.



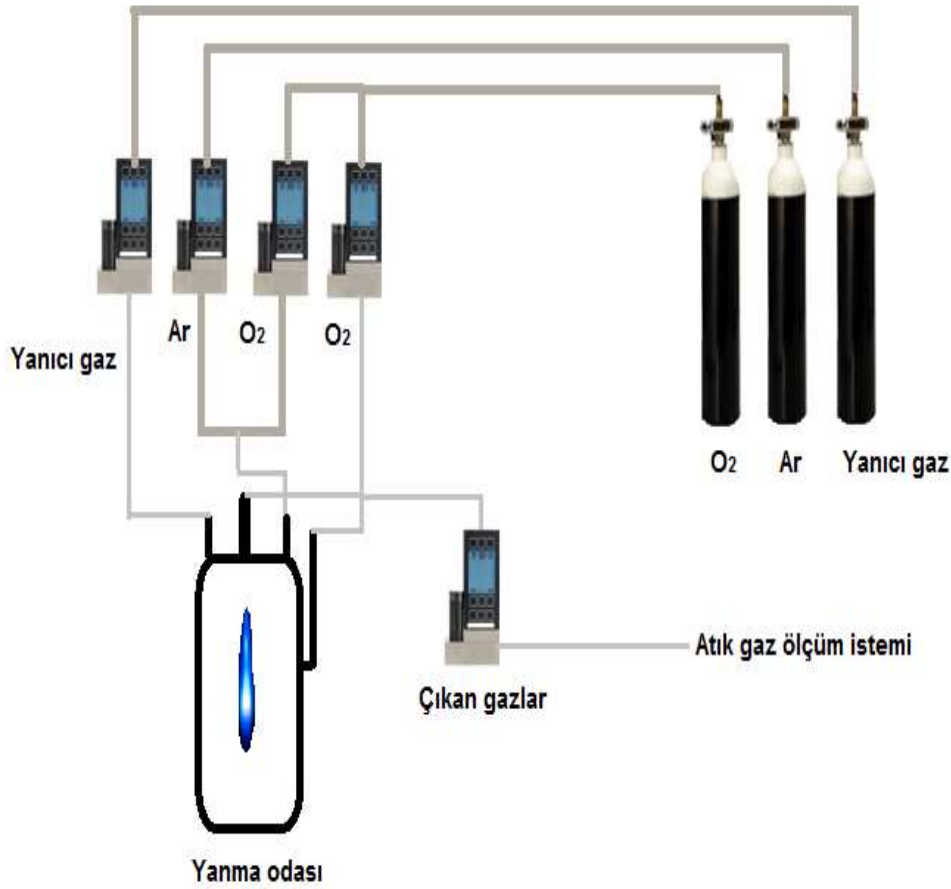
Şekil 3.4. Kütle  l  m sisteminde kullanılan gaz küresinin genel g r n    

 l  m  yapılacak gazın tartımında, UME tarafından özel olarak imal edilmiş gaz küresi kullanıldı. gaz küresi içine metan gazı 16 bar basınçta doldurularak 10^{-3} kg ' lık yakılacak metan gazı elde edildi.

Yanma  ncesi ve yanma sonrası gaz kütlesi 10 μg hassaslıkta ölçüldü. Kütle  l  mlerinin dış ortamdan etkilenmemesi için ölçüm sisteminin kapalı bir ortamda bulunması ve ölçüm işleminin el de meden yapılması sağlandı. Bunun için de, ölçümlerde iki adet robot kolu kullanıldı. Birinci robot kol, her deney öncesi kütle ölçümlerinde, ikinci robot kol ise gaz küresinin kontrolünü (a a ı-yukarı) sağlamak için kullanıldı. Kütle  l  m sisteminin genel g r n      ekil 3.5.'te gösterilmiştir.

3.4. Kütlesel Akış Kontrol ve Ölçümleri

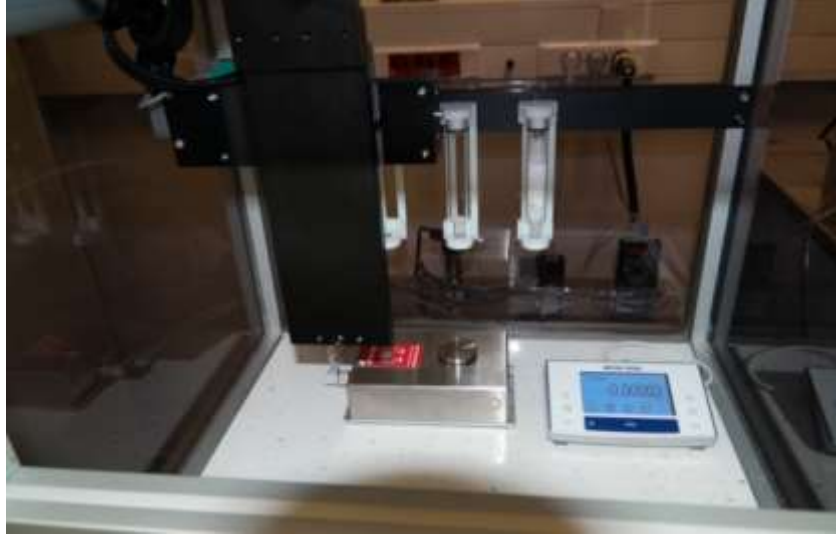
Kapalı ortamdaki gazların tam yanmasını sağlamak için kullanıldı. 10^{-3} kg metan gazı $4 \cdot 10^{-3}$ kg birim oksijen gazı ile reaksiyona sokulacak şekilde gaz miktarları belirlendi. İstenilen miktarda gazın yanma odasına gönderilebilmesi ve güvenli yanmanın sağlanması için akışların miktarının kontrol edilmesi ve sisteme gönderilen gazların miktarının kayıt altına alınması sağlandı. Kütlesel akış kontrol ve ölçüm sistemi Şekil 3.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Kütlesel akış kontrol ve ölçüm sistemi genel görünüşü

3.5. Atık Su Ölçümleri

Yanma sonucu açığa çıkan su ve su buharının kütlesini ölçmek için $10 \mu\text{g}$ hassasiyete sahip terazi kullanıldı. Suyun kütlesi robot aracılığı ile otomatik olarak belirlendi. Atık su ölçüm sistemi Şekil 3.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Atık su ölçüm sisteminin genel görünüşü

3.6. Atık Gaz Ölçümleri

Tam yanma sonucu açığa çıkan H_2O ve CO_2 , tam yanma olmadığında açığa çıkan CO ve yanmadan çıkan, borularda kalan CH_4 gazların analizleri yapıldı. Atık gaz ölçüm sistemi Şekil 3.9’da gösterilmiştir (URL5, ziyaret tarihi 23.05.2022).



Şekil 3.9. Atık gaz ölçüm sisteminin genel görünüşü

3.7. Yanma Deneylerinin Uygulaması

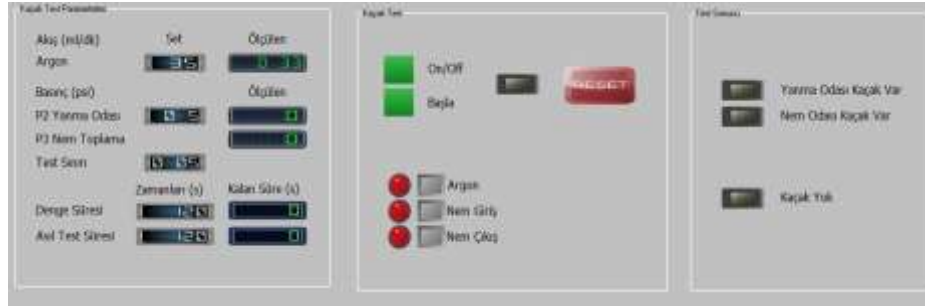
Isıl değ er  l   mlerinde kullanılan bilgisayar programının ana menüsü Şekil 3.10.’da gösterilmiştir. Burada  alışılmak istenen alanın içerisine girilerek, yapılmak istenen işlemler gerçekleştirilir. Kalorimetrenin ısıl kapasitesini çıkarmak için ısıl kalibrasyon Şekil 3.11., gaz ka a ının olup olmadığını anlamak için kaçak testi Şekil 3.12, yanma işlemini başlatmak için yanma Şekil 3.13, ölçülecek gazın cinsine göre metot belirleme, yanma sonucu açığa çıkan suyu tartmak için tartım, yanma sonrası gaz hattında kullanılan gazlardan temizlemek için gaz temizleme Şekil 3.14.’de, yanma sonrası açığa çıkan suyun kütlesinin ölçümünde kullanılan tüplerin darasının alınması ve yanma sonrası su miktarının ölçülmesi için kullanılan robotun ayarlanması için robot ayarı, yakma işlemlerinde kullanılan elektrotların kontrolü için ateşleme, cihazın herhangi bir elemanı ile ilgili test, kontrol vb. Çalışma yapılmak istendiğinde manuel test, analiz başlatılmadan önce analiz adı ve numarasının ve ya istenilen bilgilerin kaydedilebilece i analiz ve ölçüm tamamlandıktan sonra ölçüm sonuçlarının de erlendirilebilece i sonuçlar bölümünde işlemler gerçekleştirilir. Gaz kütlesi ölçümlerinin uygulaması ise Şekil 3.15.’te gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Bilgisayar programının ana menüsü



Şekil 3.11. Isıl kalibrasyon ölçümleri ekran görüntüsü



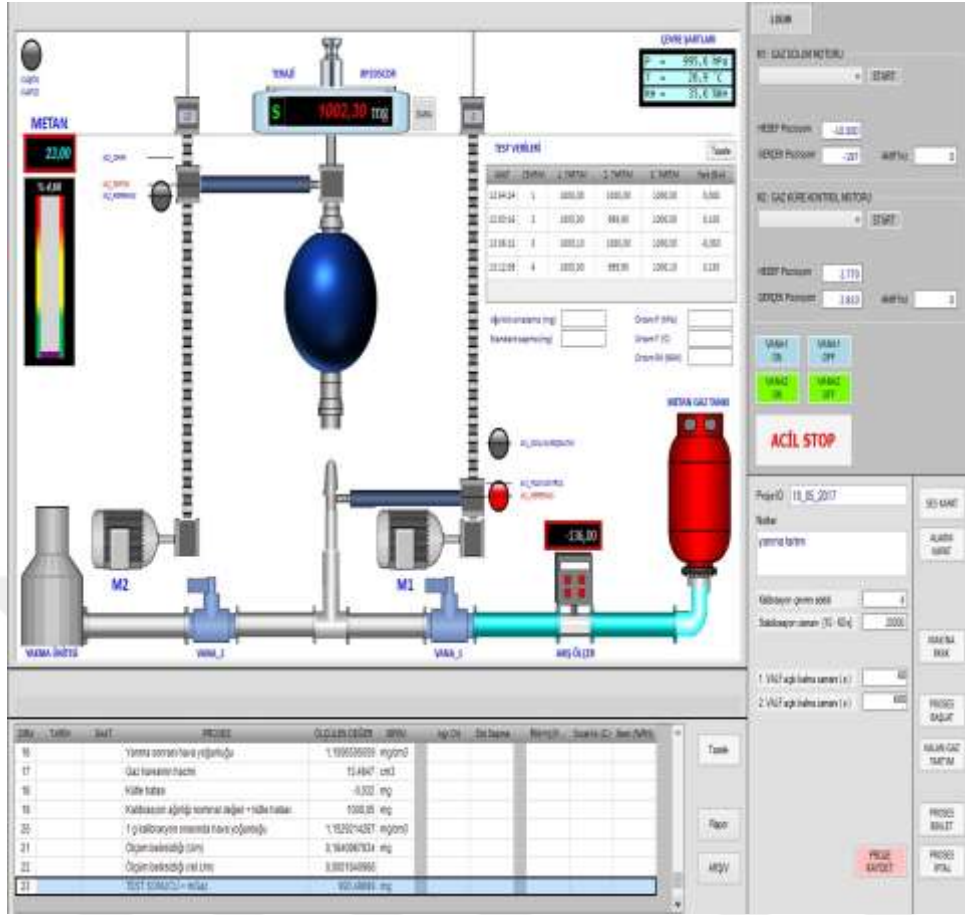
Şekil 3.12. Gaz kaçağı testi ekran görüntüsü



Şekil 3.13. Yanma işlemi ekran görüntüsü



Şekil 3.14. Kalan gazı temizleme ekran görüntüsü



Şekil 3.15. Kütle ölçümleri ekran görüntüsü.

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Yöntem

Ölçümlerde referans malzeme olarak %99,995 saflığa sahip metan gazı kullanıldı. Metan gazı ile yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçların ölçüm hatası ve ölçüm belirsizliğine katkıları değerlendirildi.

Ölçümlerde kullanılan cihazlar Ulusal Metroloji Enstitüsü'nde gerçekleştirilen “referans katı sıvı ve gaz kalorimetreleri yapımı” projesinde oluşturulan sistemlerdir. Bu sistemlerden gaz kalorimetre sistemi, gazları kontrollü ortamda yakarak gazın enerjisinin kalorimetre içerisinde bulunan suya aktarılması ve suda sıcaklık artışı oluşturularak ısı değerlerinin hesaplanmasını sağlamaktadır.

Bu çalışma sonucunda elde edilen ölçümlerin hata değerinin, ISO 6976 standardında belirtilen değere göre %0,1'den daha iyi yaklaşımla hesaplanması yapıldı.

Isıl değer ölçümlerinde kullanılan yöntemler Tablo 4.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Ölçümlerde kullanılan yöntemler

Formül	Birim	Adı/Anlamı	Ölçüm Yöntemi	Birim
H_m	kJ/kg J/g	Isıl Değer/Üst Isıl Değer	Tam yanma / pt25 sıcaklık sensörü ile ölçüm	Sıcaklık (K)
E_{kal}	J	Kalorimetrenin Isı Kapasitesi	Kalorimetre içindeki ısıtıcıya akım gerilim uygulanarak doğrudan güç ölçümü	Gerilim (V) Akım(A) Direnç(Ohm) Zaman(s) Güç(Watt)
ΔT_{kal}	K	Kalibrasyon Adyabatik Sıcaklık Değişimi	Pt-25 ile ölçüm	Direnç (ohm) Zaman(s)
ΔT_{yan}	K	Yanma Adyabatik Sıcaklık Değişimi	Pt-25 ile ölçüm	Sıcaklık (K) Zaman(s)
$E_{su,buhar}$	J	Buharlaşan Suyun Enerjisi	Robotik Gravimetrik kütle ölçümü	Kütle(kg)
$m_{gaz,tartım}$	kg g	Küreye doldurulan gaz kütlesi	Robotik Gravimetrik kütle ölçümü	Kütle(kg)
$m_{gaz,hatlar}$	kg g	Yanmadan çıkan gaz kütlesi	Metan gazı sensörü	Madde miktarı(mol) Akış(m ³ /s)

4.2. Kullanılan Cihazlar

Isıl değer ölçümlerinde kullanılan cihazların listesi Tablo 4.2.' de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Ölçümlerde kullanılan cihazların listesi

Cihazın Adı	Marka	Model	Seri No	Açıklama
Gaz kalorimetre sistemi	UME	UME-KAL-001	GK0001	Isıl değer ölçümlerinde ısı değer referans kalorimetresi olarak kullanıldı.
Gravimetrik gaz kütlesi ölçüm sistemi	UME	UME-KAL-002	GK0002	Her ölçüm öncesi kalibrasyon yapıldı.
Basınç, sıcaklık ,nem ölçer	Vaisala	PTU303	N1910119	UME'de kalibrasyonları yapılarak sertifikalandırıldı. Ortam şartlarını izlemede kullanıldı.
Basınç, sıcaklık ,nem ölçer	Vaisala	PTU303	N1910119	UME'de kalibrasyonları yapılarak sertifikalandırıldı. kütle ölçümlerinde kullanıldı.
Pt-25 Termometre	Fluke	5628	3577	ITS-90 sabit noktalarında kalibrasyonları yapılarak sertifikalandırıldı. Sıcaklık ölçümlerinde kullanıldı
Pt-25 Termometre	Fluke	5628	3516	ITS-90 sabit noktalarında kalibrasyonları yapılarak sertifikalandırıldı. Sıcaklık ölçümlerinde kullanıldı
Atık Gaz Ölçüm Sistemi	Siemens	Ultramat6 Ultramat23	-	Sistemin kalibrasyonu primer referans gaz karışımlarıyla yapıldı.

4.3. Yakılacak Metan Gazının Kütlesinin Ölçülmesi

Yapılacak her yanma deneyi için sırası ile aşağıdaki işlemler yapıldı.

ABBA yöntemi ile robotik sistemde bulunan referans 10^{-3} kg ile sistemin kalibrasyonu yapıldı. Kalibrasyon işlemi tamamlandıktan sonra, küre içerisine gaz dolumu için hazırlıklar yapıldı. Metan gazı tüpü açıldı, basınç kontrol edicide 16 bar basınç değeri

görüldü ve otomasyon programından dolmuş vanası açıldı. Program üzerinde bulunan gaz akış biriminden gaz geçişinin sıfırlandığı görüldüğünde gaz dolmuş vanası kapatıldı. Küreye doldurulan gazın kütlesi ölçüldü. Daha sonra yakma işlemi için hazırlıklara başlandı.

4.4. Kalorimetrenin Isıl Kapasitesinin Belirlenmesi

Isıl değerin ölçüleceği kalorimetre cihazının ısıl kapasitesinin çıkarılması için kararlı sıcaklık kaynağı, 25 °C sıcaklığına ayarlandı. Sıcaklık salınımı, 25 °C’ de, 0,001 ile 0,005 arasında olduğunda, başlangıç sıcaklığının belirlenmesi için belirli bir süre (bu çalışmalarda 240 saniye alınmıştır.) Sıcaklık salınımı Şekil 4.1.’ de görüldüğü gibi kayıt altına alındı. T_{minimum} sıcaklığı Şekil 4.2.’de görüldüğü gibi belirlendi. Daha sonra kalorimetre içerisinde bulunan saflaştırılmış suya Şekil 4.3.’te görüldüğü gibi saniyede 40Watt civarı elektrik enerjisi verildi. 1350 saniye boyunca enerji verildikten sonra enerji verilmesi durduruldu. Suya aktarılan elektrik enerjisinin suyun sıcaklığındaki artış Şekil 4.4.’te görüldüğü gibidir. Suya verilen elektrik enerjisinin birim zamandaki suda oluşturduğu sıcaklık değişimi Şekil 4.5.’te görüldüğü gibidir. Sıcaklık artışı Şekil 4.6.’da görüldüğü gibi, T_{maksimum} ’a ulaşp, aşağıya doğru düşmeye başladığında sistem kapatıldı ve $T_{\text{maksimum}} - T_{\text{minimum}}$ sıcaklık farkı bulundu. Sisteme verilen toplam elektrik enerjisi elde edilen sıcaklık farkına bölünerek kalorimetrenin içerisinde bulunan saf suyun toplamını 1 Kelvin artırmak için gerekli olan ısı miktarı hesaplandı. Böylece elektriksel kalibrasyon yolu ile Eşitlik (4.1) ve Eşitlik (4.2) kullanılarak kalorimetrenin ısıl kapasitesi C_{kal} hesaplandı.

$$E_{\text{kal}} = \sum_{i=1}^n V_i \cdot I_i \cdot t_i = \sum_{i=1}^n P_i \cdot t_i \quad (4.1)$$

$$C_{\text{kal}} = \frac{E_{\text{kal}}}{T_{\text{maksimum}} - T_{\text{minimum}}} = \frac{E_{\text{kal}}}{\Delta T_{\text{kal}}} \quad (4.2)$$

Burada,

$n=1,2,3,\dots,1350$: kalorimetre içerisindeki suya verilen güç sayısıdır.

V_i : Kalorimetredeki suyun içerisinde bulunan ısıtıcıya uygulanan voltajdır ve birimi Volt'tur.

I_i : Kalorimetredeki suyun içerisinde bulunan ısıtıcıya uygulanan akımdır ve birimi Amper'dir.

P_i : Güç ölçerden okunan güç değerleridir. Birimi Watt'tır.

t_i : Kalorimetredeki suyun içerisine uygulanan toplam güç süresidir ve birimi saniyedir.

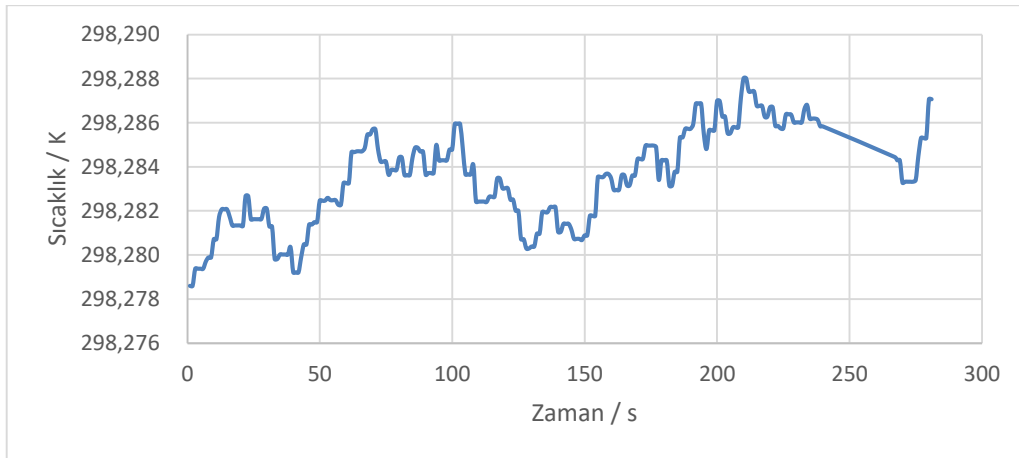
E_{kal} : Kalorimetre içerisindeki suya aktarılan elektrik enerjisidir ve birimi Joule'dür.

$T_{minimum}$: Kalorimetre içerisindeki suya elektrik enerjisi verilmeden önceki sıcaklık dengesinin sağlandığı minimum sıcaklık değeridir ve birimi Kelvin'dir.

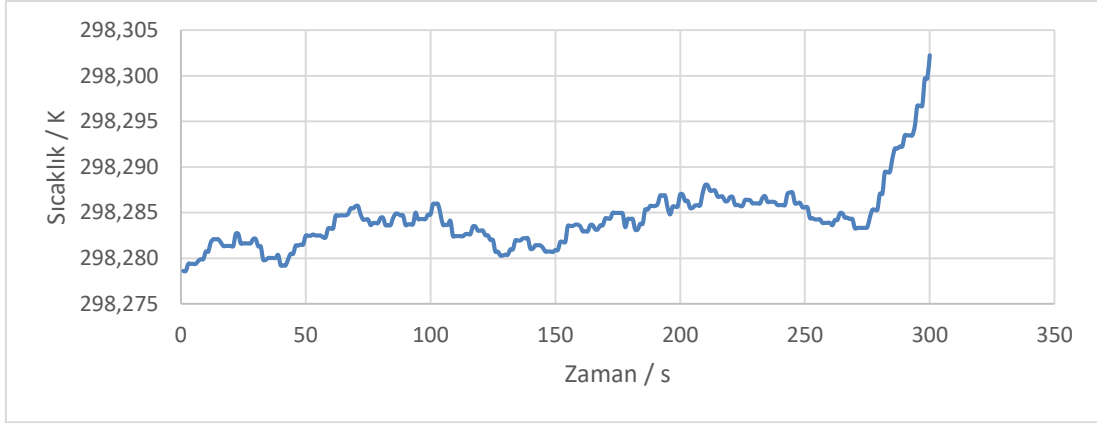
$T_{maksimum}$: Kalorimetre içerisindeki suya elektrik enerjisi verilmesi kesildikten sonra, kalorimetre içerisindeki suyun sıcaklığının çıktığı en büyük değeridir ve birimi Kelvin'dir.

ΔT_{kal} : Kalorimetre suyuna verilen elektrik enerjisinin suda oluşturduğu sıcaklık değişimidir ve birimi Kelvin'dir.

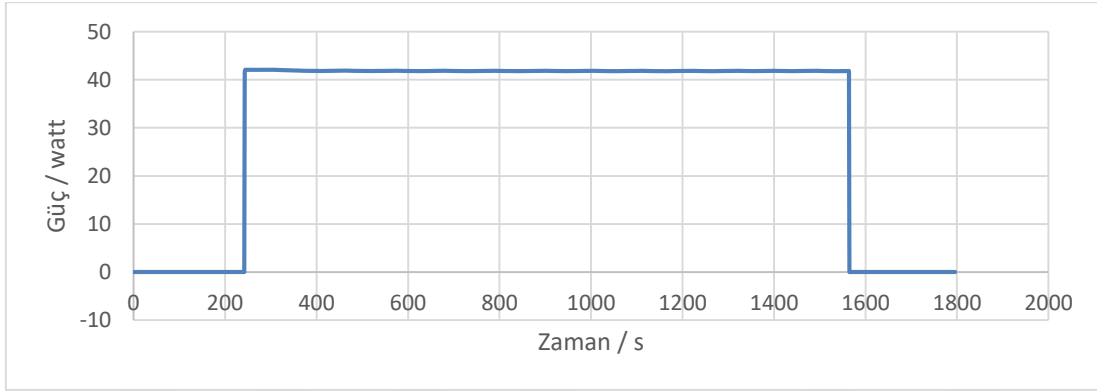
C_{kal} : Kalorimetre içerisindeki suyun sıcaklığını 1 K artırmak için gerekli olan enerji miktarıdır ve birimi $J.K^{-1}$ 'dir.



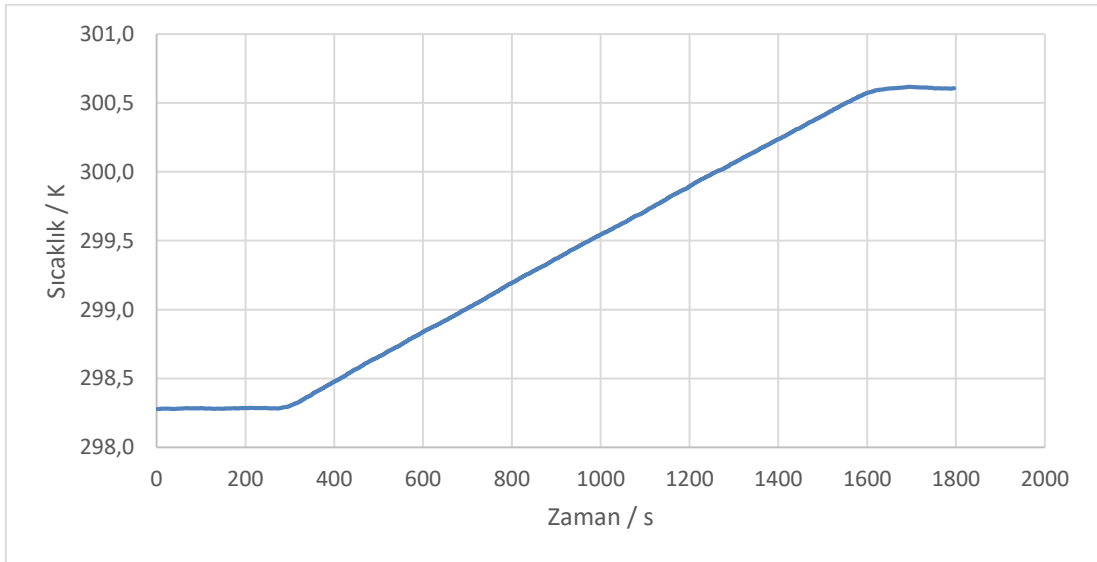
Şekil 4.1. Isıl kalibrasyon öncesi sıcaklık dengesi



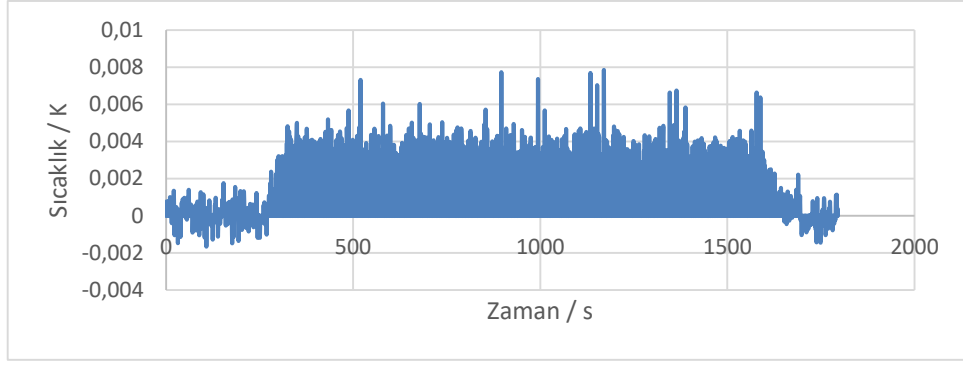
Şekil 4.2. Isıl kapasite hesapları için minimum sıcaklık değeri



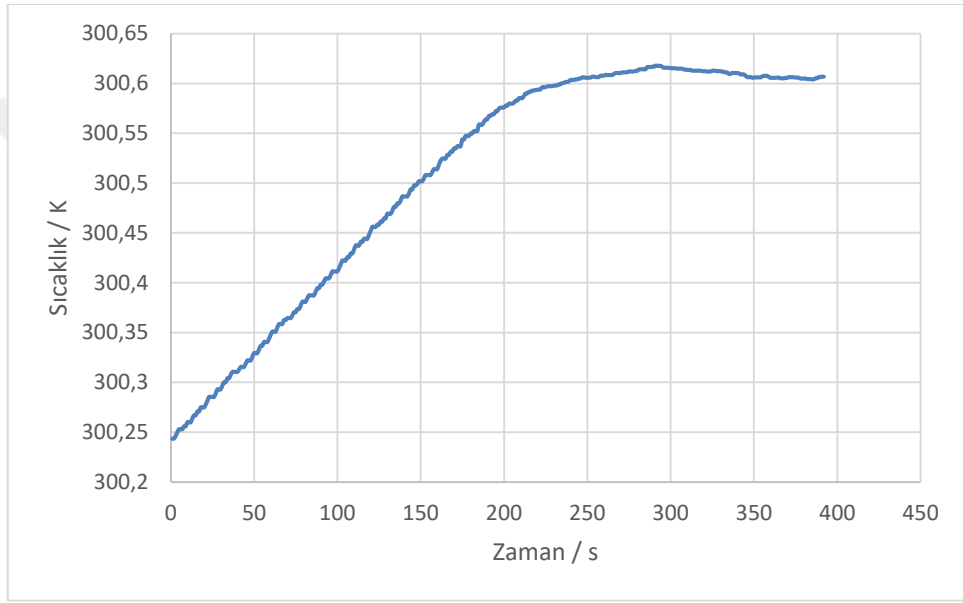
Şekil 4.3. Kalorimetre içerisindeki suya aktarılan elektrik enerjisi



Şekil 4.4. Suya aktarılan elektrik enerjisinin suda oluşturduğu sıcaklık artışı



Şekil 4.5. Elektrik enerjisinin suda oluşturduğu sıcaklık zaman değişimi



Şekil 4.6. Isıl kapasite hesapları için maksimum sıcaklık değeri

4.5. Atık Gaz Sisteminin Kalibrasyonu

Atık gaz ölçüm sisteminde bulunan CO, CO₂, CH₄ algılayıcılarının kalibrasyonlarının yapılmasını sağlamak amacı ile UME Gaz Metrolojisi tarafından Tablo 4.3.'te verilen oranlarda CO, CO₂, CH₄ gaz karışımları hazırlandı. Her ısıl değer ölçümü deneyinden önce, bu gazların değerinin atık gaz sistemindeki algılayıcılar yardımı ile doğru okuyup okumadıkları izlendi. Eğer referans gaz karışımları ile arasında bir fark var ise gerekli ayarlamalarla algılayıcıların okuma değerleri referans gazın değerlerine getirildi. Kontrol amacı ile referans gazlar tekrar detektörlerden okunmak üzere sisteme gönderildi. Algılayıcılar aynı değerleri okuduklarında diğer işlemlere geçildi.

Tablo 4.3. Atık gaz sisteminin kalibrasyonlarında kullanılan gaz karışım oranları

Bileşen Açık adı	Bileşen Simgesi	Derişim mol/mol
Karbonmonoksit	CO	$9,990.10^{-04}$
Karbondioksit	CO ₂	$2,477.10^{-1}$
Metan	CH ₄	$1,004.10^{-1}$

4.6. Yakma İşleminin Gerçekleştirilmesi

Metan gazının kütlesinin ölçülmesi, kalorimetrenin ısı kapasitesinin çıkarılması ve atık gaz ölçüm sisteminin kalibrasyonunun yapılmasından sonra, üst ısı değeri hesaplama işlemlerinin yapılabilmesi için metan gazı yakıldı. Yakma işlemi yanma odasında gerçekleştirildi. Yanma odası kapalı bir ortamda bulunduğu için metan gazı yanmaya gönderilmeden önce, içerisi oksijen gazı ile zenginleştirildi. Belirli bir süre (bu çalışmada 350 saniye) sistemde bulunan bütün borular, yanma odası, akış ve basınç ölçerler, akış ve basınç kontrol ediciler, alev geri tepme ve açma kapama vanaları, atık gaz sisteminde bulunan algılayıcılar ve diğer hatların içerisinden Oksijen ve Argon geçişi sağlandı. Yanma odasına 70mL/dakika CH₄ ve tam yanmayı sağlamak 280mL/dakika O₂ gazı sisteme gönderildi. CH₄ gazının sisteme gönderilmesi ile birlikte eş zamanlı olarak elektrotlarda kıvılcım verilerek yakma işlemi gerçekleştirildi. Şekil 4.7.'de yanma işleminde kullanılan cam malzemeden yapılmış yanma odasında ve Şekil 4.8'de ise paslanmaz çelik malzemeden yapılmış metal yanma odasında yanma anı gösterilmiştir.

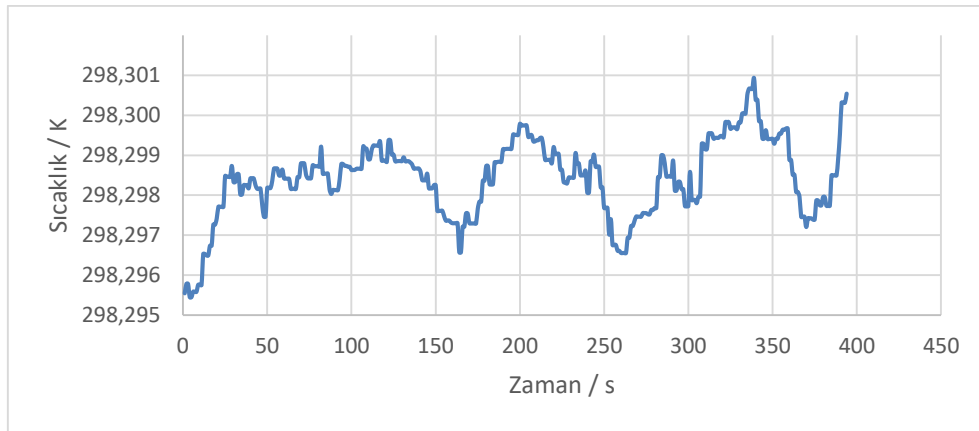


Şekil 4.7. Cam yanma odasında, CH₄ gazının tam yanması

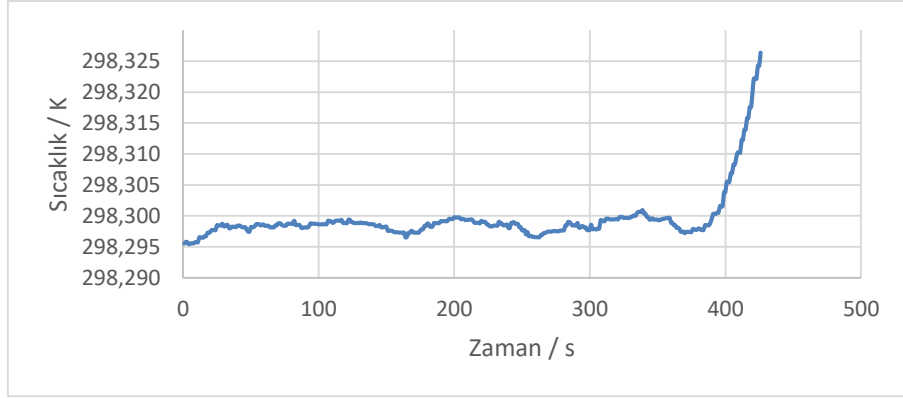


Şekil 4.8. Metal yanma odasında, CH_4 gazının tam yanması

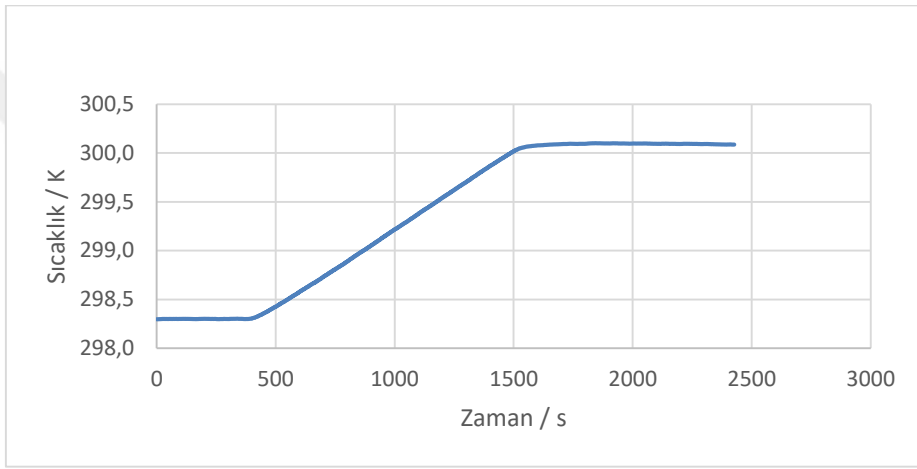
Isıl değerin ölçüleceği kalorimetre cihazında yanma işlemlerinin yapılabilmesi için kararlı sıcaklık kaynağı, 298 K sıcaklığına ayarlandı. Sıcaklık salınımı, 298 K’ de, 0,001 K ile 0,005 K arasında olduğunda, başlangıç sıcaklığının belirlenmesi için belirli bir süre (bu çalışmalarda 350 saniye alınmıştır.) sıcaklık salınımı Şekil 4.9.’da görüldüğü gibi kayıt altına alındı. T_{minimum} sıcaklığı Şekil 4.10.’da görüldüğü gibi belirlendi. Yakma işlemi, bölüm 4.6.’da anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. 10^{-3} kg CH_4 gazının yanması yaklaşık 1400 saniye sürdü. Yanma süresince suda meydana gelen sıcaklık değişimi Şekil 4.11’ de gösterildiği gibidir. Metan gazının suda oluşturduğu birim zamandaki sıcaklık değişimi Şekil 4.12.’ de görüldüğü gibidir. Sıcaklık artışı, T_{maksimum} ’a ulaşır Şekil 4.13 aşağıya doğru düşmeye başladığında sistem kapatıldı ve $T_{\text{maksimum}} - T_{\text{minimum}}$ sıcaklık farkı bulundu. Metan gazının yanması ile oluşan örnek sıcaklık değişim grafikleri EK-1’de gösterilmiştir.



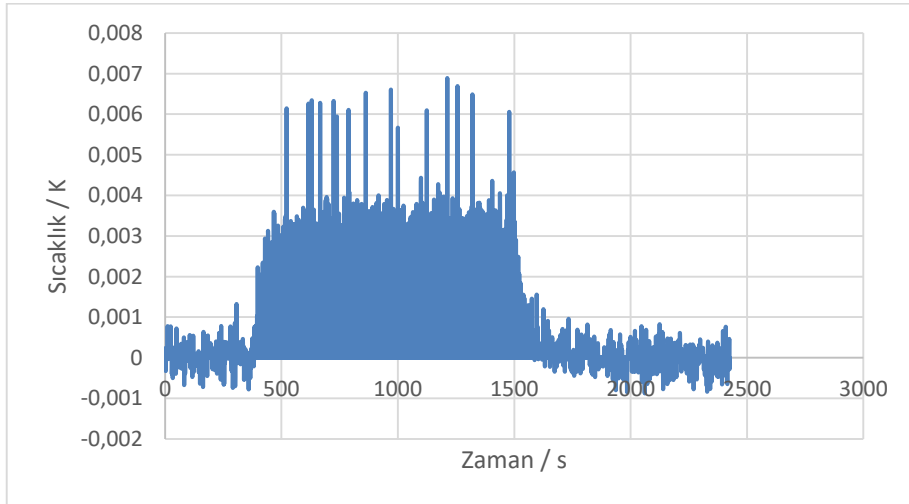
Şekil 4.9. CH_4 yanma öncesi sıcaklık dengesi



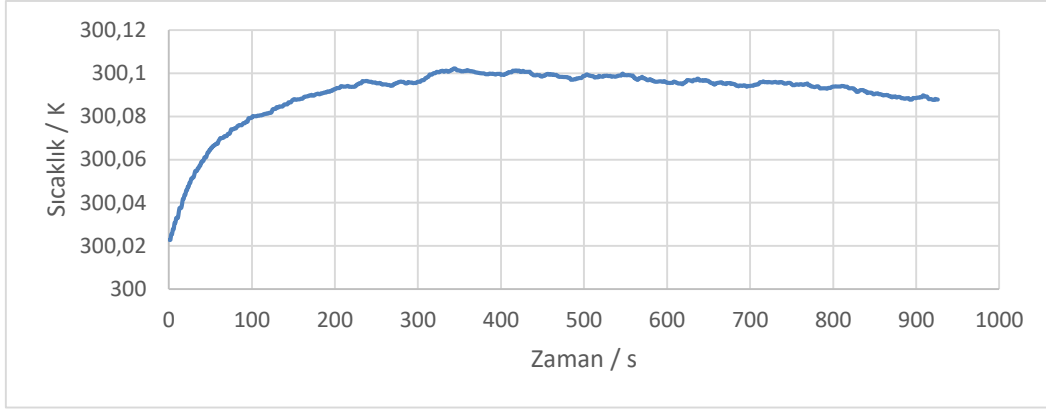
Şekil 4.10. CH_4 yanma hesapları için minimum sıcaklık değeri



Şekil 4.11. Suya aktarılan CH_4 enerjisinin suda oluşturduğu sıcaklık artışı



Şekil 4.12. CH_4 gazının enerjisinin suda oluşturduğu sıcaklık zaman değişimi



Şekil 4.13. CH₄ yanma hesapları için maksimum sıcaklık değeri

4.7. Atık Su Toplama İşlemi

Yanma anında çıkan suyun toplanması için hazırladığımız ve şekil 4.14’ te gösterilen tüplerin içerisine yaklaşık $20 \cdot 10^{-3}$ kg Magnezyum Perklorat ($Mg(ClO_4)_2$) dolduruldu. Daha sonra hassas terazi ile tara alındı ve atık su sistemine takıldı. Yanma süresince biriken su tartılarak kütlesi belirlendi.



Şekil 4.14. Atık su toplama tüpleri

4.8. Metanın Isıl Değerinin Belirlenmesi

Gaz kütlesinin ölçülmesi, kalorimetrenin ısı kapasitenin çıkarılması ve yanma işleminden sonra bu ölçülen değerler Eşitlik 4.3’te yerine konularak elde edildi.

$$H_m = \frac{C_{kal} \cdot \Delta T_{yan}}{\Delta m_{yangaz}} + E_{su} - (E_k + E_p) \quad 4.3$$

Burada C_{cal} (J.K⁻¹), elektriksel kalibrasyon ile belirlenmiş kalorimetrenin ısı kapasitesi değeridir. ΔT_{yanma} (K), ideal adyabatik durumda banyo içerisinde yanma sırasında otaya çıkan adyabatik sıcaklık artışıdır. Sabit ise, m_{gas} kütlesinin yanması sırasında meydana gelen ve sistem ile çevresinden kaynaklanan ve yanma reaksiyonu dışında meydana gelebilecek tüm enerji değerleri için düzeltme değeridir. Sabit düzeltme değerleri bölüm 4.9.'da anlatıldığı gibidir.

4.9. Sabit Düzeltme Değerinin Hesaplanması

Elektriksel ısı ve yanma odaklı olmayan ve farklı ısı kaynaklarından kalorimetre kabı içerisine giren ısı kaynaklarıdır. Sabit olarak belirlenen ısı kaynakları aşağıda açıklanmıştır.

E_k , Platin elektrotlara enerji verirken oluşan elektrik kıvılcımından kaynaklanan kıvılcım enerjisidir. Su banyosunun içerisinde kıvılcım süresi uzatılarak suda meydana gelen sıcaklık artışıdaki sıcaklık değişimi belirlenerek hesaplandı.

E_p , Pervane dönmesinden dolayı oluşan enerji artışıdır. Sıcaklık dengesi sağlandıktan sonra banyo kapatılarak ve sadece pervane çalıştırılarak suda meydana gelen sıcaklık artışından elde edildi.

E_{su} , Yanma sırasında kalorimetreden ayrılan su buharının enerjisidir. Yanma sırasında meydana gelen su buharı soğurma tüplerinde biriktirilen su buharının ağırlığı hesaplanarak bulundu.

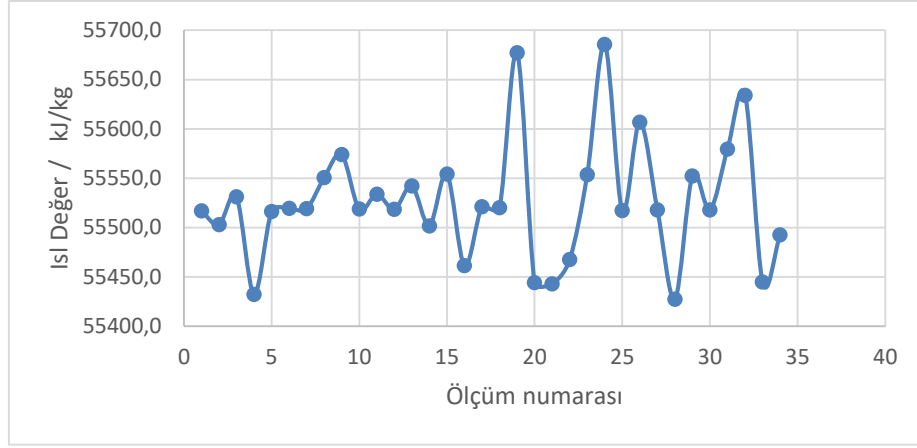
4.10. Isıl Değer Ölçüm Sonuçları

Referans gaz kalorimetresinde, %99.995 saflıkta CH₄ gazının brüt ısı değerinin deneysel olarak bulunan değerleri aşağıdaki Tablo 4.4. ve Şekil 4.15.'te verilmiştir. Tablo 4.4.'te otuz dört adet ölçüm sonucu verilmiş ve standart sapmaları hesaplanarak tablo sonuna eklenmiştir. Deneylerin başlangıç sıcaklıkları 298 K'dir.

Ölçümlerin güvenilirliği açısından yakılan CH₄ gazının kütlesi ile sıcaklık artışının

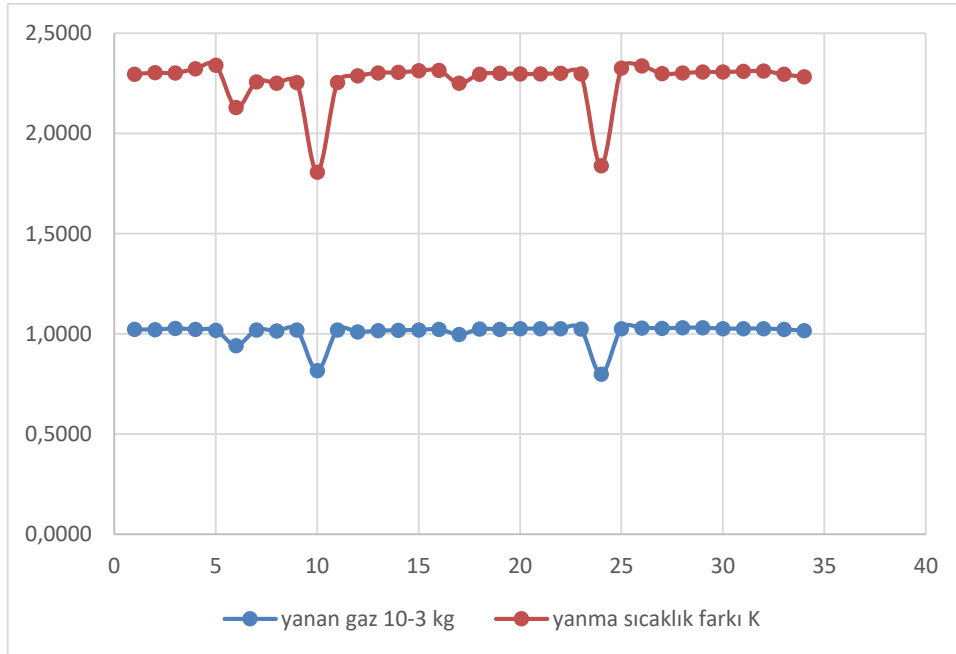
Tablo 4.4. Saf metan gazının ölçülen üst ısı değerleri

Ölçüm numarası	Toplam gaz 10 ⁻³ kg	Yanmadan çıkan gaz 10 ⁻³ kg	Hatta kalan gaz 10 ⁻³ kg	Yanan gaz 10 ⁻³ kg	Yanma sıcaklık farkı K	Isıl değer kJ.kg ⁻¹
1	1,0341	0,0090	0,0026	1,0225	2,296	55516,9
2	1,0333	0,0083	0,0034	1,0216	2,303	55502,8
3	1,0357	0,0061	0,0029	1,0267	2,302	55531,0
4	1,0324	0,0069	0,0034	1,0221	2,322	55432,2
5	1,0342	0,0079	0,0080	1,0183	2,341	55516,0
6	0,9503	0,0057	0,0034	0,9412	2,129	55519,2
7	1,0284	0,0052	0,0046	1,0187	2,257	55519,2
8	1,0260	0,0052	0,0058	1,0151	2,251	55550,5
9	1,0312	0,0053	0,0066	1,0193	2,253	55573,9
10	0,8264	0,0057	0,0037	0,8170	1,807	55518,6
11	1,0336	0,0074	0,0072	1,0190	2,254	55533,7
12	1,0209	0,0055	0,0061	1,0092	2,287	55518,4
13	1,0288	0,0092	0,0039	1,0157	2,302	55542,1
14	1,0330	0,0092	0,0064	1,0174	2,305	55501,7
15	1,0311	0,0054	0,0060	1,0197	2,312	55554,1
16	1,0337	0,0052	0,0059	1,0226	2,315	55461,3
17	1,0065	0,0047	0,0050	0,9969	2,250	55520,9
18	1,0323	0,0049	0,0034	1,0239	2,296	55520,1
19	1,0359	0,0072	0,0058	1,0230	2,300	55677,0
20	1,0328	0,0048	0,0025	1,0255	2,296	55444,2
21	1,0348	0,0049	0,0040	1,0260	2,297	55442,8
22	1,0348	0,0048	0,0035	1,0265	2,299	55467,5
23	1,0320	0,0049	0,0032	1,0239	2,297	55553,5
24	0,8069	0,0044	0,0040	0,7985	1,839	55685,5
25	1,0325	0,0034	0,0028	1,0263	2,325	55517,1
26	1,0359	0,0034	0,0028	1,0297	2,337	55606,8
27	1,0299	0,0000	0,0024	1,0275	2,298	55517,9
28	1,0378	0,0072	0,0001	1,0304	2,301	55427,4
29	1,0378	0,0072	0,0001	1,0304	2,306	55552,3
30	1,0298	0,0035	0,0003	1,0259	2,306	55517,7
31	1,0321	0,0037	0,0021	1,0263	2,310	55579,5
32	1,0321	0,0032	0,0027	1,0262	2,312	55634,1
33	1,0295	0,0036	0,0038	1,0221	2,295	55444,7
34	1,0188	0,0028	0,0003	1,0157	2,282	55492,4
					Ortalama	55526,3
					Standart sapma	60,411
					Belirsizlik	10,36



Şekil 4.15. CH₄ gazının yanması sonucu elde edilen ısı değer sonuçları

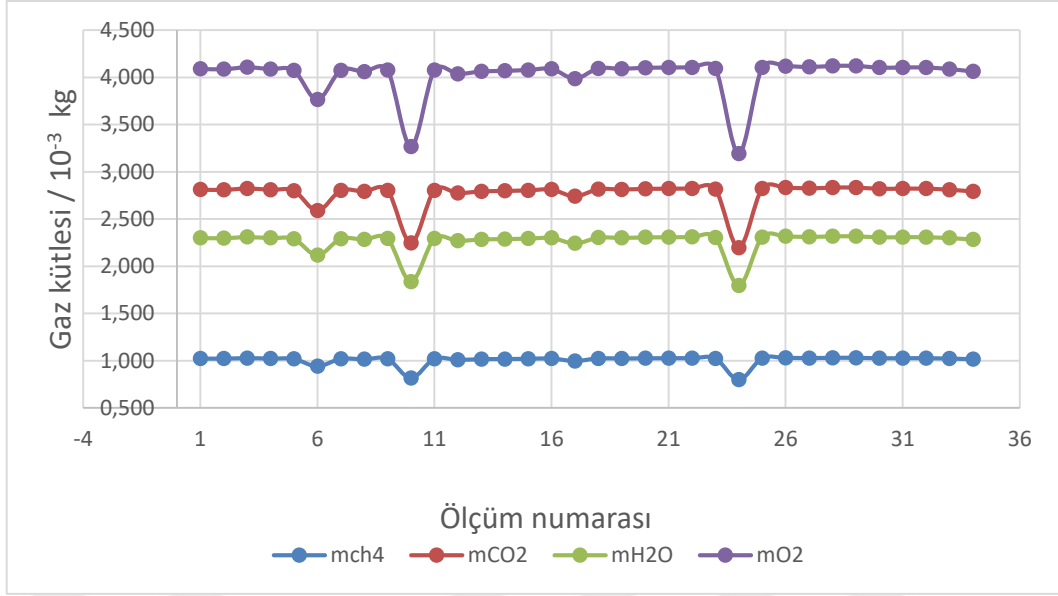
uyumlu olması gerekmektedir. Ölçüm sonuçlarına göre elde edilen sıcaklık zaman ve kütle değerleri Şekil 4.16.'da gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre, kütle ve yanma sıcaklık değişimleri oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Aynı zamanda yakılan CH₄ gazının tam yanması sonucu açığa çıkan CO₂, ve H₂O'nunda gaz kütlesi ile uyumlu olması gerekmektedir. Tablo 4.5.'te gösterilen sonuçlar ve Şekil 4.17.'de gösterilen grafik, yanma sonucu açığa çıkan gazlar ile yanan madde miktarının uyumlu olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.16. CH₄ gazının miktarı ile yanma sıcaklık artışının karşılaştırılması

Tablo 4.5. Yanan madde miktarı ile açığa çıkan gaz miktarı uyumu

Ölçüm numarası	Yakılan kütle miktarı $m_{CH_4}10^{-3}kg$	Ölçülen CO ₂ Miktarı $m_{CO_2}10^{-3}kg$	Ölçülen su miktarı $m_{H_2O}10^{-3}kg$	Kullanılan oksijen miktarı $m_{O_2}10^{-3}kg$
1	1,0225	2,8119	2,3006	4,0900
2	1,0216	2,8094	2,2986	4,0864
3	1,0267	2,8234	2,3101	4,1068
4	1,0221	2,8108	2,2997	4,0884
5	1,0183	2,8003	2,2912	4,0732
6	0,9412	2,5883	2,1177	3,7648
7	1,0187	2,8014	2,2921	4,0748
8	1,0151	2,7915	2,2840	4,0604
9	1,0193	2,8031	2,2934	4,0772
10	0,817	2,2468	1,8383	3,2680
11	1,019	2,8023	2,2928	4,0760
12	1,0092	2,7753	2,2707	4,0368
13	1,0157	2,7932	2,2853	4,0628
14	1,0174	2,7979	2,2892	4,0696
15	1,0197	2,8042	2,2943	4,0788
16	1,0226	2,8122	2,3009	4,0904
17	0,9969	2,7415	2,2430	3,9876
18	1,0239	2,8157	2,3038	4,0956
19	1,023	2,8133	2,3018	4,0920
20	1,0255	2,8201	2,3074	4,1020
21	1,026	2,8215	2,3085	4,1040
22	1,0265	2,8229	2,3096	4,1060
23	1,0239	2,8157	2,3038	4,0956
24	0,7985	2,1959	1,7966	3,1940
25	1,0263	2,8223	2,3092	4,1052
26	1,0297	2,8317	2,3168	4,1188
27	1,0275	2,8256	2,3119	4,1100
28	1,0304	2,8336	2,3184	4,1216
29	1,0304	2,8336	2,3184	4,1216
30	1,0259	2,8212	2,3083	4,1036
31	1,0263	2,8223	2,3092	4,1052
32	1,0262	2,8221	2,3090	4,1048
33	1,0221	2,8108	2,2997	4,0884
34	1,0157	2,7932	2,2853	4,0628



Şekil 4.17. Yanan madde miktarı ile açığa çıkan gaz miktarı uyumu

4.11. Ölçüm Belirsizliği

4.11.1. Model Fonksiyonunun Açıklaması

Isıl değer ölçümlerine ait model fonksiyon, Eşitlik (4.4)' deki gibi gösterilir.

$$H_m = \frac{P \cdot t \cdot \Delta T_{yan}}{\Delta m_{yangaz} \cdot \Delta T_{kal}} - \delta E_k - \delta E_p + \delta E_{su} + \delta H_{mtekr} \quad (4.4)$$

Eşitlik (4.4)'te gösterilen terimler Tablo 4.6'da kısmi belirsizliklerle birlikte açıklanmıştır.

Ölçümlere ait girdi büyüklükleri Eşitlik (4.5) 'deki gibi gösterilir.

$$H_m = F(P, \Delta T_{kal}, \Delta T_{yan}, \Delta m_{yangaz}, t, E_k, E_p, E_{su}) \quad (4.5)$$

Burada,

H_m :Üst ısıl değerdir ve birimi $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 'dir.

P :Kalorimetreye verilen güç değeridir ve birimi Watt'tır.

t :Kalorimetreye verilen gücün toplam süresidir ve birimi s'dir.

ΔT_{kal} :Isıl kalibrasyon sıcaklık değişimidir ve birimi K'dir.

ΔT_{yan} :Yanma sıcaklık değişimidir ve birimi K'dir.

Δm_{yangaz} :Yanan gazın kütlesidir ve birimi kg'dır.

E_k :Kalorimetre içerisindeki elektrotların oluşturduğu ısı artışıdır ve birimi kJ.kg^{-1} 'dir.

E_p :Kalorimetre içerisindeki pervanenin oluşturduğu ısı artışıdır ve birimi kJ.kg^{-1} 'dir.

E_{su} :Yanma sonucu açığa çıkan su buharının enerjisidir ve birimi kJ.kg^{-1} 'dir.

4.11.2. Duyarlılık Katsayılarının Hesaplanması

Model fonksiyondaki bileşenlerin tamamının değeri, ısıl değer hesaplamalarında Eşitlik (4.3)'te kullanıldığından duyarlılık katsayıları Eşitlik (4.5)'e göre hesaplanır.

$$H_m = \frac{C_{kal} \cdot \Delta T_{yan}}{\Delta m_{yangaz}} + k = \frac{\frac{P \cdot t}{\Delta T_{kal}} \Delta T_{yan}}{\Delta m_{yangaz}} + k = \frac{P \cdot t \cdot \Delta T_{yan}}{\Delta m_{yangaz} \cdot \Delta T_{kal}} + k \quad (4.6)$$

Burada,

$$k = E_k + E_p + E_{su}$$

sabit enerji değeridir.

Eşitlik (4.6)'nın P 'ye göre kısmi türevinden

$$C_P = \frac{\partial H_m}{\partial P} = \frac{t \cdot \Delta T_{yanma}}{\Delta m_{yanan gaz} \cdot \Delta T_{kal}} = \frac{H_m}{P} \quad (4.7)$$

güç ölçümlerinin belirsizlik hesaplamalarındaki duyarlılık katsayısı Eşitlik (4.7)'den,

Eşitlik (4.6)'nın t 'ye göre kısmi türevinden,

$$C_t = \frac{\partial H_m}{\partial t} = \frac{P \cdot \Delta T_{yanma}}{\Delta m_{yanan gaz} \cdot \Delta T_{kal}} = \frac{H_m}{t} \quad (4.8)$$

zaman ölçümlerinin belirsizlik hesaplamalarındaki duyarlılık katsayısı, Eşitlik, (4.8)'den,

Eşitlik (4.6)'nın ΔT_{yanma} 'ya göre kısmi türevinden

$$C_{\Delta T_{yanma}} = \frac{\partial H_m}{\partial \Delta T_{yanma}} = \frac{P \cdot t}{\Delta m_{yanan gaz} \cdot \Delta T_{kal}} = \frac{H_m}{\Delta T_{yanma}} \quad (4.9)$$

yanma sıcaklık ölçümlerinin belirsizlik hesaplamalarındaki duyarlılık katsayısı Eşitlik, (4.9)'dan,

Eşitlik (4.6)'nın $\Delta m_{yanan\ gaz}$ 'a göre kısmi türevinden

$$\begin{aligned} C_{\Delta m_{yanan\ gaz}} &= \frac{\partial H_m}{\partial \Delta m_{yanan\ gaz}} = - \frac{P \cdot t \Delta T_{yanma} \Delta T_{kal}}{(\Delta m_{yanan\ gaz} \cdot \Delta T_{kal})^2} \\ &= - \frac{H_m}{\Delta m_{yanan\ gaz}} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Yakılan gazın kütle ölçümlerinin belirsizlik hesaplamalarındaki duyarlılık katsayısı, Eşitlik, (4.10)'dan,

Eşitlik (4.6)'nın ΔT_{kal} 'a göre kısmi türevinden

$$C_{\Delta T_{kal}} = \frac{\partial H_m}{\partial \Delta T_{kal}} = - \frac{P \cdot t \Delta T_{yanma} \Delta m_{yanan\ gaz}}{(\Delta m_{yanan\ gaz} \cdot \Delta T_{kal})^2} = - \frac{H_m}{\Delta T_{kal}} \quad (4.11)$$

Isı kapasitesi ölçümlerinin belirsizlik hesaplamalarındaki duyarlılık katsayısı Eşitlik, (4.11)'den,

Eşitlik (4.6)'nın E_k , E_{su} ve E_p 'ya göre kısmi türevlerinden de,

$$C_{E_k} = \frac{\partial H_m}{\partial E_k} = 1 \quad (4.12)$$

$$C_{E_{su}} = \frac{\partial H_m}{\partial E_{su}} = 1 \quad (4.13)$$

$$C_{E_p} = \frac{\partial H_m}{\partial E_p} = 1 \quad (4.14)$$

Sırası ile, Eşitlik (4.12), Eşitlik (4.13) ve Eşitlik (4.14)'ten de sabit enerji değerlerinin duyarlılık katsayıları hesaplanır.

Isıl değer ölçümlerinin hesaplamalarında kullanılan fonksiyonun kısmi türevlerinden elde edilen duyarlılık katsayıları belirsizlik hesaplamalarında kullanılır. Duyarlılık katsayısı ile kısmi belirsizliklerin kareleri alınarak belirsizliğe katkıları hesaplanır. Tablo 4.7.'de gösterildiği gibi, bu değerlerin toplamının kare kökünden de belirsizlik hesaplanır.

4.11.3. Belirsizliklerin Hesaplanması

Belirsizlik hesaplamalarında kullanılan simge ve açıklamaları Tablo 4.6.'da gösterilmiştir.

Tablo 4.6. Kısmi belirsizlikler simge ve açıklamaları

Sembol	Tanım
$u(\delta T_{Ref\text{tlık}})$	Isıl kapasite ölçümlerinde kullanılan referans termometrenin, sıcaklık kalibrasyonundan elde edilen sertifikasından gelen belirsizlik değeridir. Dağılımı normal dağılımdır. $u(\delta T_{Ref\text{tlık}}) = \frac{2.10^{-3}}{2} = 1.10^{-3} \text{ K}$
$u(\delta T_{Ref\text{Çöztlık}})$	Isıl kapasite ölçümlerinde kullanılan referans termometrenin, sıcaklık ölçümlerinde kullanılan okuma cihazının çözünürlüğünden kaynaklanan belirsizlik değeridir. Dağılımı dikdörtgen dağılımdır. $u(\delta T_{Ref\text{Çöztlık}}) = \frac{10.10^{-6}}{2\sqrt{3}} = 8,66.10^{-6} \text{ K}$
$u(\delta T_{tek\text{tlık}})$	Isıl kapasite sıcaklık ölçümlerinin tekrarlanabilirliğinden kaynaklanan belirsizliktir. Dağılımı normal dağılımdır. 10 adet ölçüm için hesaplanmıştır. $u(\delta T_{tek\text{tlık}}) = \frac{1.10^{-3}}{\sqrt{10}} = 3,16.10^{-4} \text{ K}$
$u(\delta T_{Ref\text{ty}})$	Yanmada kullanılan referans termometrenin, sıcaklık kalibrasyonundan elde edilen sertifikasından gelen belirsizlik değeridir. Dağılımı normal dağılımdır. $u(\delta T_{Ref\text{ty}}) = \frac{2.10^{-3}}{2} = 1.10^{-3} \text{ K}$
$u(\delta T_{Ref\text{Çözty}})$	Yanmada kullanılan referans termometrenin, sıcaklık ölçümlerinde kullanılan okuma cihazının çözünürlüğünden kaynaklanan belirsizlik değeridir. Dağılımı dikdörtgen dağılımdır. $u(\delta T_{Ref\text{Çözty}}) = \frac{10.10^{-6}}{2\sqrt{3}} = 8,66.10^{-6} \text{ K}$
$u(\delta T_{tek\text{ty}})$	Yanma sıcaklık ölçümlerinin tekrarlanabilirliğinden kaynaklanan belirsizliktir. Dağılımı normal dağılımdır. 10 adet ölçüm için hesaplanmıştır. $u(\delta T_{tek\text{ty}}) = \frac{1.10^{-3}}{\sqrt{10}} = 3,16.10^{-4} \text{ K}$
$u(\delta m_{Ref\text{m}})$	Referans kütlenin, kütle kalibrasyonundan elde edilen sertifikasından gelen belirsizlik değeridir. Dağılımı normal dağılımdır. $u(\delta m_{Ref\text{m}}) = \frac{2.10^{-7}}{2} = 1.10^{-7} \text{ kg}$
$u(\delta m_{Ref\text{m}\text{Çöz}})$	Referans kütlenin kütle ölçümlerinde kullanılan okuma cihazının(terazi) çözünürlüğünden kaynaklanan belirsizlik değeridir. Dağılımı dikdörtgen dağılımdır. d:terazinin çözünürlüğü=10 µg $u(\delta m_{Ref\text{m}\text{Çöz}}) = \frac{d}{2\sqrt{3}} = \frac{10.10^{-9}}{2\sqrt{3}} = 8,66.10^{-10} \text{ kg}$

Tablo 4.6.(Devam) Kısmi belirsizlikler simge ve açıklamaları

$u(\delta\Delta m_{tekr})$	Kütle ölçümlerinin tekrarlanabilirliğinden kaynaklanan belirsizliktir. Dağılımı normal dağılımdır. $u(\delta m_{tekr})(\delta T_{tekr}) = \frac{s_{\Delta m}}{\sqrt{10}} = \frac{1.10^{-6}}{\sqrt{10}} = 3,16.10^{-9} \text{ kg}$
$u(\delta P_{RefP})$	Referans güç ölçere ait üreticinin verdiği belirsizlik değeridir. Dağılımı normal dağılımdır. $u(\delta P_{RefP}) \frac{2.10^{-4}}{2} = 1.10^{-4} \text{ Watt}$
$u(\delta P_{Ref\zeta\ddot{o}zP})$	Referans güç ölçerin güç ölçümlerinde kullanılan okuma cihazının çözünürlüğünden kaynaklanan belirsizlik değeridir. Dağılımı dikdörtgen dağılımdır. $u(\delta P_{Ref\zeta\ddot{o}zP}) = 10.10^{-4} / 2\sqrt{3} = 8,66.10^{-4} \text{ Watt}$
$u(\delta P_{tekr})$	Güç ölçümlerinin tekrarlanabilirliğinden kaynaklanan belirsizliktir. Dağılımı normal dağılımdır. $u(\delta P_{tekr}) = \frac{s_{P_{Ref\ddot{t}ekP}}}{\sqrt{10}} = \frac{5}{\sqrt{10}} = 1,5813 \text{ Watt}$
$u(\delta t_{tekr})$	Güç ve sıcaklık ölçümler zamana göre yapılmış olup zamanın ölçümlerdeki belirsizlik değeri ihmal edilmiştir. İki ölçüm arasındaki süre bir saniyedir. $u(\delta t_{tekr}) = 0 \text{ s}$
$u(\delta H_{mtekr})$	Isıl değer ölçümlerinin tekrarlanabilirliğinden gelen belirsizliktir. Dağılımı normal dağılımdır. $u(\delta H_{mtekr}) = \frac{60,411}{\sqrt{34}} = 10,36 \text{ kJ.kg}^{-1}$
$u(\delta E_k)$	Yakma işleminde kullanılan kıvılcım oluşumundan elde edilmiştir. Dağılımı normal dağılımdır ve değeri $0,1 \text{ kJ.kg}^{-1}$ alınmıştır.
$u(\delta E_p)$	Kalorimetre içerisinde bulunan suyu karıştırmakta kullanılan pervanenin suya verdiği sıcaklık artışından elde edilmiştir. Dağılımı normal dağılımdır ve değeri $0,6 \text{ kJ.kg}^{-1}$ alınmıştır.
$u(\delta E_{su})$	Metan gazının yanması sonucu elde edilen yoğunlaşmış suyun enerjisidir. Dağılımı normal dağılımdır ve değeri $0,1 \text{ kJ.kg}^{-1}$ alınmıştır.

4.11.4. Yanma Sıcaklık Ölçümlerinin Belirsizlikleri

$$u_c(H_m)_{\Delta T_{yan}} = \sqrt{(C_{\Delta T_{refyan}})^2 \cdot u^2(\delta\Delta T_{refyan}) + (C_{\Delta T_{\zeta\ddot{o}zyan}})^2 \cdot u^2(\delta\Delta T_{\zeta\ddot{o}zyan}) + (C_{\Delta T_{tekr}})^2 \cdot u^2(\delta\Delta T_{tekr})}$$

$$u_c(H_m)_{\Delta T_{yan}} = \sqrt{\left(\frac{\partial H_m}{\partial \Delta T_{refyan}}\right)^2 \cdot u^2(\delta\Delta T_{refyan}) + \left(\frac{\partial H_m}{\partial \Delta T_{\zeta\ddot{o}zyan}}\right)^2 \cdot u^2(\delta\Delta T_{\zeta\ddot{o}zyan}) + \left(\frac{\partial H_m}{\partial \Delta T_{tekr}}\right)^2 \cdot u^2(\delta\Delta T_{tekr})}$$

$$u_c(H_m)_{\Delta T_{yan}} = \sqrt{\left(\frac{H_m}{\Delta T_{yanma}}\right)^2 \cdot u^2(\delta\Delta T_{refyan}) + \left(\frac{H_m}{\Delta T_{yanma}}\right)^2 \cdot u^2(\delta\Delta T_{\zeta\ddot{o}zyan}) + \left(\frac{H_m}{\Delta T_{yanma}}\right)^2 \cdot u^2(\delta\Delta T_{tekr})}$$

$$u_c(H_m)_{\Delta T_{yan}} = \sqrt{\left(\frac{55520 \text{ Jkg}^{-1}}{2,220 \text{ K}}\right)^2 \cdot (1 \cdot 10^{-3} \text{ K})^2 + \left(\frac{55520 \text{ Jkg}^{-1}}{2,220 \text{ K}}\right)^2 \cdot (8,66 \cdot 10^{-6} \text{ K})^2 + \left(\frac{55520 \text{ Jkg}^{-1}}{2,220 \text{ K}}\right)^2 \cdot (3,16 \cdot 10^{-4} \text{ K})^2}$$

$$u_c(H_m)_{\Delta T_{yan}} = \sqrt{[(625,45) + (0,05) + (62,45)]}$$

$$u_c(H_m)_{\Delta T_{yan}} = \sqrt{(687,95 \text{ kJ}^2 \text{ kg}^{-2})}$$

4.11.5. Isıl Kapasite Sıcaklık Ölçümlerinin Belirsizlikleri

$$u_c(H_m)_{\Delta T_{kal}} = \sqrt{(C_{\Delta T_{refkal}})^2 \cdot u^2(\delta \Delta T_{refkal}) + (C_{\Delta T_{\text{özk}}})^2 \cdot u^2(\delta \Delta T_{\text{özk}}) + (C_{\Delta T_{tekrkal}})^2 \cdot u^2(\delta \Delta T_{tekrkal})}$$

$$u_c(H_m)_{\Delta T_{kal}} = \sqrt{\left(\frac{\partial H_m}{\partial \Delta T_{refkal}}\right)^2 \cdot u^2(\delta \Delta T_{refkal}) + \left(\frac{\partial H_m}{\partial \Delta T_{\text{özk}}}\right)^2 \cdot u^2(\delta \Delta T_{\text{özk}}) + \left(\frac{\partial H_m}{\partial \Delta T_{tekrkal}}\right)^2 \cdot u^2(\delta \Delta T_{tekrkal})}$$

$$u_c(H_m)_{\Delta T_{kal}} = \sqrt{\left(-\frac{H_m}{\Delta T_{kal}}\right)^2 \cdot u^2(\delta \Delta T_{refkal}) + \left(-\frac{H_m}{\Delta T_{kal}}\right)^2 \cdot u^2(\delta \Delta T_{\text{özk}}) + \left(-\frac{H_m}{\Delta T_{kal}}\right)^2 \cdot u^2(\delta \Delta T_{tekrkal})}$$

$$u_c(H_m)_{\Delta T_{kal}} = \sqrt{\left(-\frac{55520 \text{ Jkg}^{-1}}{2,220 \text{ K}}\right)^2 \cdot (1 \cdot 10^{-3} \text{ K})^2 + \left(-\frac{55520 \text{ Jkg}^{-1}}{2,220 \text{ K}}\right)^2 \cdot (8,66 \cdot 10^{-6} \text{ K})^2 + \left(-\frac{55520 \text{ Jkg}^{-1}}{2,220 \text{ K}}\right)^2 \cdot (3,16 \cdot 10^{-4} \text{ K})^2}$$

$$u_c(H_m)_{\Delta T_{kal}} = \sqrt{[(625,45) + (0,05) + (62,45)]}$$

$$u_c(H_m)_{\Delta T_{kal}} = \sqrt{(687,95 \text{ kJ}^2 \text{ kg}^{-2})}$$

4.11.6. Kütle Ölçümlerinin Belirsizlikleri

$$u_c(H_m)_{\Delta m_{yan}} = \sqrt{(C_{\Delta m_{refyan}})^2 \cdot u^2(\delta \Delta m_{refyan}) + (C_{\Delta m_{\text{özyan}}})^2 \cdot u^2(\delta \Delta m_{\text{özyan}}) + (C_{\Delta m_{tekr yan}})^2 \cdot u^2(\delta \Delta m_{tekr yan})}$$

$$u_c(H_m)_{\Delta m_{yan}} = \sqrt{\left(\frac{\partial H_m}{\partial \Delta m_{refyan}}\right)^2 \cdot u^2(\delta \Delta m_{refyan}) + \left(\frac{\partial H_m}{\partial \Delta m_{\text{özyan}}}\right)^2 \cdot u^2(\delta \Delta m_{\text{özyan}}) + \left(\frac{\partial H_m}{\partial \Delta m_{tekr yan}}\right)^2 \cdot u^2(\delta \Delta m_{tekr yan})}$$

$$u_c(H_m)_{\Delta m_{yan}} = \sqrt{\left(-\frac{H_m}{\Delta m_{refyan}}\right)^2 \cdot u^2(\delta \Delta m_{refyan}) + \left(-\frac{H_m}{\Delta m_{refyan}}\right)^2 \cdot u^2(\delta \Delta m_{\text{özyan}}) + \left(-\frac{H_m}{\Delta m_{refyan}}\right)^2 \cdot u^2(\delta \Delta m_{tekr yan})}$$

$$u_c(H_m)_{\Delta m_{yan}} = \sqrt{\left(-\frac{55520 \text{ kJkg}^{-1}}{1 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}\right)^2 \cdot (1 \cdot 10^{-7} \text{ kg})^2 + \left(-\frac{55520 \text{ kJkg}^{-1}}{1 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}\right)^2 \cdot (8,66 \cdot 10^{-10} \text{ kg})^2 + \left(-\frac{55520 \text{ kJkg}^{-1}}{1 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}\right)^2 \cdot (3,16 \cdot 10^{-9} \text{ kg})^2}$$

$$u_c(H_m)_{\Delta m_{yan}} = \sqrt{[(30,8247) + (0,0023) + (0,0308)] \text{ kJ}^2 \text{ kg}^{-2}}$$

$$u_c(H_m)_{\Delta m_{yan}} = \sqrt{(30,86) \text{ kJ}^2 \text{ kg}^{-2}}$$

4.11.7. Isıl Kapasite Güç Ölçümlerinin Belirsizlikleri

$$u_c(H_m)_P = \sqrt{(C_{P_{ref}})^2 \cdot u^2(\delta P_{ref}) + (C_{P_{\text{öz}}})^2 \cdot u^2(\delta P_{\text{öz}}) + (C_{P_{tekr}})^2 \cdot u^2(\delta P_{tekr})}$$

$$u_c(H_m)_P = \sqrt{\left(\frac{\partial H_m}{\partial P_{ref}}\right)^2 \cdot u^2(\delta P_{ref}) + \left(\frac{\partial H_m}{\partial P_{\text{öz}}}\right)^2 \cdot u^2(\delta P_{\text{öz}}) + \left(\frac{\partial H_m}{\partial P_{tekr}}\right)^2 \cdot u^2(\delta P_{tekr})}$$

$$u_c(H_m)_P = \sqrt{\left(\frac{H_m}{P}\right)^2 \cdot u^2(\delta P_{ref}) + \left(\frac{H_m}{P}\right)^2 \cdot u^2(\delta P_{\text{çöz}}) + \left(\frac{H_m}{P}\right)^2 \cdot u^2(\delta P_{tekr})}$$

$$u_c(H_m)_P = \sqrt{\left(\frac{55520 \text{ kJkg}^{-1}}{55519 \text{ watt}}\right)^2 \cdot (1.10^{-4} \text{ watt})^2 + \left(\frac{55520 \text{ kJkg}^{-1}}{55519 \text{ watt}}\right)^2 \cdot (8,66.10^{-4} \text{ watt})^2 + \left(\frac{56520 \text{ kJkg}^{-1}}{55519 \text{ watt}}\right)^2 \cdot (1,5813 \text{ watt})^2}$$

$$u_c(H_m)_P = \sqrt{[(1,0366.10^{-8}) + (7,5015.10^{-7}) + 2,50114] \text{ kJ}^2 \text{ kg}^{-2}}$$

$$u_c(H_m)_P = \sqrt{(2,50114) \text{ kJ}^2 \text{ kg}^{-2}}$$

4.11.8. Su, Kivılcım ve Pervane Enerjilerinin Belirsizlikleri

$$u_c(H_m)_{sab} = \sqrt{(C_{Ek})^2 \cdot u^2(\delta E_k) + (C_{E_{su}})^2 \cdot u^2(\delta E_{su}) + (C_{E_{per}})^2 \cdot u^2(\delta E_{per})}$$

$$u_c(H_m)_{sab} = \sqrt{\left(\frac{\partial H_m}{\partial E_k}\right)^2 \cdot u^2(\delta E_k) + \left(\frac{\partial H_m}{\partial E_{su}}\right)^2 \cdot u^2(\delta E_{su}) + \left(\frac{\partial H_m}{\partial E_{per}}\right)^2 \cdot u^2(\delta E_{per})}$$

$$u_c(H_m)_{sab} = \sqrt{[(1)^2 \cdot (0,1)^2 + (1)^2 \cdot (0,1)^2 + (1)^2 \cdot (0,6)^2]}$$

$$u_c(H_m)_{sab} = \sqrt{(0,38 \text{ kJ}^2 \text{ kg}^{-2})}$$

4.11.9. Bileşik Belirsizliğin Hesaplanması

$$u_c(H_m) = \sqrt{((u_c(H_m)_{\Delta T_{yan}})^2 + (u_c(H_m)_{\Delta T_{kal}})^2 + (u_c(H_m)_{\Delta m_{yan}})^2 + (u_c(H_m)_P)^2 + (u_c(H_m)_{sab})^2 + (u_c(H_m)_{tekr})^2)}$$

$$u_c(H_m) = \sqrt{[(687,95 \text{ kJ}^2 \text{ kg}^{-2}) + (687,95 \text{ kJ}^2 \text{ kg}^{-2}) + (30,8645 \text{ kJ}^2 \text{ kg}^{-2}) + (2,50114) \text{ kJ}^2 \text{ kg}^{-2}) + (0,38) \text{ kJ}^2 \text{ kg}^{-2} + (107,33) \text{ kJ}^2 \text{ kg}^{-2}]}$$

$$u_c(H_m) = \sqrt{1516,97 \text{ kJ}^2 \text{ kg}^{-2}}$$

$$u_c(H_m) = 38,95 \text{ kJkg}^{-1}$$

$$U_c(H_m) = 2 \cdot u_c(H_m)$$

Bileşik belirsizliği oluşturan bütün parametrelerin adı, simgesi, kısmi türevlerden elde edilen duyarlılık katsayıları ve değerleri Tablo 4.7' de gösterilmiştir.

Standart belirsizliğe katkı değerleri duyarlılık katsayısı ile kısmi belirsizliklerin karesi olarak tabloya yazılmıştır.

4.11.10. Geniştirilmiş Belirsizliğin Hesaplanması

$$U_c(H_m) = 77,90 \text{ kJkg}^{-1}$$

$$H_m = (\overline{H_m} \pm U_c(H_m)) \text{ kJkg}^{-1}$$

$$H_m = (55526,3 \pm 77,90) \text{ kJkg}^{-1}$$

Elde edilen ortalama değer ve genişletilmiş ölçüm belirsizliği gereksinim duyulan herhangi belgede yapılacak ölçüm veya kalibrasyonda kullanılmak üzere değerlendirilir.

Tablo 4.7. Isıl değer ölçümleri belirsizlik bütçesi

Adı	Sembol	Dağılımı (Di)	Duyarlılık Katsayısı (Ci)	Kısmi Belirsizlikler	Standart belirsizliğe katkısı (kJ.kg ⁻¹) ² , u ²
Isıl kapasite ölçümleri, termometre sertifika değeri	δT_{RefTik}	Normal	-25009,01 (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	1,0.10 ⁻³ K	625,45
Isıl kapasite ölçümleri, sıcaklık okuma cihazının çözünürlüğü	$\delta T_{RefÇözTik}$	Dikdörtgen	-25009,01 (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	8,66.10 ⁻⁶ K	0,05
Isıl kapasite ölçümleri, sıcaklık ölçümlerinin tekrarlanabilirliği	$\delta T_{tekrTik}$	Normal	-25009,01 (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	3,16.10 ⁻⁴ K	62,45
Yanma, termometre sertifika değeri	δT_{RefTy}	Normal	25009,01 (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	1,0.10 ⁻³ K	625,45
Yanma, sıcaklık okuma cihazının çözünürlüğü	$\delta T_{RefÇözTy}$	Dikdörtgen	25009,01 (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	8,66.10 ⁻⁶ K	0,05
Yanma, sıcaklık ölçümlerinin tekrarlanabilirliği	δT_{tekrTy}	Normal	25009,01 kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹	3,16.10 ⁻⁴ K	62,45
Referans kütle kalibrasyon değeri	δm_{Refm}	Normal	-5,552.10 ⁷ (kJ.kg ⁻²)	1,0.10 ⁻⁷ kg	30,82
Terazi çözünürlüğü	$\delta m_{RefmÇöz}$	Dikdörtgen	-5,552.10 ⁷ (kJ.kg ⁻²)	8,66.10 ⁻¹⁰ kg	0,00
Kütle ölçümlerinin tekrarlanabilirliği	$\delta \Delta m_{tekr}$	Normal	-5,552.10 ⁷ (kJ.kg ⁻²)	3,16.10 ⁻⁹ kg	0,03
Güç ölçer üretici değeri	δP_{RefP}	Normal	1,000019 (kJ.kg ⁻¹ .Watt ⁻¹)	1,0.10 ⁻⁴ Watt	0,00
Güç ölçer çözünürlüğü	$\delta P_{RefÇözP}$	Dikdörtgen	1,000019 (kJ.kg ⁻¹ .Watt ⁻¹)	8,66.10 ⁻⁴ Watt	0,00
Güç ölçümlerinin tekrarlanabilirliği	δP_{tekr}	Normal	1,000019 (kJ.kg ⁻¹ .Watt ⁻¹)	1,5813 Watt	2,50
Isıl değer tekrarlanabilirliği	δH_{mtekr}	Normal	1	10,36 kJ.kg ⁻¹	107,33
Kıvılcım ölçümlerinin enerjisinin tekrarlanabilirliği	δE_k	Normal	1	0,1 kJ.kg ⁻¹	0,01
Pervane enerjisinin tekrarlanabilirliği	δE_p	Normal	1	0,6 kJ.kg ⁻¹	0,36
Suyun enerjisinin tekrarlanabilirliği	δE_{su}	Normal	1	0,1 kJ.kg ⁻¹	0,01
				$\sum u^2$	1516,97 (kJ.kg ⁻¹) ²
				u	38,95 kJ.kg ⁻¹
				2u	77,90 kJ.kg ⁻¹

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada doğal gaz içeriğinde yüksek oranda bulunan metan gazının ISO EN 6976 2016 standardında belirtilen ısı değeri en yakın üst ısı değerini elde etmek için yaptığımız referans kalorimetre ve onunla yapılan ölçümlerin değerlendirilmesi yapılmıştır. Referans gaz olarak %99,995 saflıkta metan gazı kullanılmıştır.

İlk yapılan çalışmalarda ve Accreditation and Quality Assurance dergisinde yayınlanan makalemizde belirttiğimiz gibi $55460.6 \text{ J.kg}^{-1}$ olarak elde edilen ısı değeri ortalaması, ve yapılan ölçümler sonucunda % (0.1-0.5) arasında değişen oranlarda hata ile deneysel veriler elde edilmiştir.

Bu tez çalışması süresinde mevcut kalorimetre sisteminde yaptığımız ısı düzeltmelerinden sonra ölçümlerde iyileştirme sağlanmış ve ısı kayıpları en aza indirilmiştir. Isı kayıplarını önlemeye yönelik çalışmalarımız devam etmektedir.

Bu tez çalışmasında ise Tablo 4.4'te gösterilen sonuçlar elde edilmiştir. Isıl kapasite sıcaklık ve kütle ölçümlerinin deneysel verilerinden yaptığımız analizler sonucunda ısı değeri ortalaması 55526 kJ.kg^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Isıl değeri ölçümleri esnasında yapılması olası bütün belirsizlik kaynakları belirlenmiş ve ısı değeri ölçüm belirsizliği oldukça ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır. Belirsizlik hesaplamaları sonucunda, genişletilmiş belirsizlik değeri 78 kJ.kg^{-1} olarak elde edilmiştir. Bu sonuçta ısı değeri ölçümlerini %0.1'den daha iyi bir belirsizlikle hesaplayabildiğimizi göstermiştir.

Bu tez çalışmasında ısı değeri sonucu, $H_m = (55526 \pm 78) \text{ kJ.kg}^{-1}$ olarak beyan edilmiştir.

Bu çalışma ile, ülkemizde de gazların ısı değerlerini oldukça yüksek hassasiyette ölçebileceğimiz ispatlanmıştır. Aynı zamanda diğer gelişmiş ülkelerde yapılan ısı değeri ölçümleri ile karşılaştırma olanağı da doğmuştur.

Bu çalışmanın sonuçlarını, özellikle, doğal gaz alım satımı yapan ülke ve kuruluşların değerlendirmesi önerilmekle birlikte, farklı yöntemlerle kullanılabilir gazlar üreten ve

bunların kullanılabilirliği ile belirsizlikleri ortadan kaldırmak isteyen bilim ve teknoloji dñyasının da faydalanması önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- Acaroğlu, M., Aydoğan, H., Özçelik, A. E. (2018). Yakıtlar ve Yanma (2.basım). Sarı Yıldız Ofset Ltd. Şti., Ankara: Atlas Akademik Basım Yayım Dağıtım TİC.LTD.ŞTİ.
- Alexandrov, Y. I. (2002). Estimation of the uncertainty for an isothermal precision gas calorimeters. *Thermochimica acta*, 382(1-2), 55-64.
- Atılğan H., (2003). Mühendislik Termodinamiği (çeviri), (1.baskı). Beta basım Yayım Dağıtım A.Ş., İstanbul.
- Bell, S. (2001). A Beginner's Guide to Uncertainty of Measurement. Measurement Good Practice Guide No 11. National Physical Laboratory, (2), 7-8.
- Boztepe, A., (2016). Yeniköy linyitlerinin vinas bağlayıcısı kullanılarak üretilen briketlerinin diğer bağlayıcılarla kıyaslanması. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 432015.
- Boztepe, A., (2011). Çeşitli biyoatık malzemelerin gazlaştırılması ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 295920.
- Büyüktür, A. R., (1986). Termodinamiğin temel yasaları (1.Baskı). Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, Termas Yayınları.
- Dale, A., Lythall, C., Aucott, J., Sayer, C. (2002). High precision calorimetry to determine the enthalpy of combustion of methane. *Thermochimica acta*, 382(1-2), 47-54.
- Derbentli T., (1996). Mühendislik Yaklaşımı ile Termodinamik (çeviri), (2.baskı). İstanbul ,Çevik Matbaacılık.
- Dieck, R.H. (1992). Measurement uncertainty methods and applications, (1st press). North Carolina, Instrument Society of America.
- Erdik, E., (1973). Isı ve termodinamik (1.Baskı). Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara.
- Finn, C.B.P. (1997) Thermal physics, (second edition), London, published by Chapman&Hall.
- Haloua, F., Foulon, E., Allard, A., Hay, B., Filtz, J. R. (2015). Traceable measurement and uncertainty analysis of the gross calorific value of methane determined by isoperibolic calorimetry. *Metrologia*, 52(6), 741.
- Haloua, F., Hay, B., Filtz, J. (2009). New French reference calorimeter for gas calorific value measurements. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 97(2), 673-678.

- Haloua, F., Hay, B., Foulon, E. (2013). Uncertainty analysis of theoretical methods for adiabatic temperature rise determination in calorimetry. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 111(1), 985-994.
- Haloua, F., Ponsard, J. N., Lartigue, G., Hay, B., Villermaux, C., Foulon, E., Zaréa, M. (2012). Thermal behaviour modelling of a reference calorimeter for natural gas. *International journal of thermal sciences*, 55, 40-47.
- Hässelbarth, W., Rauch, J., Sarge, S. M. (2012). Uncertainty evaluation for the adiabatic temperature rise in isoperibol calorimetry. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 109(3), 1597-1617.
- International Organization for Standardization, (2016). Natural Gas: Calculation of Calorific Values, Density, Relative Density and Wobbe Indices From Composition (ISO 6976)., Cenevre.
- ISO: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, First edition. (1995), ISBN 92-67-10188-9.
- Lee, J., Kwon, S., Joung, W., Kim, D. (2017). Measurement of the Calorific value of methane by calorimetry using metal burner. *International Journal of Thermophysics*, 38(11), 1-16.
- Lim, K. W., Jun, J. Y., Lee, B. J. (2012). Measurement of gas calorific value using electric substitution method. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 109(1), 487-494.
- Kurzeja, N., Span, R. (2019). Accurate measurements of the Gross Calorific Value of methane by the renewed GERG calorimeter. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 48(4), 043103.
- Maxwell, J. C. (1872). Theory of heat (Third edition). London.
- Mise en pratique for the definition of the kelvin in the SI, SI Brochure, 9th edition. (2019), Appendix 2, 20 May 2019.
- OIML R111, Weights of Classes E1, E2, F1, F2, M1, M1-2, M2, M2-3, M3, Edition 2004 (E).
- Pittam, D. A., Pilcher, G. (1972). Measurements of heats of combustion by flame calorimetry. Part 8.—Methane, ethane, propane, n-butane and 2-methylpropane. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 68, 2224-2229.
- Kurzeja, N., Span, R. (2019). Accurate measurements of the Gross Calorific Value of methane by the renewed GERG calorimeter. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 48(4), 043103.

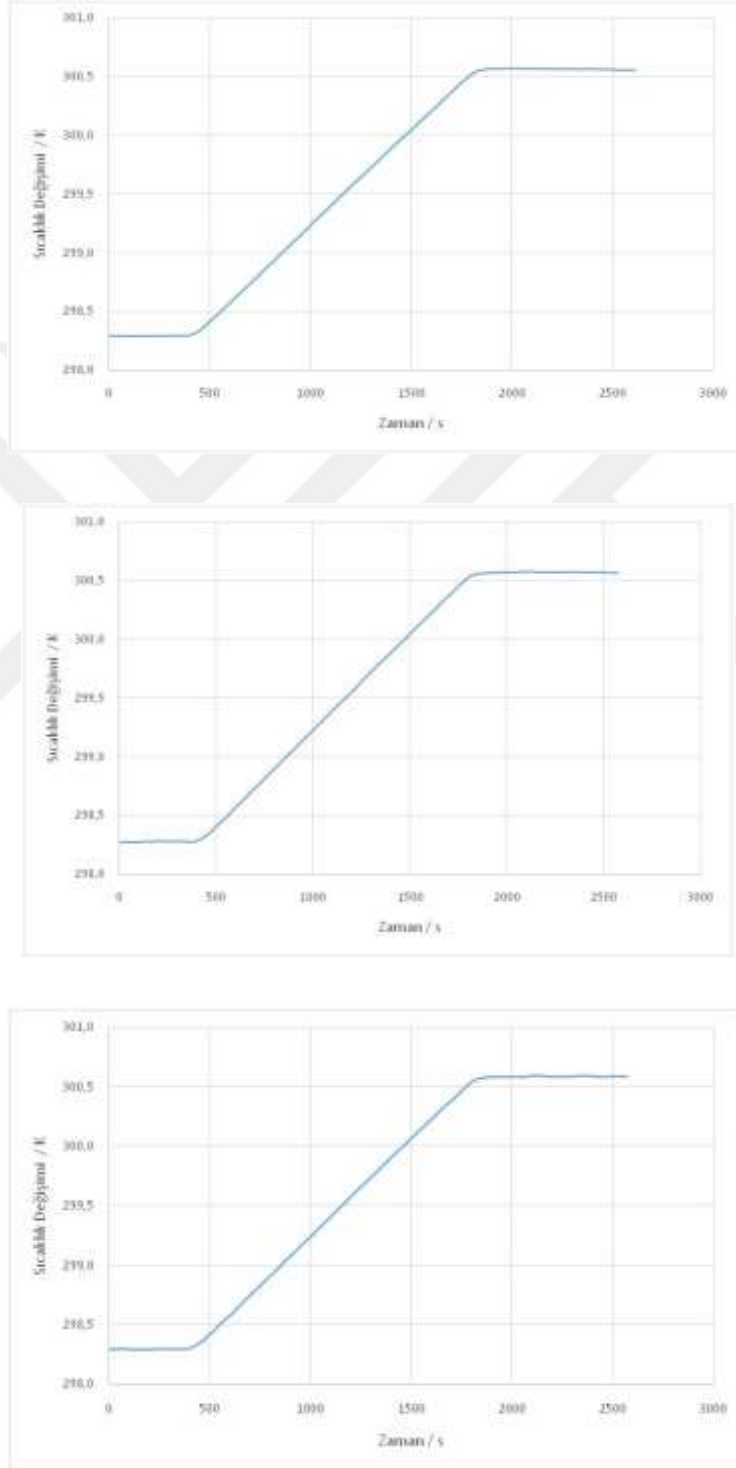
- Rossini, F. D. (1934). Calorimetric determination of the heats of combustion of ethane, propane, normal butane, and normal pentane. *J. Res. Natl. Bur. Stand*, 12, 735-750.
- Rossini, F. D. (1931). The heat of formation of water and the heats of combustion of methane and carbon monoxide. A correction. *J. Res. Nat. Bur. Stand*, 7(329), 10-6028.
- Rossini F. D. (1931). The Heat of Formation of Water. *Bureau of Standards Journal of Research*, 6, 1-35.
- Rossini F. D. (1931). The Heats of Combustion of Methane and Carbon Monoxide. *Bureau of Standards Journal of Research*, 6, 37-49.
- Rossini F. D. (1932). The Heats of Combustion of Methyl and Ethyl Alcohols. *Bureau of Standards Journal of Research*, 8, 119-139.
- Saraç C. (1985). Termodinamik prensipleri (1.Baskı). Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Basımevi, Bornova.
- Schley, P., Beck, M., Uhrig, M., Sarge, S. M., Rauch, J., Haloua, F., ... & Cremonesi, P. L. (2010). Measurements of the calorific value of methane with the new GERG reference calorimeter. *International Journal of Thermophysics*, 31(4), 665-679.
- Preston-Thomas, H. (1990). The International Temperature Scale of 1990(ITS-90). *Metrologia*, 27(1), 3-10.
- TÜRKAK R10.12, Metrolojik İzlenebilirlik Rehberi (2018). Türk Akreditasyon Kurumu, Ankara.
- URL-1, <https://www.ume.tubitak.gov.tr/tr/kurumsal/biz-kimiz-0>, (Ziyaret tarihi: 23 Mayıs 2022).
- URL-2, <https://www.epdk.gov.tr/Detay/Icerik/3-0-94/dogal-gazyillik-sektor-raporu>, (Ziyaret tarihi: 25 Nisan 2022).
- URL-3 https://www.ume.tubitak.gov.tr/sites/images/kisaca_metroloji.pdf, (Ziyaret tarihi: 25 Nisan 2022).
- URL-4, <https://www.manualslib.com/manual/1310726/Tektronix-Pa1000.html#manual> (Ziyaret tarihi: 23 Mayıs 2022).
- URL-5, <https://www.setteknik.com.tr/uploads/set-teknik-siemens-ultramat6-gaz-analizoru.pdf> /, (Ziyaret tarihi:23 Mayıs 2022).
- Wenz, P., Ulbig, P., Sarge, S. M. (2003). Determination of an amount of gas by weighing under vacuum conditions and uncertainty analysis. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 71(1), 137-145.
- Yalçın, C. (2005). Sıcaklık Ölçme (1.baskı). Bilişim Yayıncılık, Fuarcılık ve Tanıtım Hizmetleri A.Ş., İstanbul, Bileşim Yayınevi.



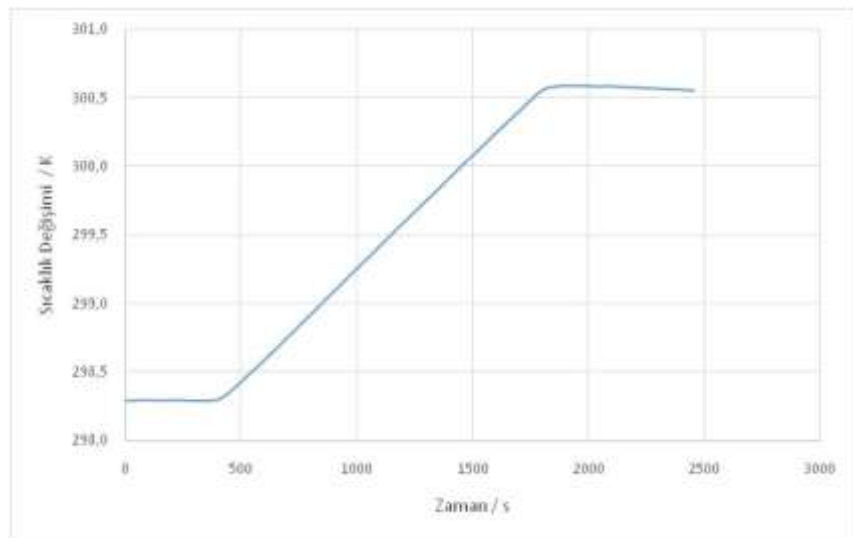
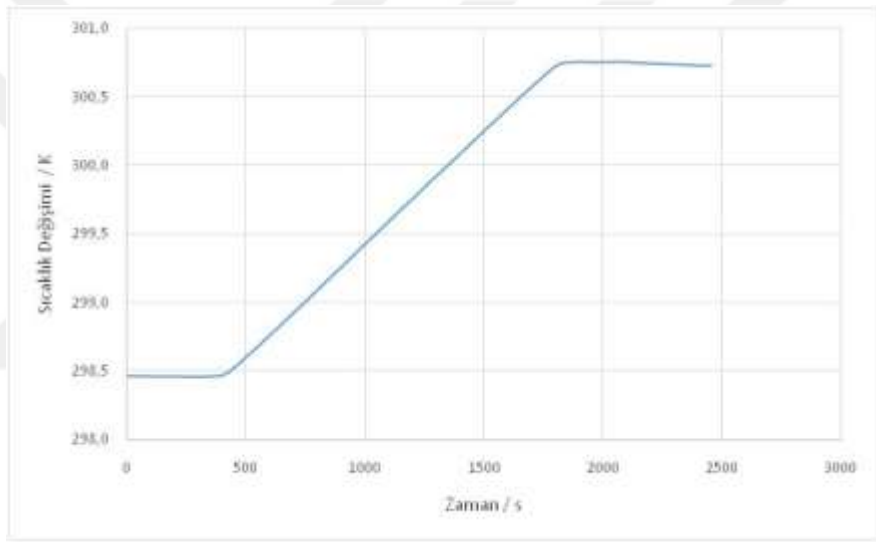
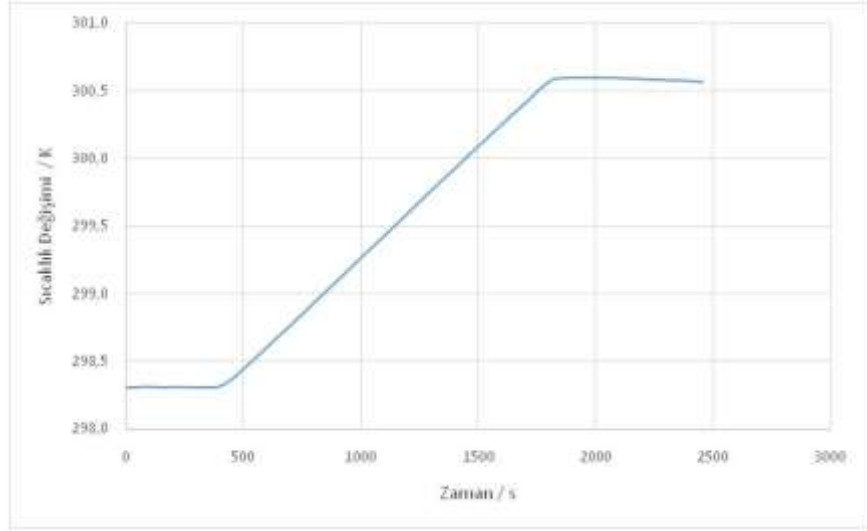
EKLER

Ek-A

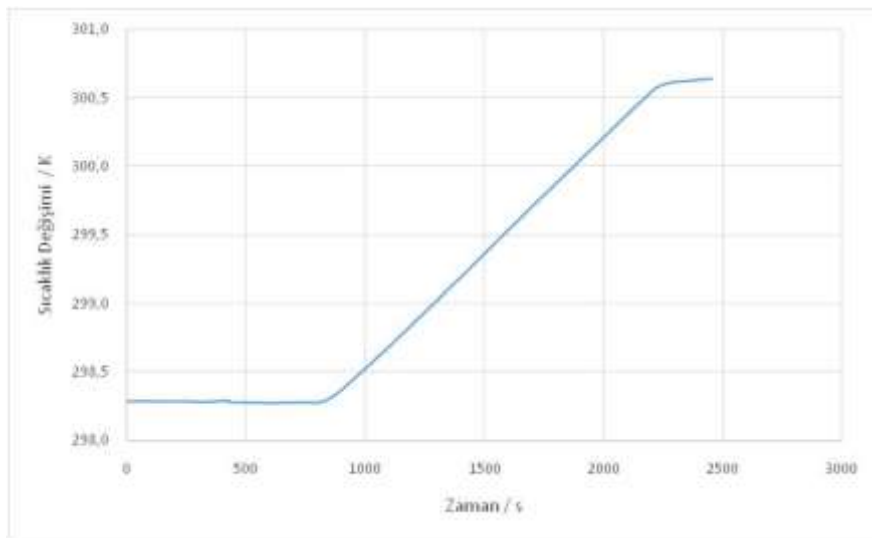
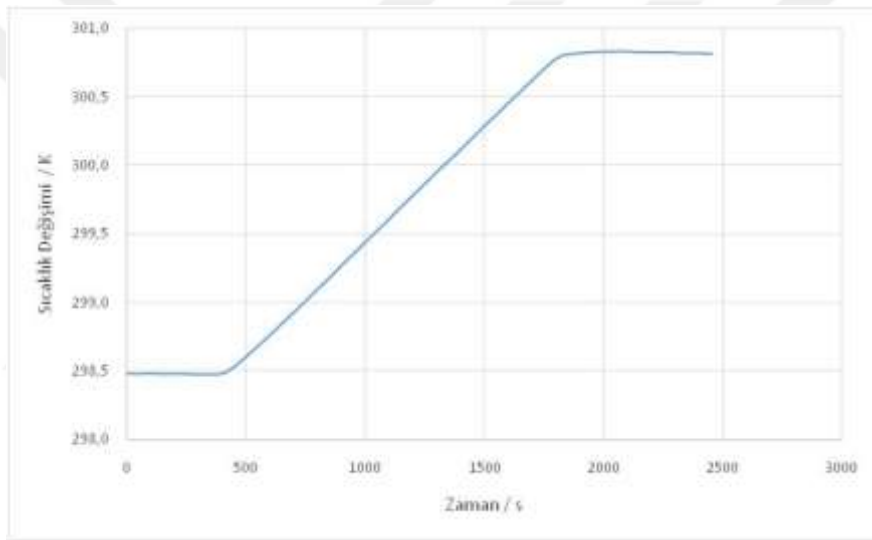
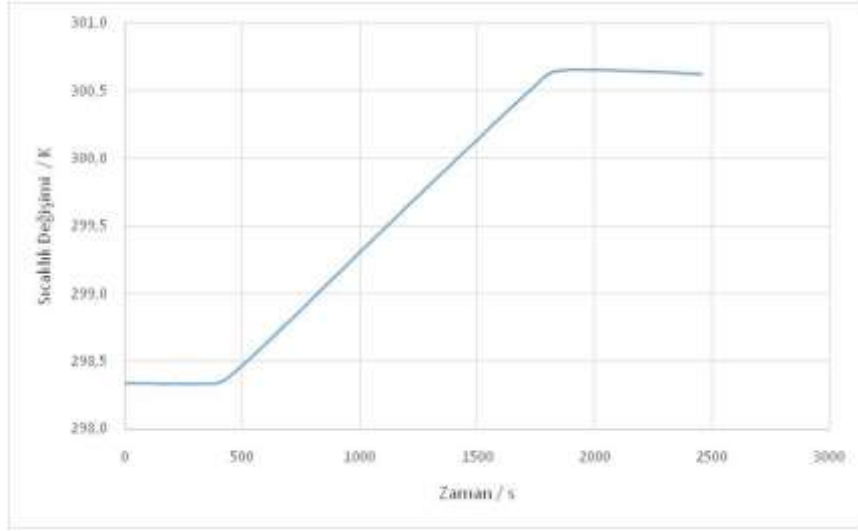
CH₄ gazının yanması sonucu kalorimetre içerisinde meydana gelen sıcaklık artışının zamanla değişim grafiklerine örnekler aşağıda gösterilmiştir. 10⁻³ kg CH₄ gazının kalorimetrede oluşturduğu sıcaklık farkı ortalama 2,22 K civarındadır.



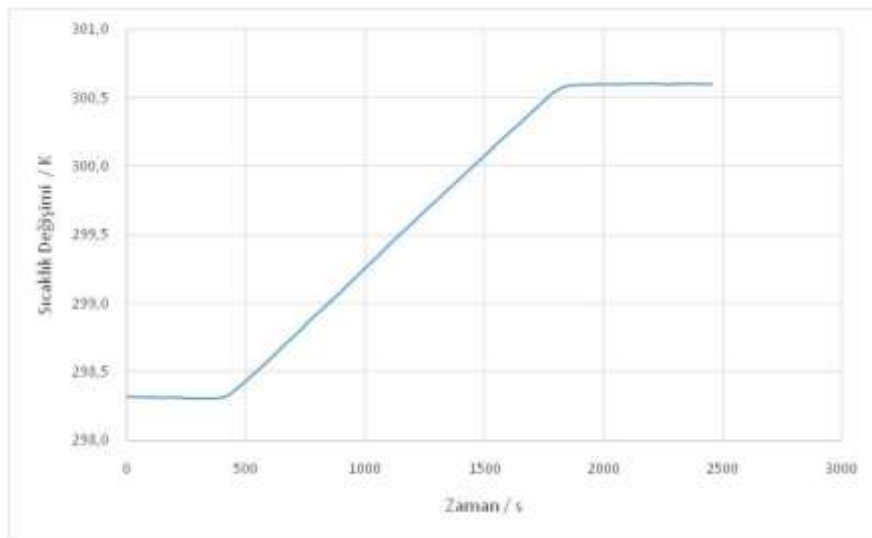
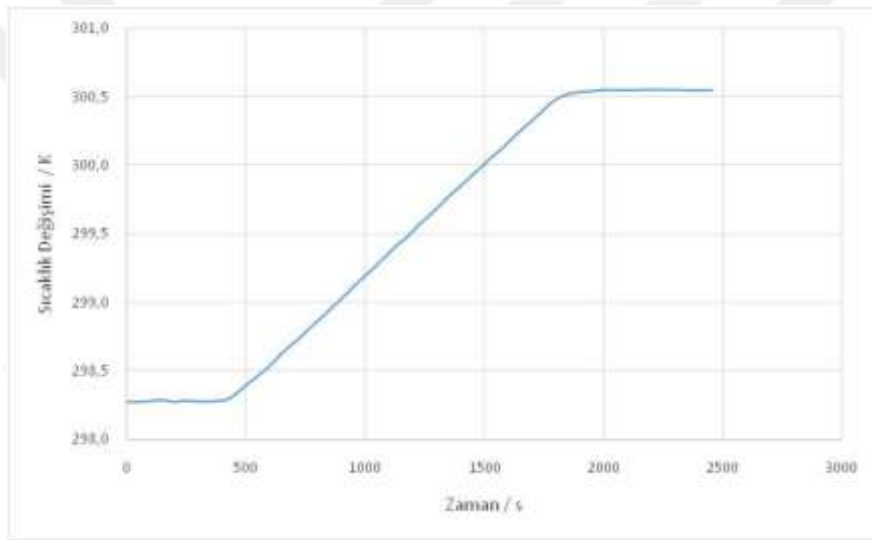
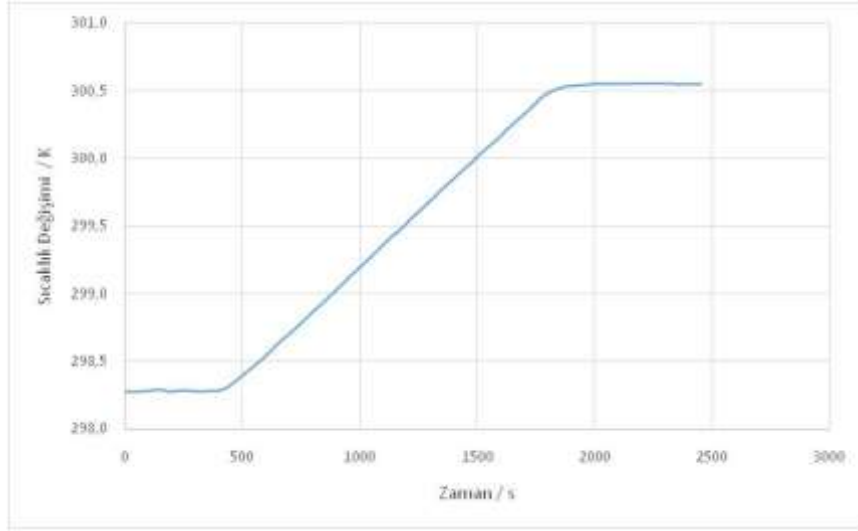
Şekil A.1. Sıcaklık zaman değişim grafikleri



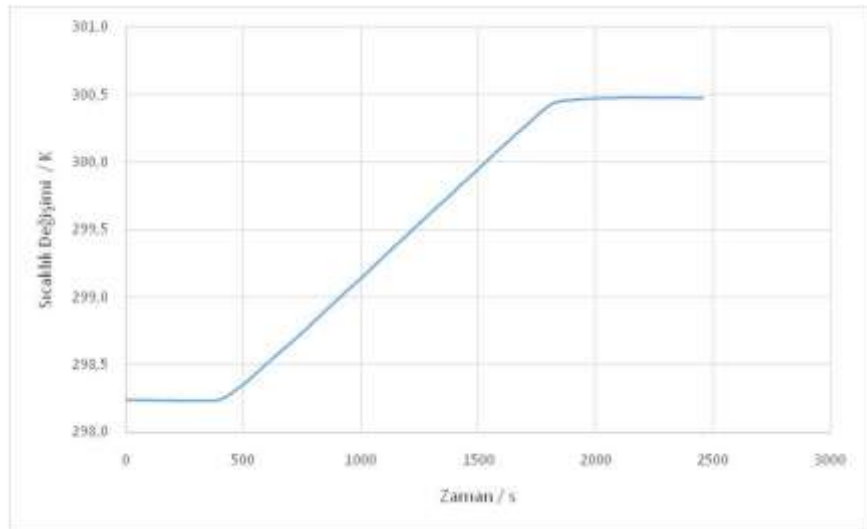
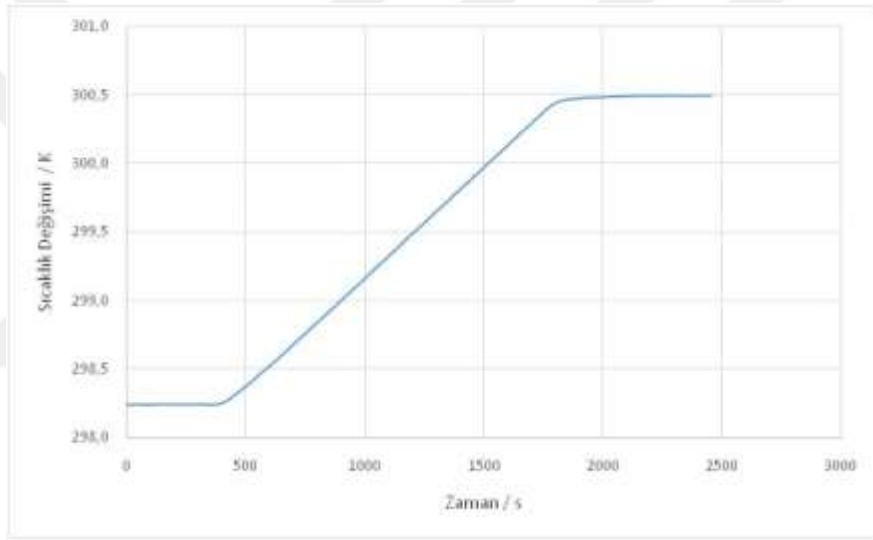
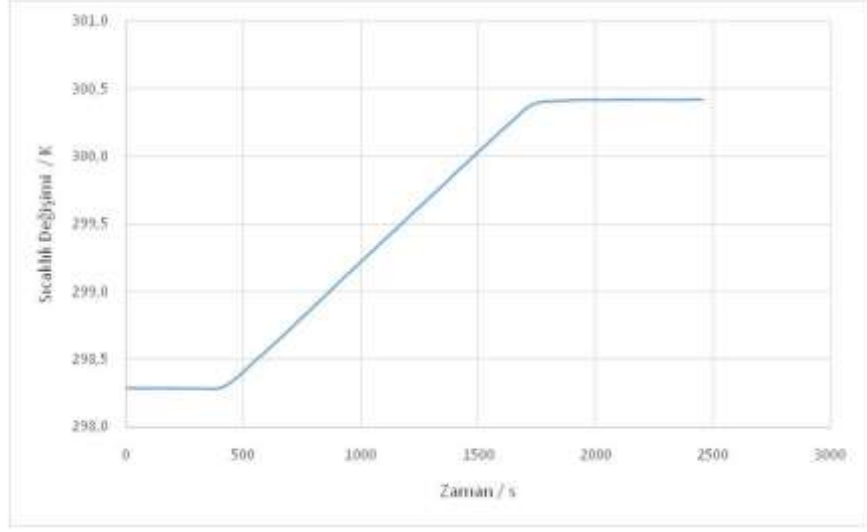
Şekil A.1. (Devam) Sıcaklık zaman değişim grafikleri



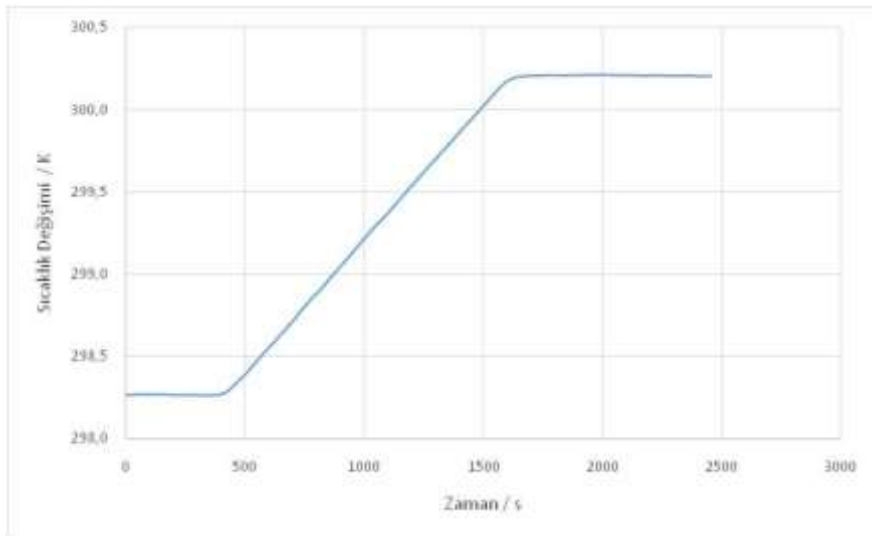
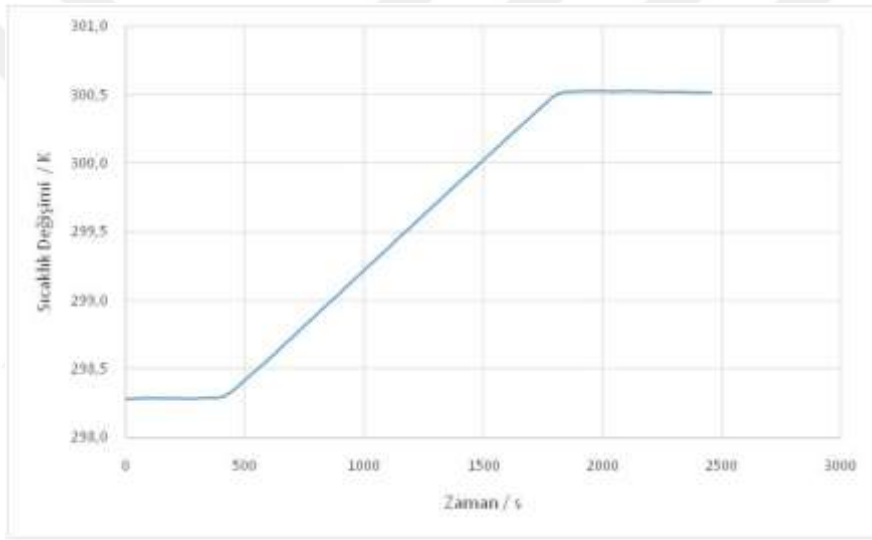
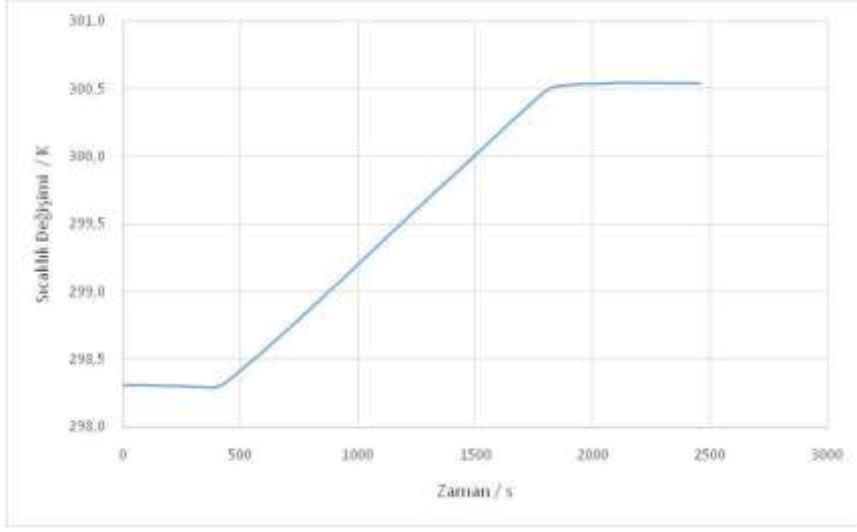
Şekil A.1. (Devam) Sıcaklık zaman değişim grafikleri



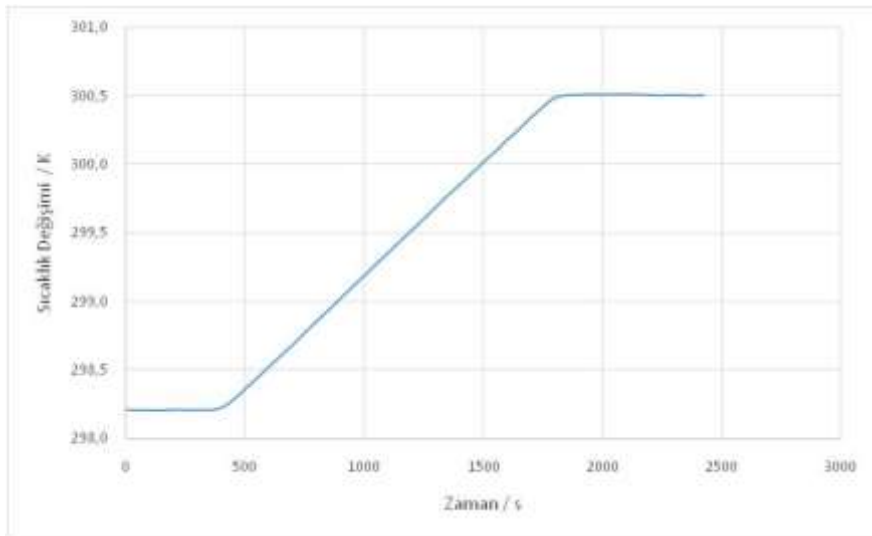
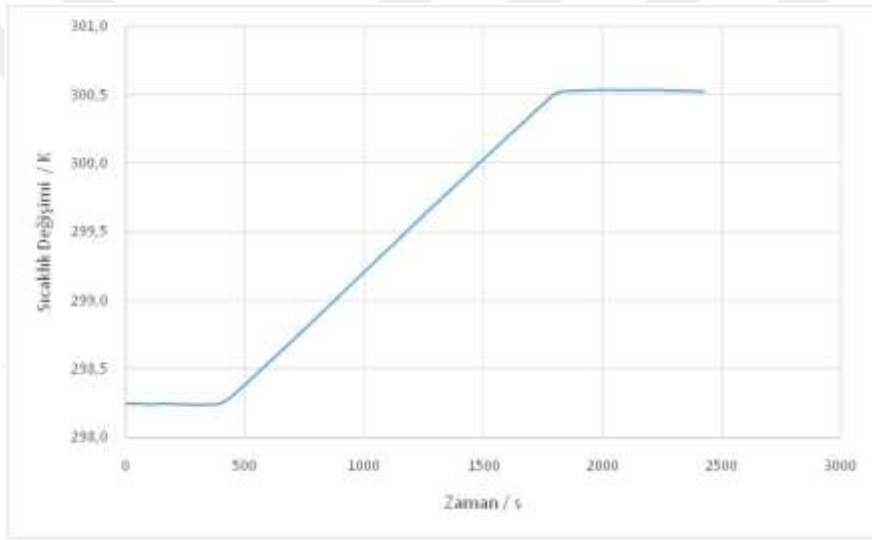
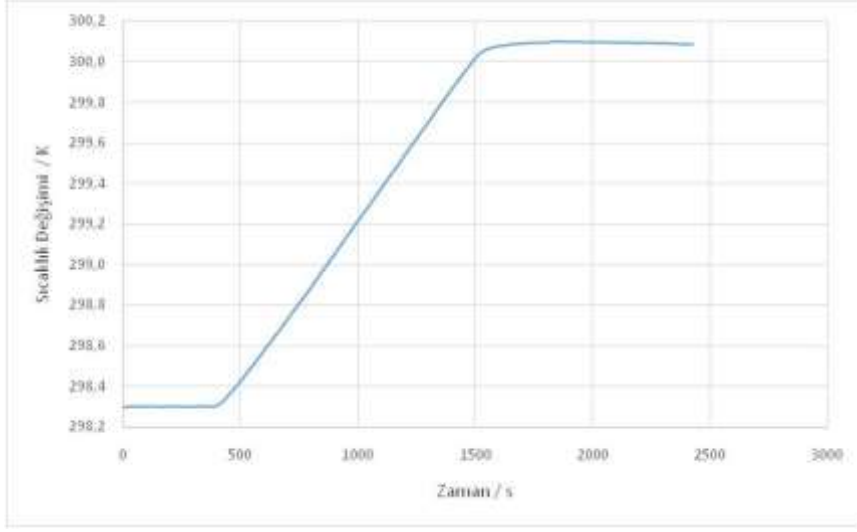
Şekil A.1. (Devam) Sıcaklık zaman değişim grafikleri



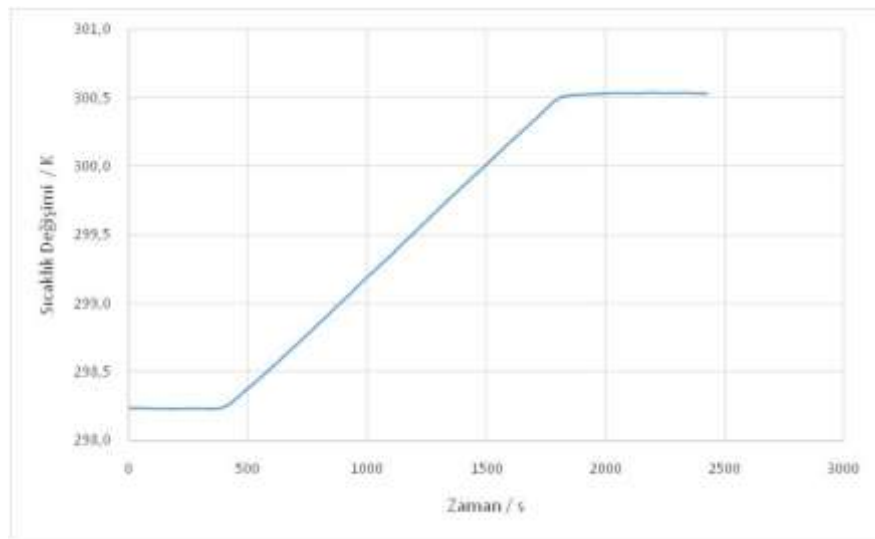
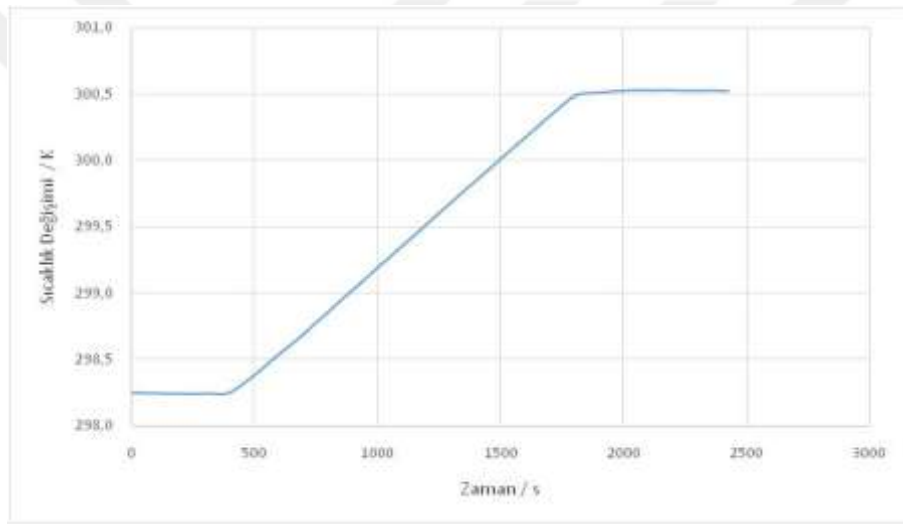
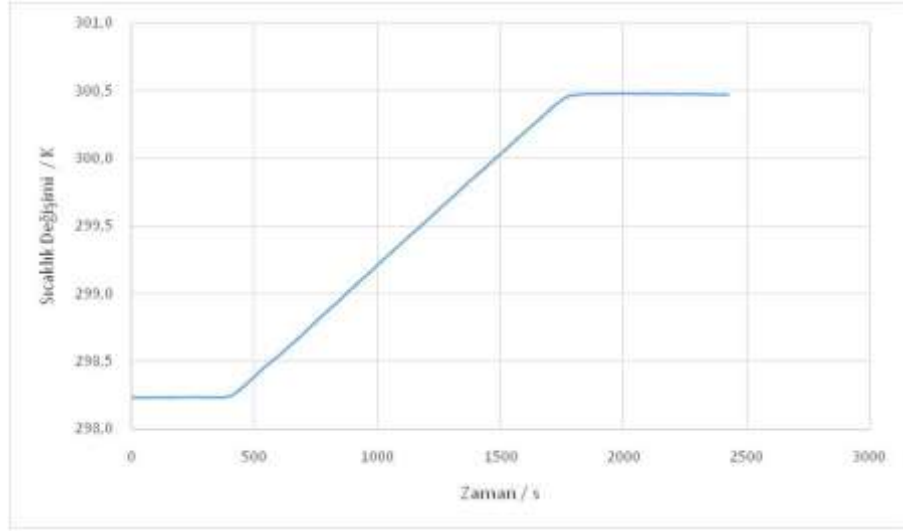
Şekil A.1. (Devam) Sıcaklık zaman değişim grafikleri



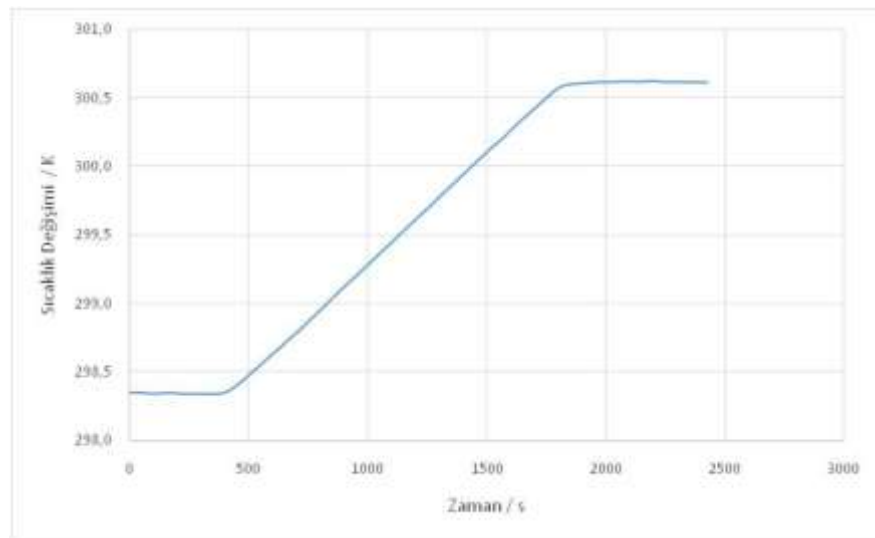
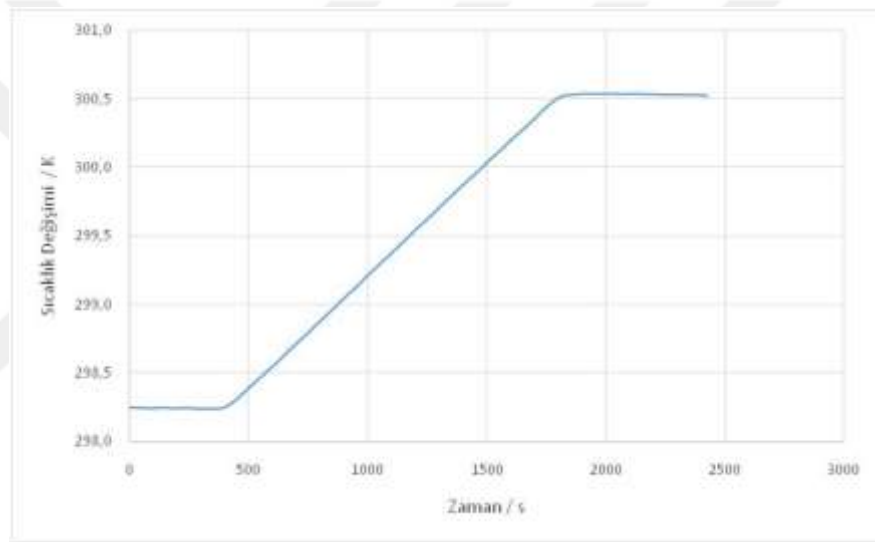
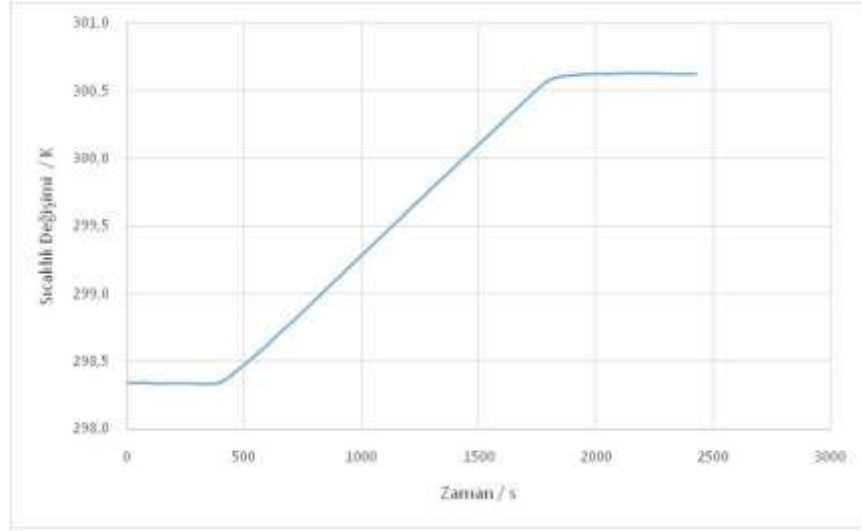
Şekil A.1. (Devam) Sıcaklık zaman değişim grafikleri



Şekil A.1. (Devam) Sıcaklık zaman değişim grafikleri



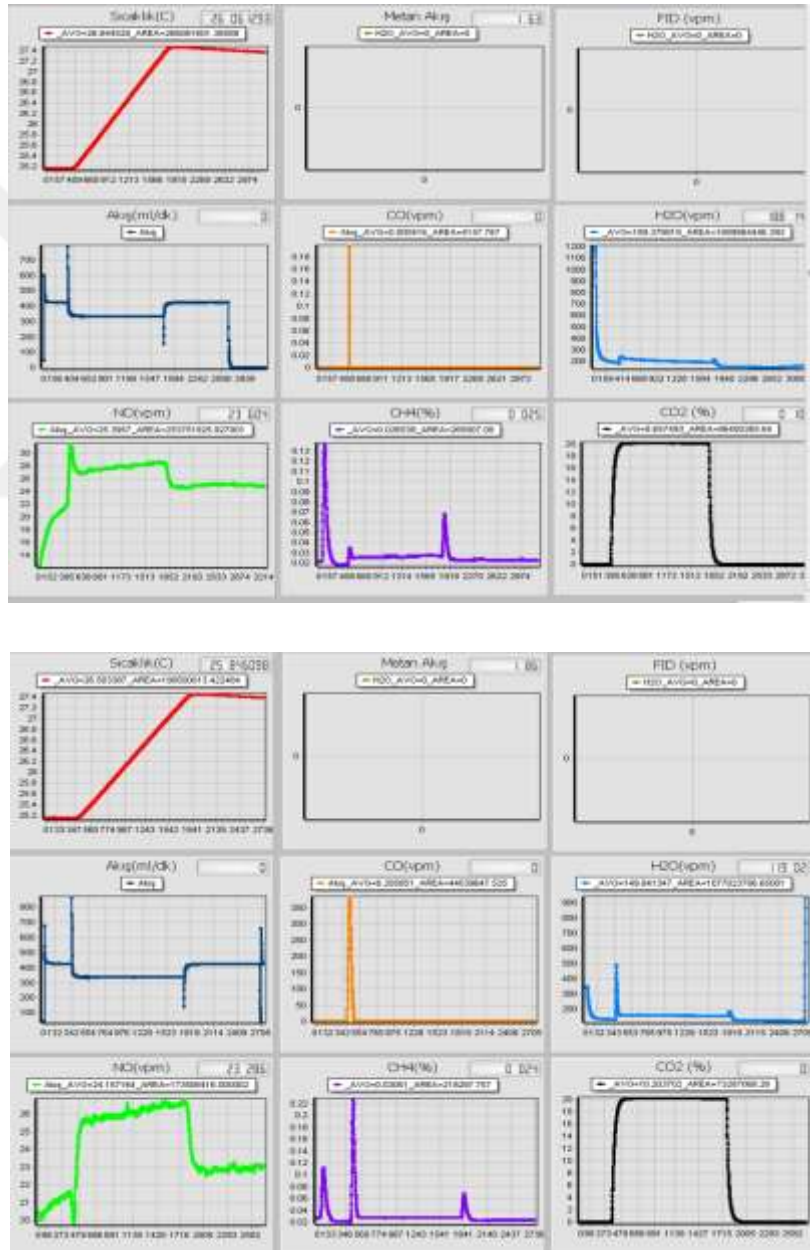
Şekil A.1. (Devam) Sıcaklık zaman değişim grafikleri



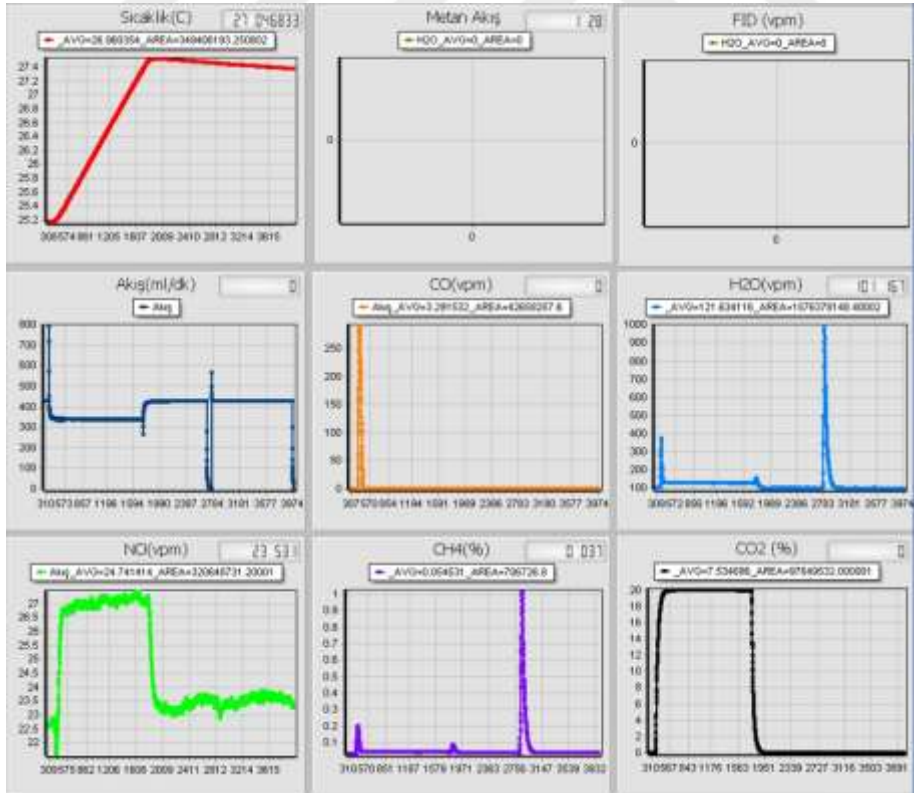
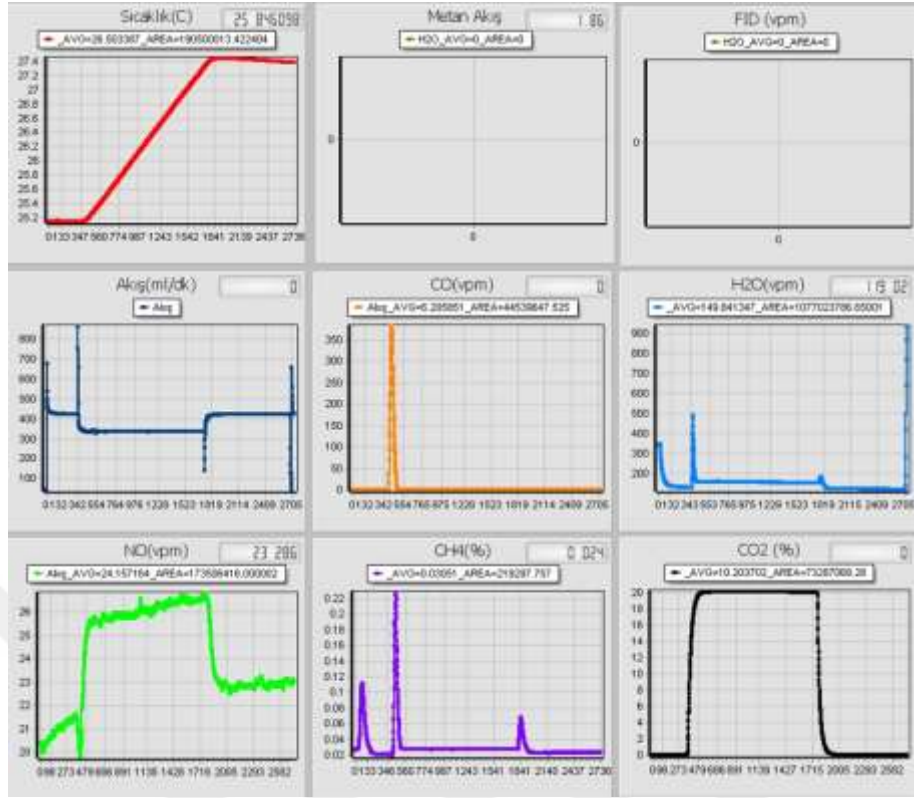
Şekil A.1. (Devam) Sıcaklık zaman değişim grafikleri

Ek-B

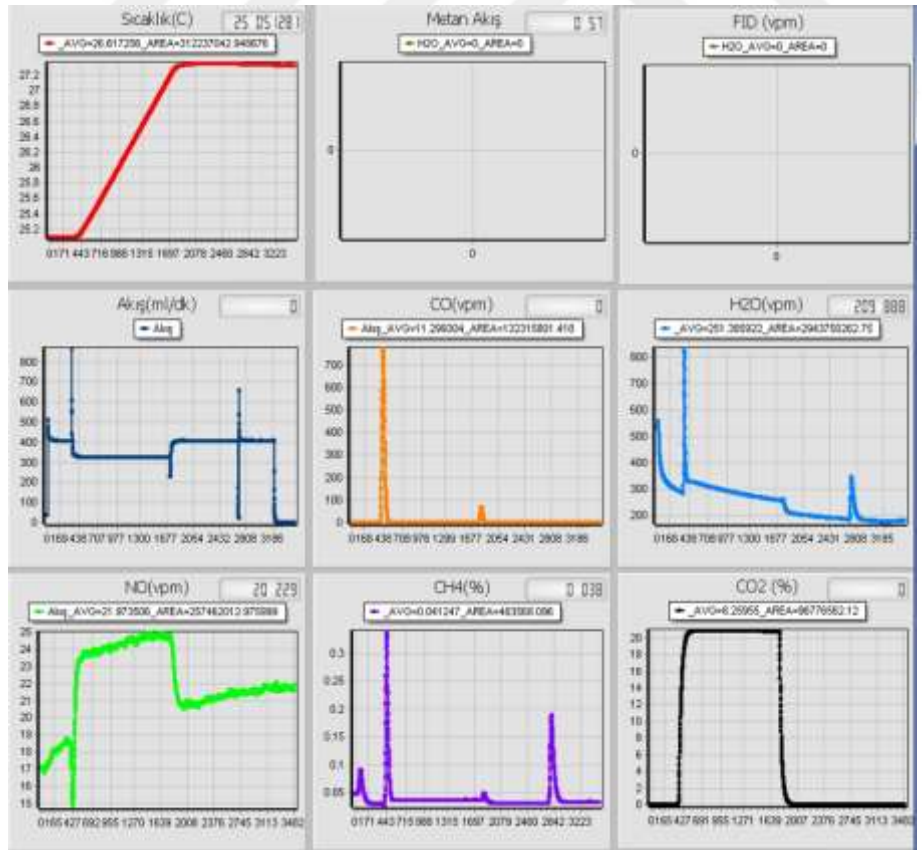
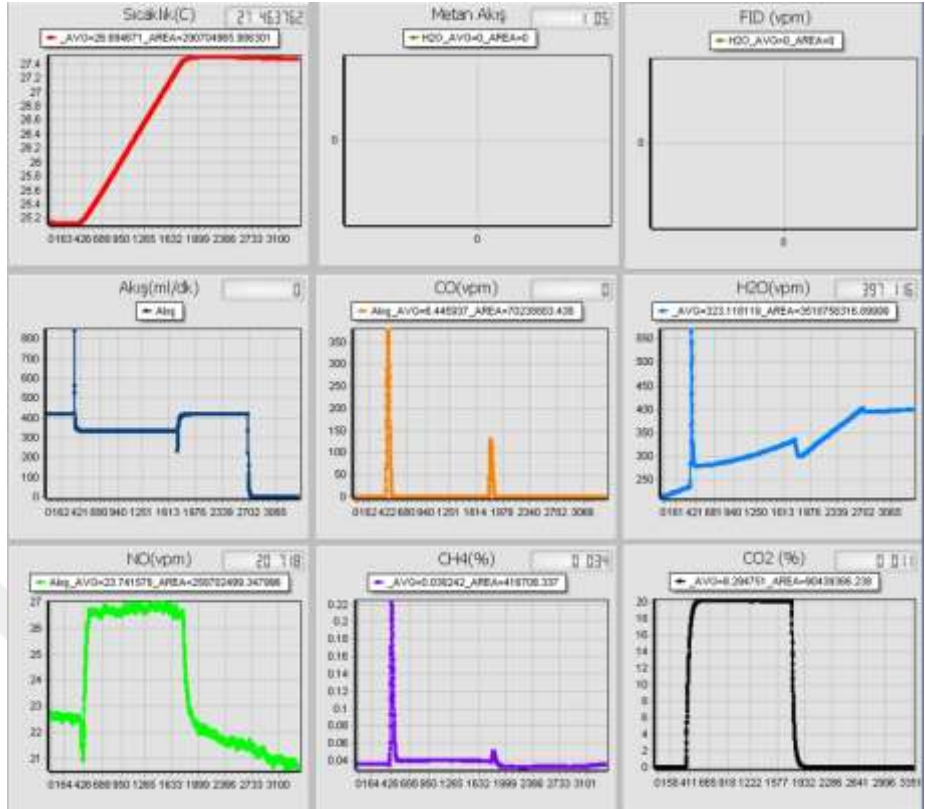
CH₄ gazının yanması sırasında oluşan yanma sıcaklık değişimi, yanma öncesi ve sonrası O₂, CO₂, CO, H₂O ve CH₄ gazlarının toplam akış miktarları, yanma başlangıcında açığa çıkan CO, yanma süresince su toplama tüplerinden sonra açığa çıkan su buharı, yanma öncesinde, yanma sırasında ve yanma sonrasında ölçülen CH₄ gazı ve yanma sırasında açığa çıkan CO₂ gazının miktarlarını gösteren grafiklere ait örnekler aşağıda gösterilmiştir.



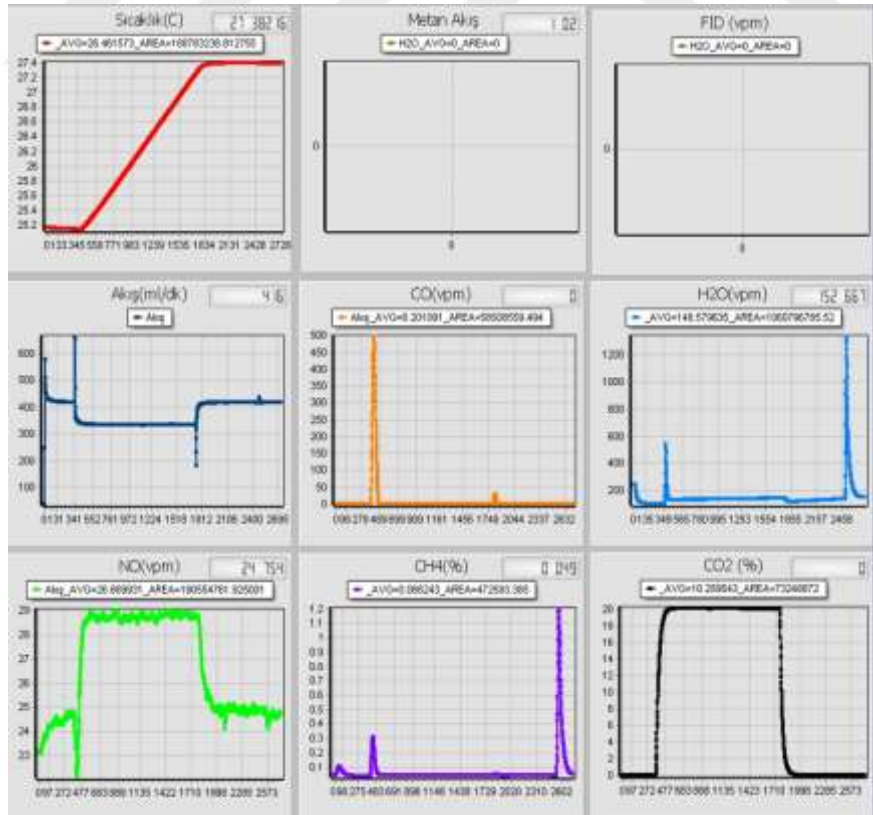
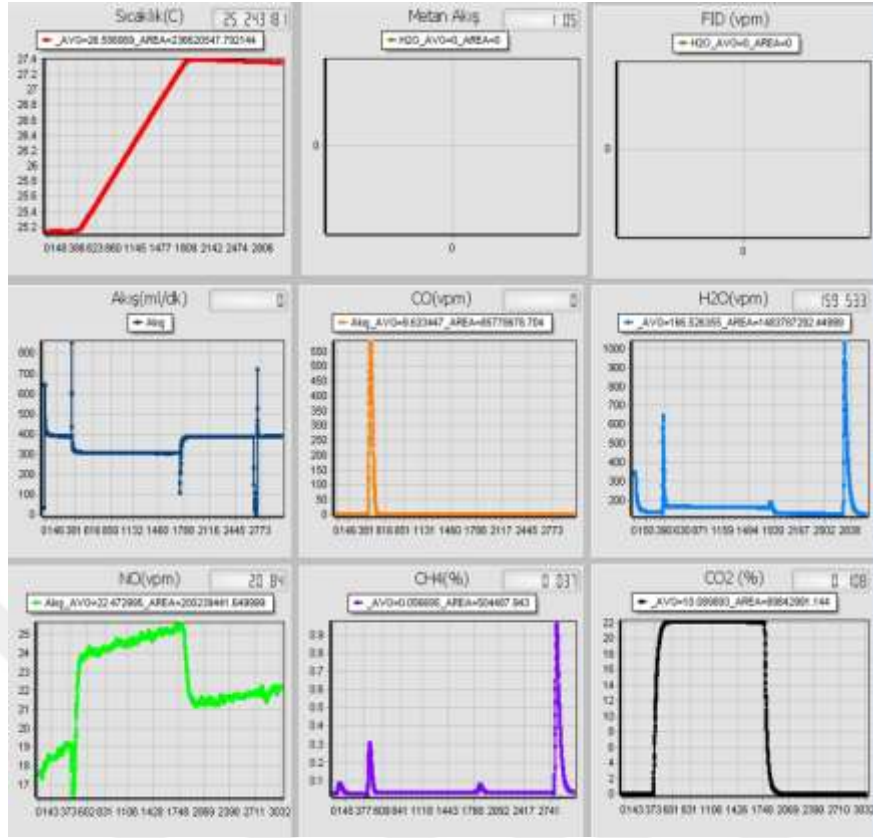
Şekil A.2. Yanma sonuçlarına ait grafikler



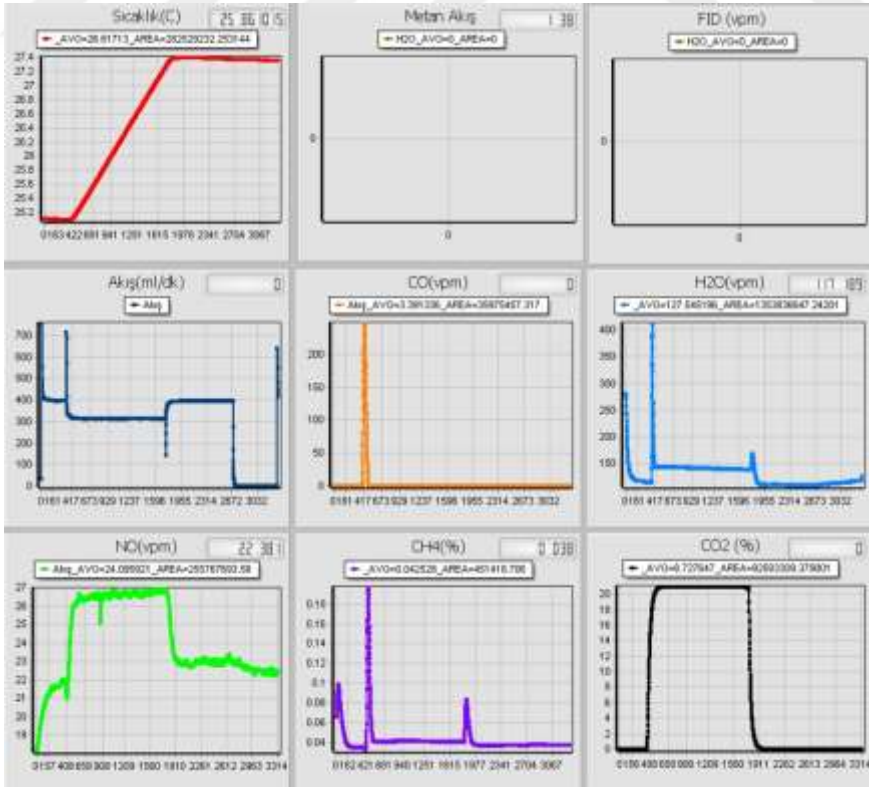
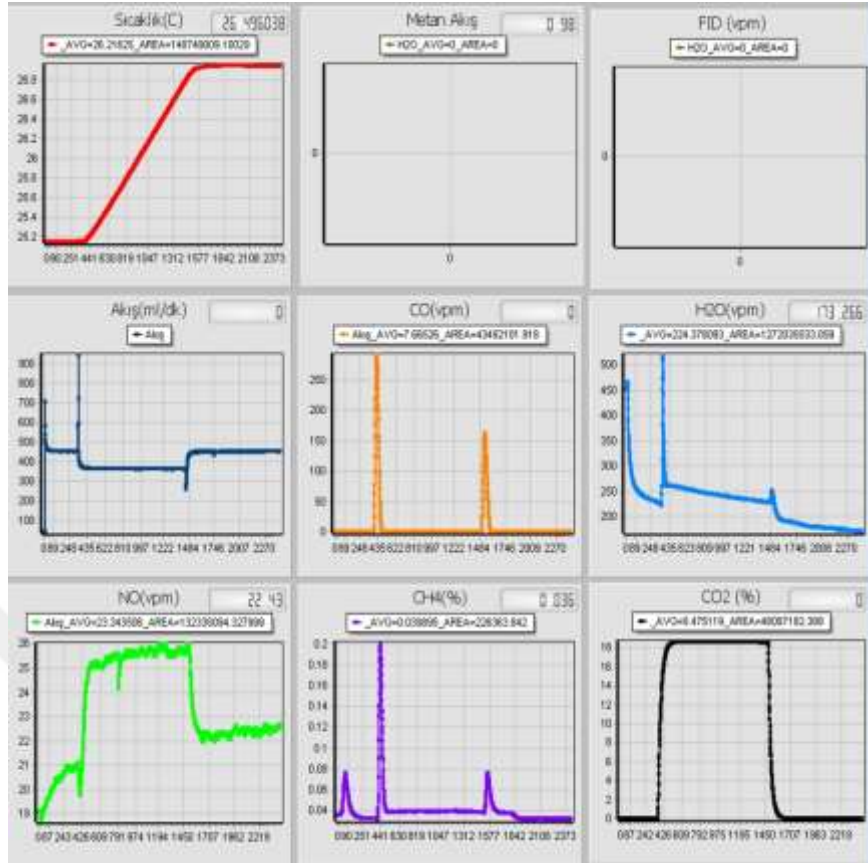
Şekil A.2. (Devam)Yanma sonuçlarına ait grafikler



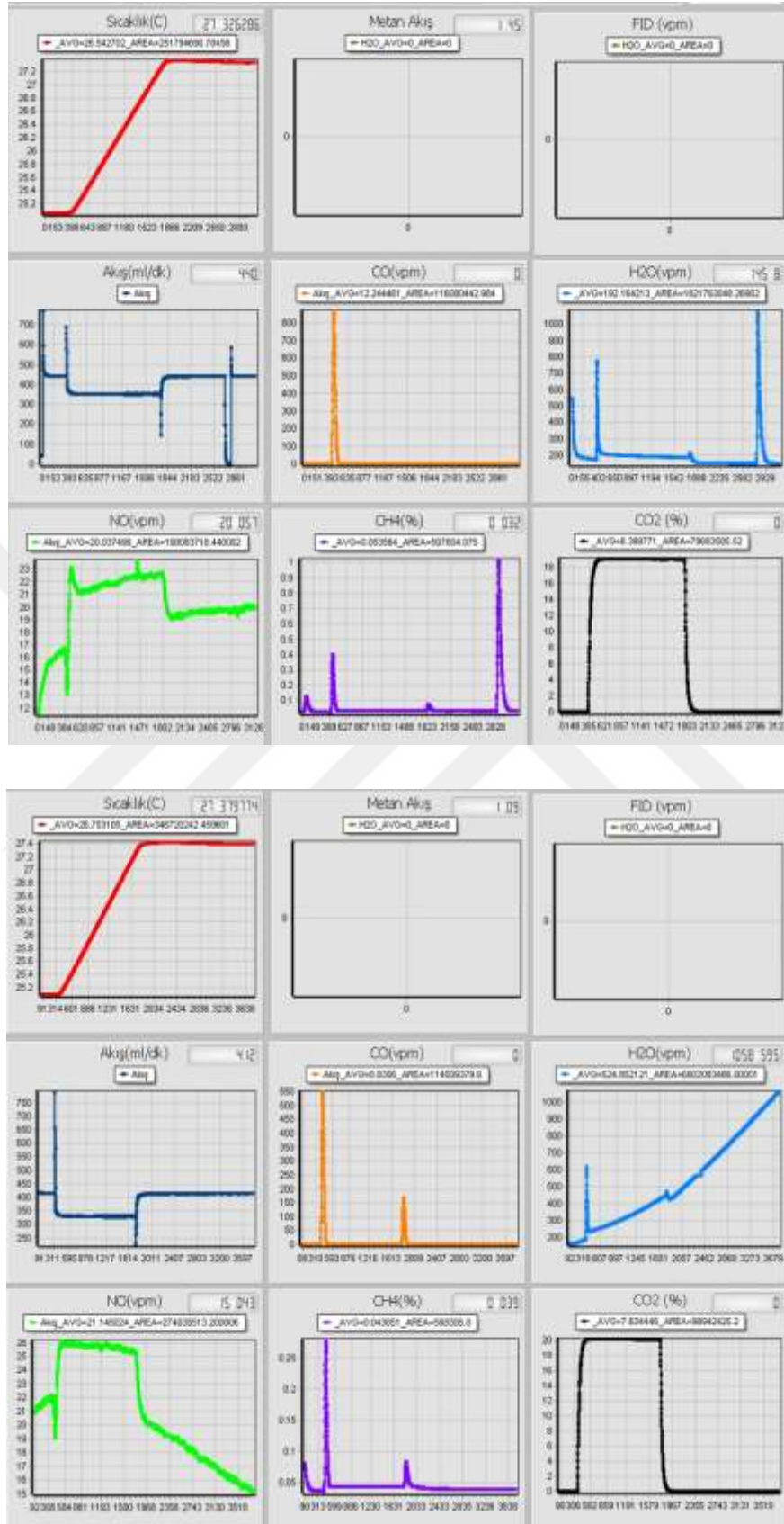
Şekil A.2. (Devam) Yanma sonuçlarına ait grafikler



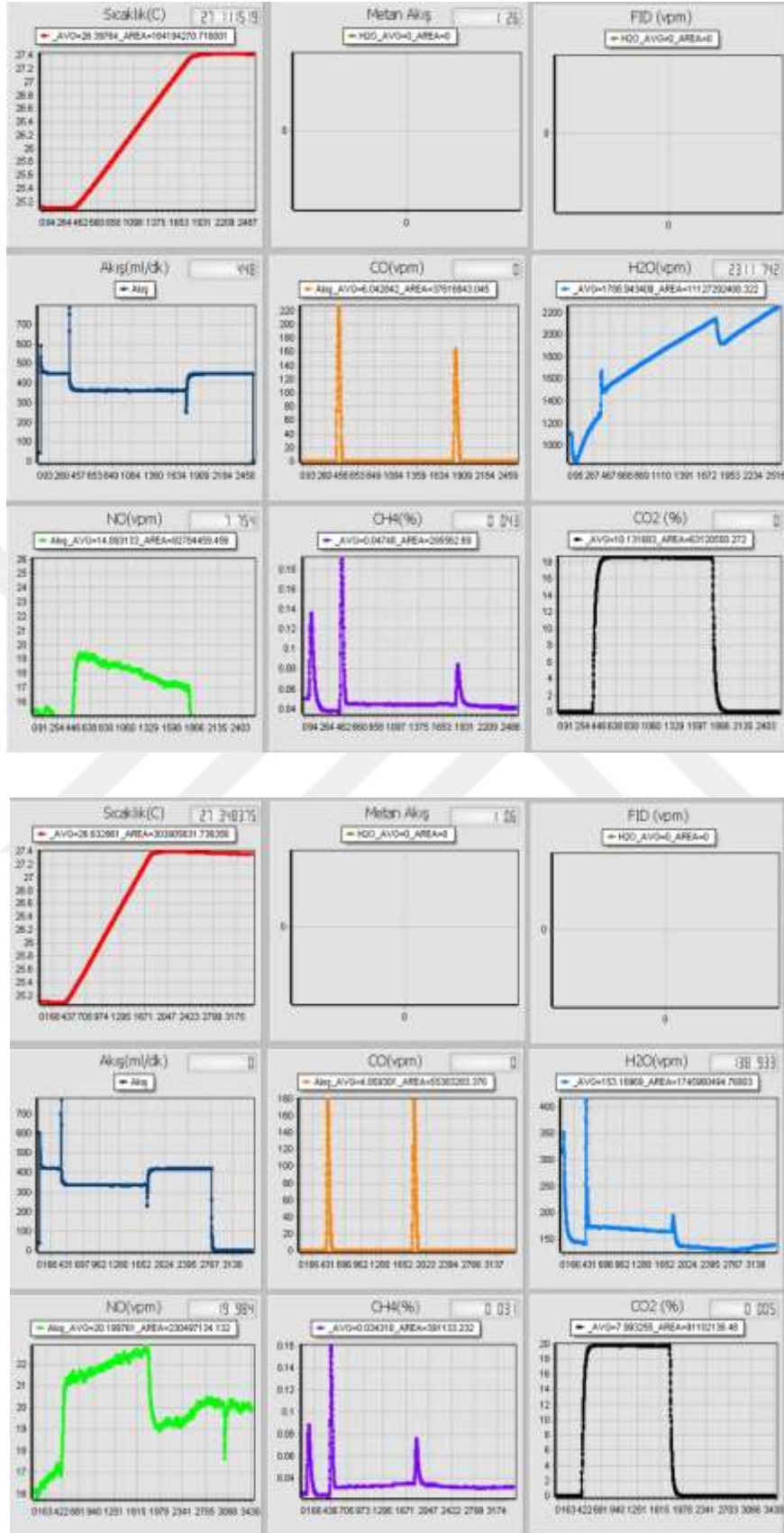
Şekil A.2. (Devam)Yanma sonuçlarına ait grafikler



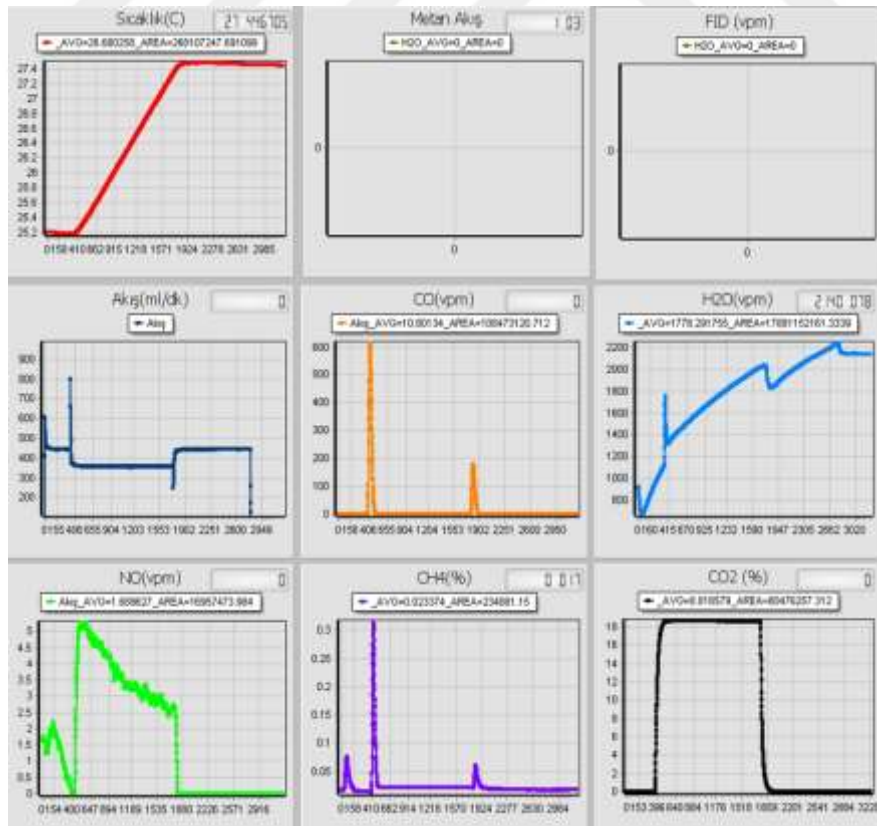
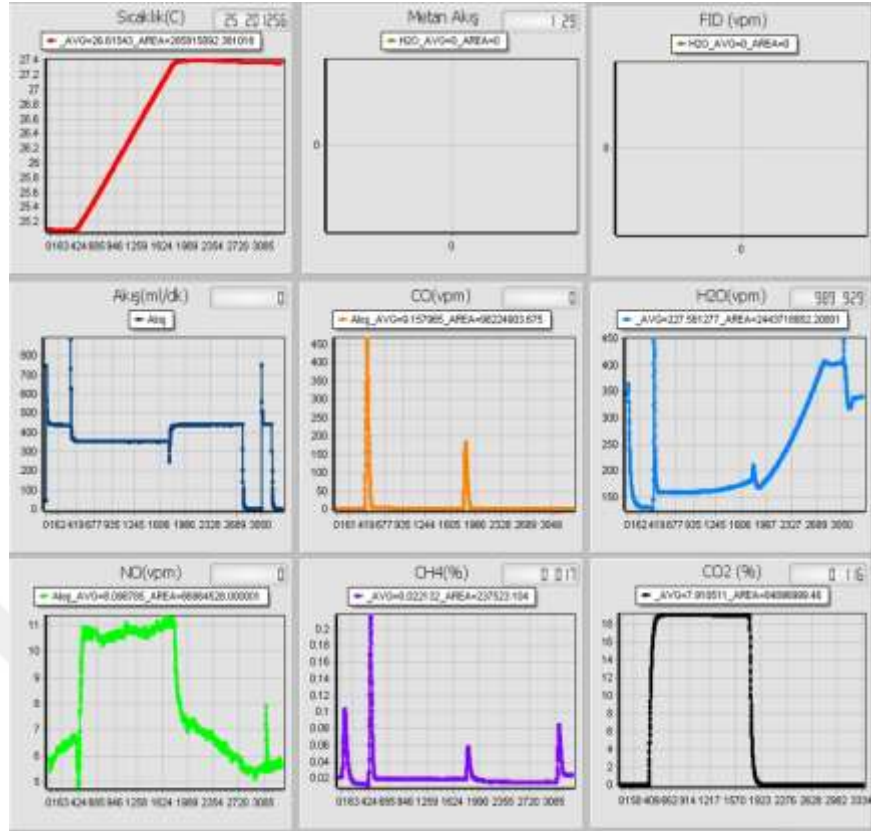
Şekil A.2. (Devam)Yanma sonuçlarına ait grafikler



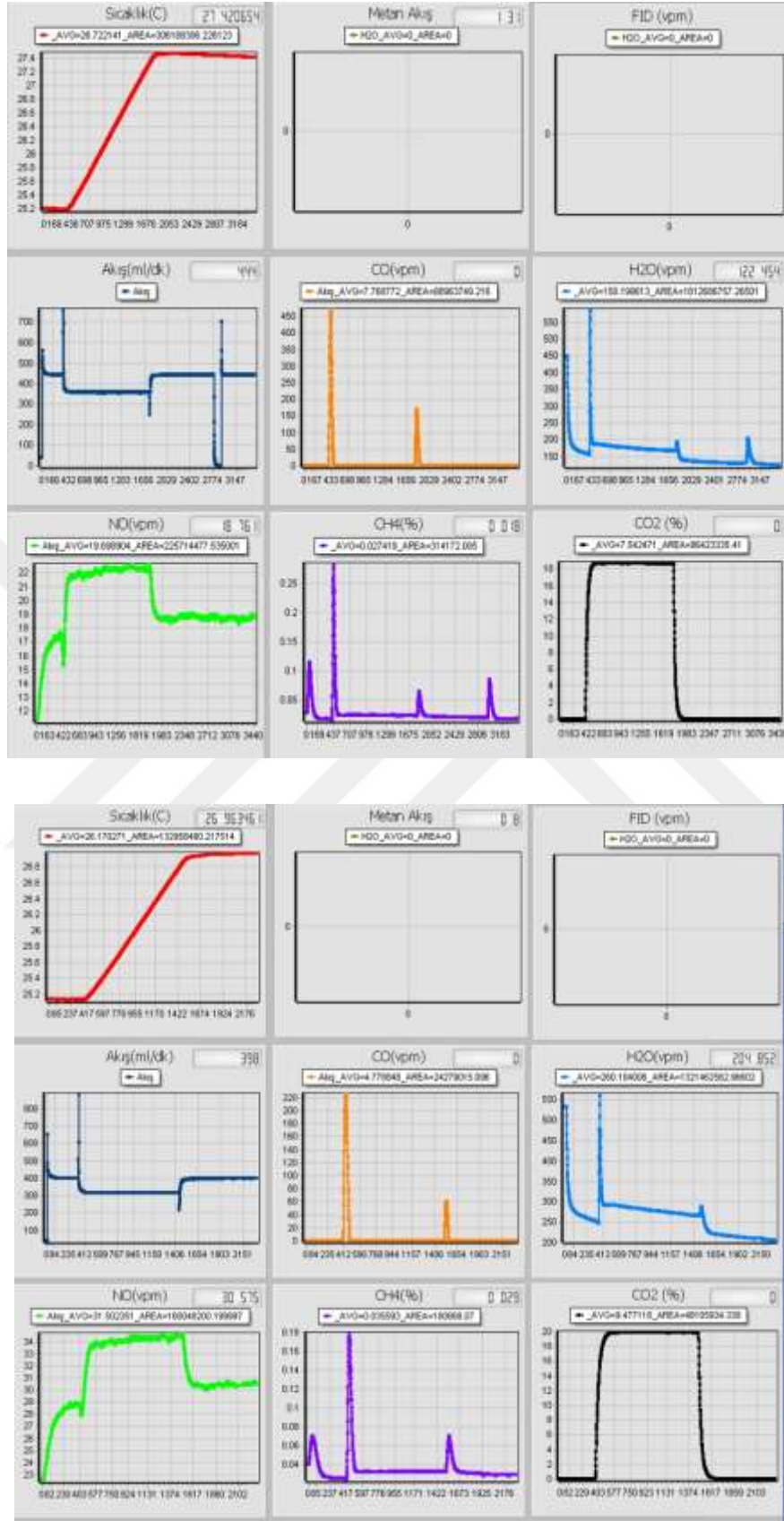
Şekil A.2. (Devam)Yanma sonuçlarına ait grafikler



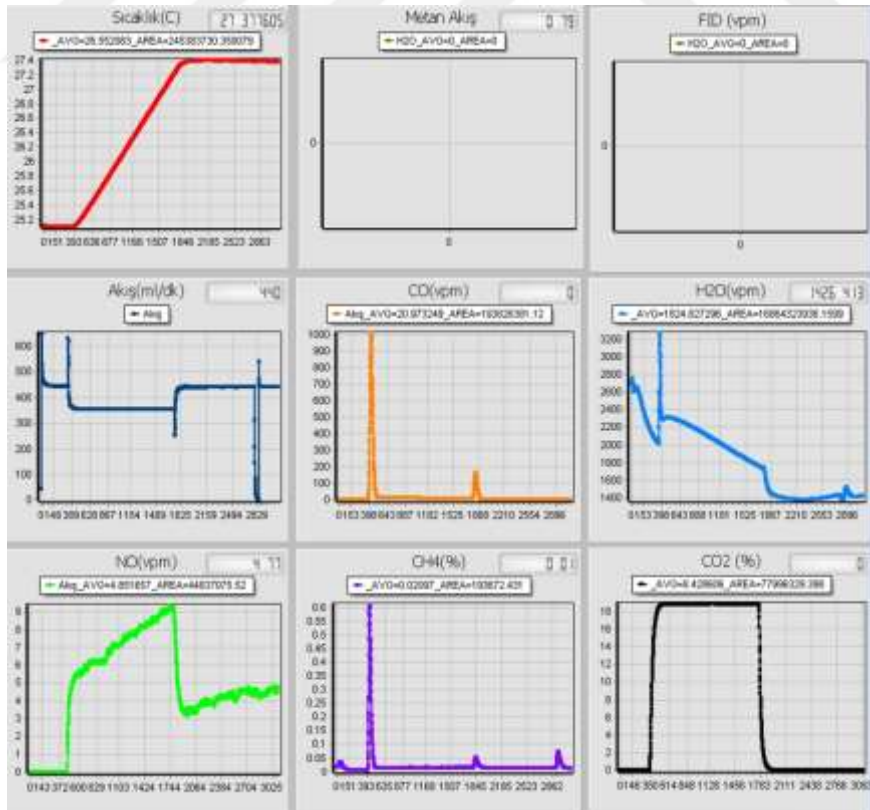
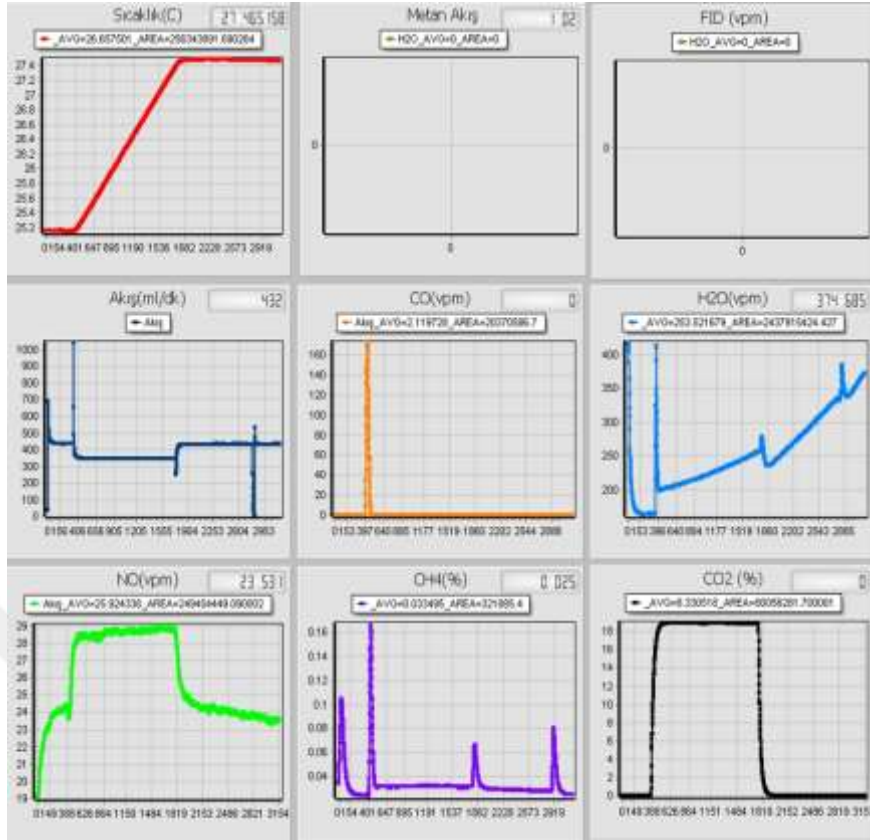
Şekil A.2. (Devam)Yanma sonuçlarına ait grafikler



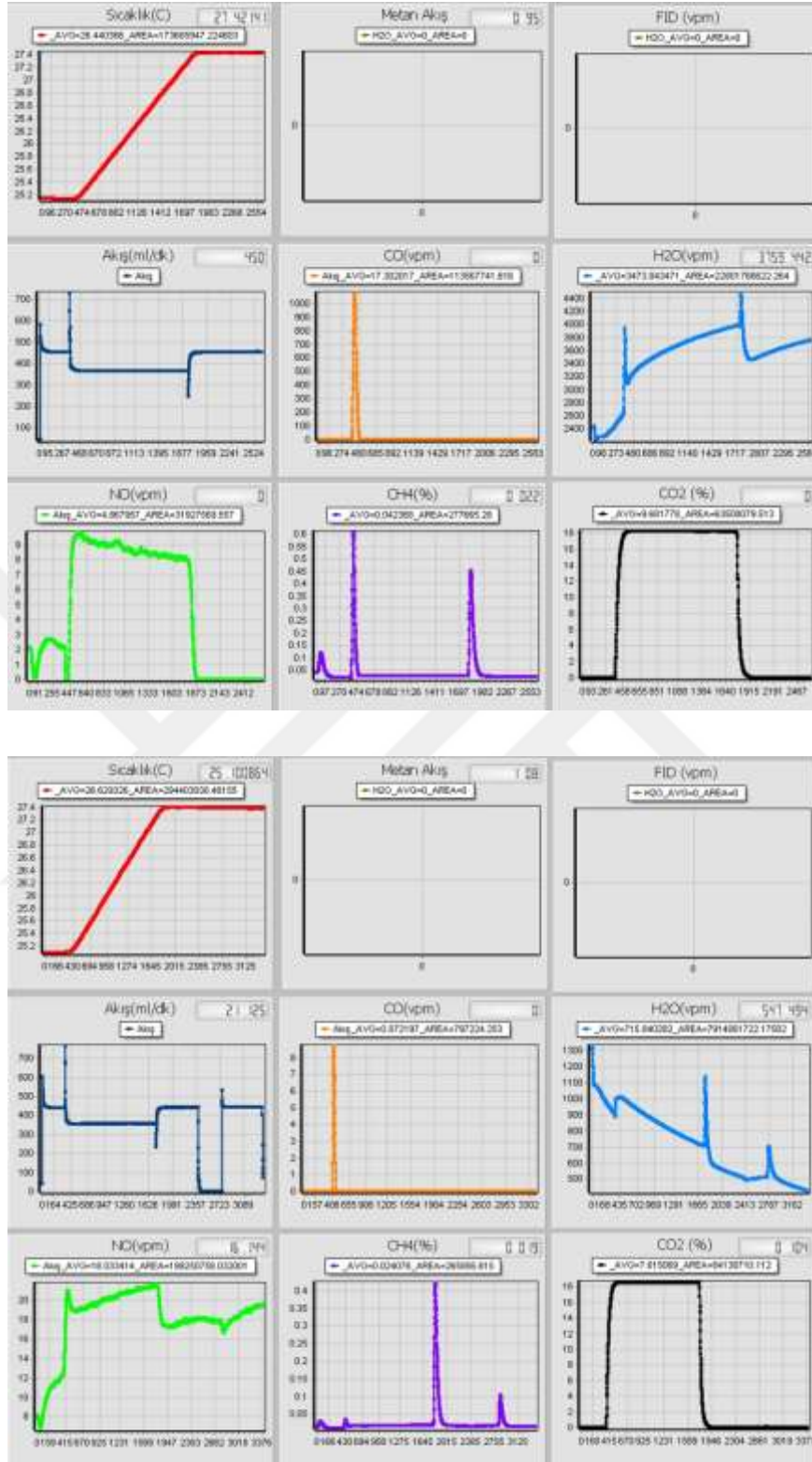
Şekil A.2. (Devam)Yanma sonuçlarına ait grafikler



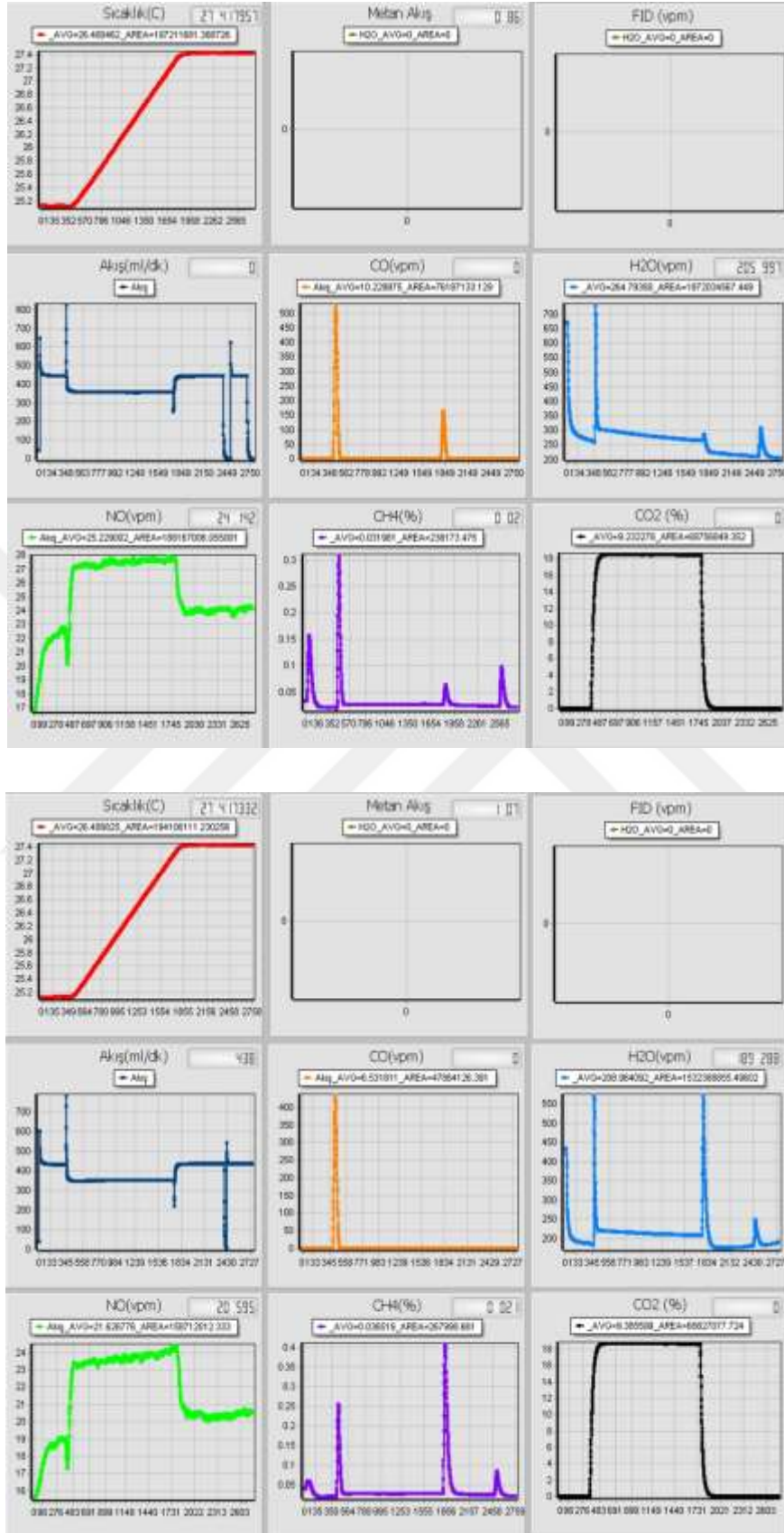
Şekil A.2. (Devam)Yanma sonuçlarına ait grafikler



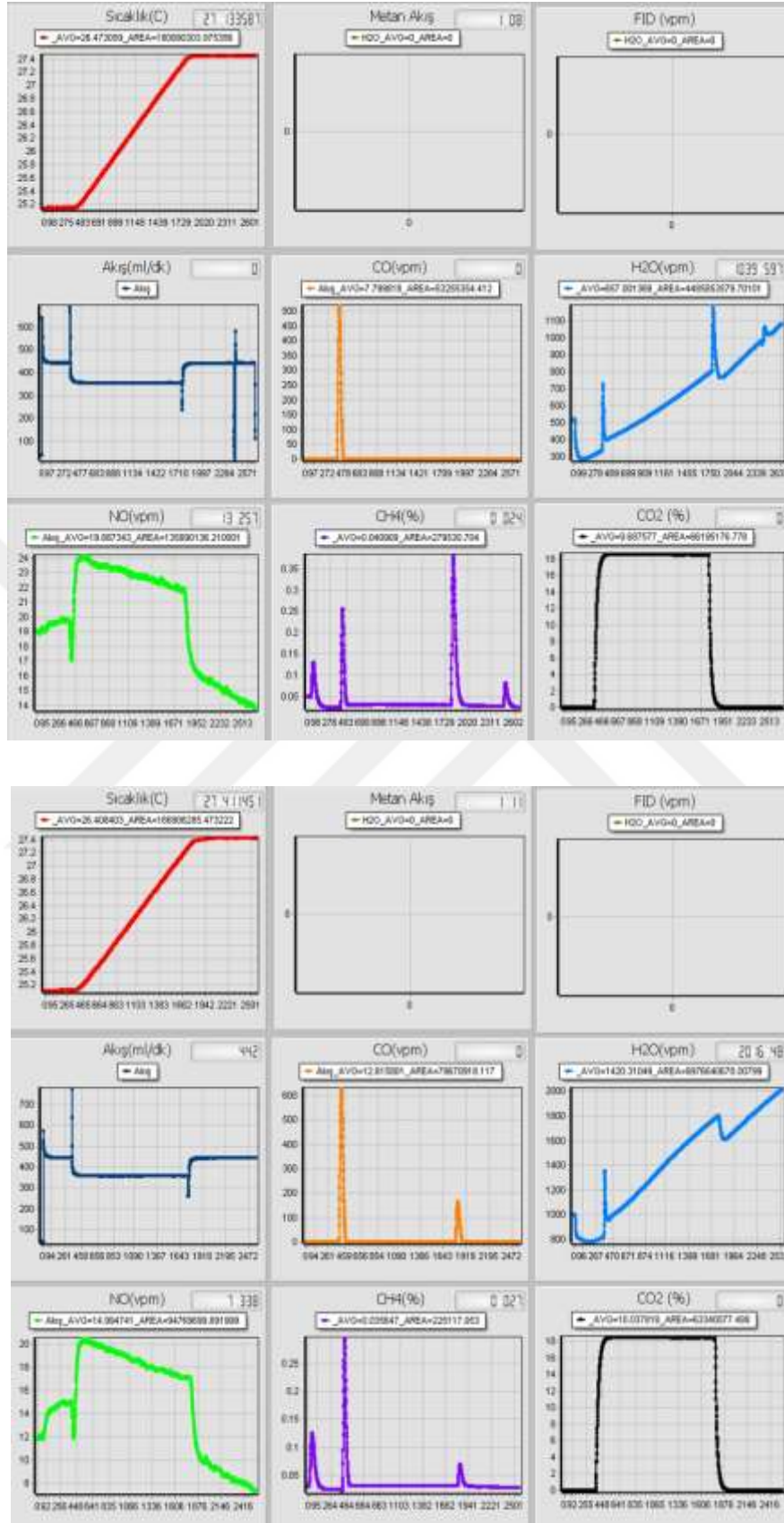
Şekil A.2. (Devam)Yanma sonuçlarına ait grafikler



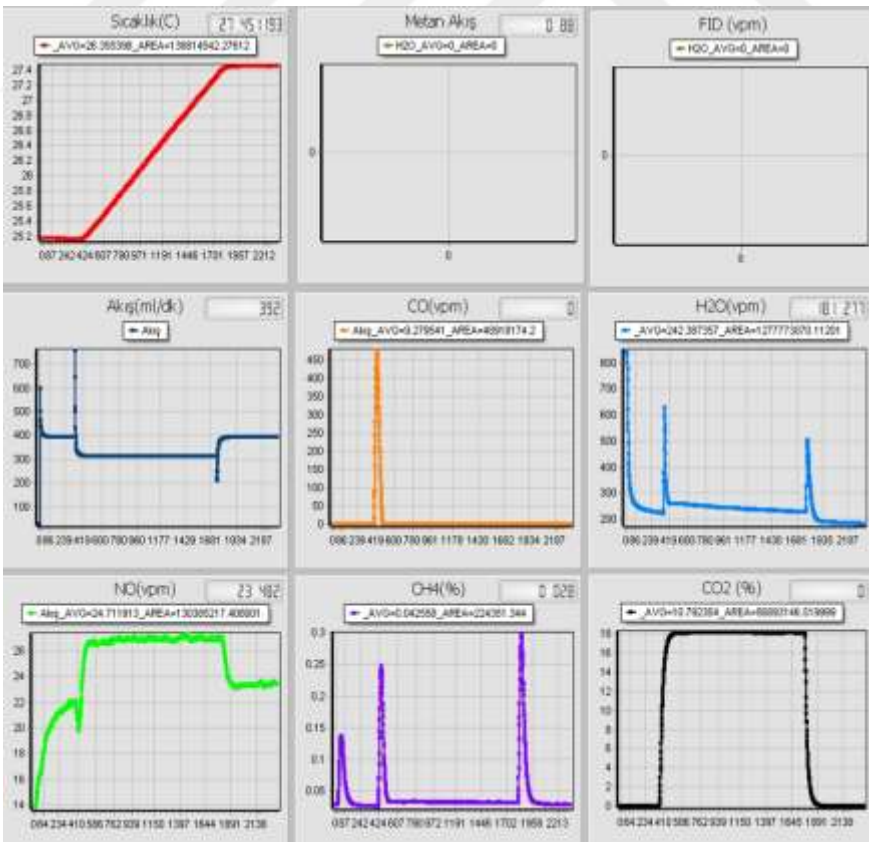
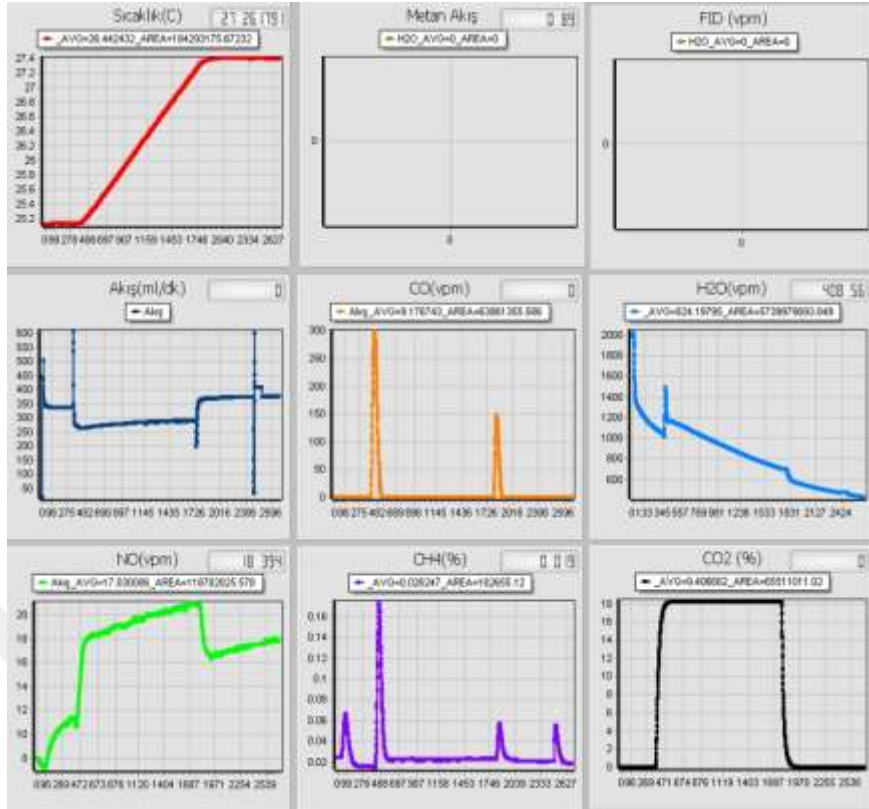
Şekil A.2. (Devam)Yanma sonuçlarına ait grafikler



Şekil A.2. (Devam)Yanma sonuçlarına ait grafikler



Şekil A.2. (Devam)Yanma sonuçlarına ait grafikler



Şekil A.2. (Devam)Yanma sonuçlarına ait grafikler

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- Kartal Dogan, A., Kalemci, M., Derelioglu, A., **Ozcan, K.** Calibration of Intelligent Resistant Temperature Devices (Smart Sensors). *International Metrology Conference CAFMET 2010*, Cairo (18-23/04/2010) : 3 p.
- Ozcan, K.**, Arifovic, N., Derelioglu, A. Calibration of Infrared Ear Thermometers., *International Metrology Conference CAFMET 2010*, Cairo (18-23/04/2010) : 3 p.
- Ozcan, K.**, Boztepe, A., Gulsoy Serif, K.Z., Liv, L., Tarhan, T., Engin, T.E., Isleyen, A., Tunc, M., Dispinar Gezer, T., Akkus Ozen, S., Aktas, G., Koni, G., Kaya, H. "Kalorimetreler İçin Sertifikalı Referans Malzeme Üretimi", Gebze : UME Gaz Laboratuvarı, 2020
- Ozcan, K.**, Canel, T., Tarcan, E. (2022). Improvement of Reference Gas Calorimeter to Measure the Gross Calorific Value of the Reference Methane Gas Having High Purity (99.995 %) and Calculation of Uncertainty. *Accreditation and Quality Assurance*, -:DOI:10.1007/s00769-021-01486-4 , 1-7
- Özcan K.**, Doğan A.K. Kızılötesi Kulaktan Sıcaklık Ölçen Termometrelerin Kalibrasyonu(Infrared Ear Thermometers Calibration of Temperature Measuring) *VII.Ulusal Ölçüm Bilim Kongresi*, İzmir. Kongre CD ve Kataloğu 2008
- Sadli, M., Pehlivan, O., Bourson, F., Diril, A., **Ozcan, K.** (2009). Collaboration Between UME and LNE-INM on Co-C Eutectic Fixed-Point Construction and Characterization", *International Journal of Thermophysics*, 30(1), 36–46
- Shehab, M., Stratulat C., **Ozcan, K.**, Boztepe A, Isleyen, A., Zondervan E., Moshmammer, K. (2022). A Comprehensive Analysis of the Risks Associated with the Determination of Biofuels' Calorific Value by Bomb Calorimetry. *Energies*, 15(8), 2771-2790;
- Uğur S., **Özcan K.** , Uytun A., UME Yapımı Suyun Üçlü Noktası Banyosu(UME Made Bath Water Triple Point), *VI.Ulusal Ölçüm Bilim Kongresi*, Eskişehir. Kongre CD ve Kataloğu 2005
- Uytun, A., Bonnier, G., Kartal Dogan, A., **Ozcan, K.** "Recent Developments in UME-made Triple Point of Water Cells", *International Metrology Conference CAFMET 2008*, Tunus (22-24/04/2008) : 4 p.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Mühendisliği bölümünden mezun oldu. Aynı yıl Yıldız Teknik Üniversitesinde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Kocaeli Üniversitesinin kuruluşunda yer aldı. 1994 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde görevine devam etti. 1996 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünden Yüksek Fizikçi ünvanı ile mezun oldu. 1996 – 2000 yılları arasında kendi kurduğu şirketlerde çalıştı. 2002 Yılında TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsünde göreve başladı. Sırasıyla, Sıcaklık Grubu laboratuvarı, Kalite Birimi ve Optik laboratuvarında görev yaptı. 2017 yılından itibaren Gaz metrolojisi Laboratuvarında görevini sürdürmektedir. Referans Katı, sıvı ve gaz kalorimetre ile maddelerin ısı değerlerini ölçen sistemleri geliştirme üzerine çalışmalarını sürdürmektedir.

