

AZOT OKSİTLERİNİN
İKİ VE ÜÇ FAZLI SİSTEMLERDE
FİZİKSEL VE KİMYASAL YOLLA GİDERİLMESİ VE
GİDERME YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

SÜLEYMAN KAYTAKOĞLU

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

1991

SÜLEYMAN KAYTAKOĞLU' nun DOKTORA tezi olarak hazırladığı "AZOT OKSİTLERİNİN İKİ VE ÜÇ FAZLI SİSTEMLERDE FİZİKSEL VE KİMYASAL YOLLA GİDERİLMESİ VE GİDERME YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

...15.../03.../1991

Üye:

Prof. Dr. W. L. Seissweiler

Üye:

Doç. Dr. Hüseyin Öğür

Üye:

Doç. Dr. Serap Kaya

Üye:

Doç. Dr. Mustafa Kaya

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun3/NİSAN/1991 gün
ve 272/19 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem Kaya
Enstitü Müdürü

ÖZET

Hava kirliliğinin kontrolü ve korunması açısından olduğu kadar nitrik asit, gübre ve benzeri yan ürünlerin üretimi açısından da özel önem taşıyan NO_x giderme proseslerinin kuramsal, teknik ve deneysel yönlerden araştırıldığı bu çalışmada, hava kirletici SO_x ve NO_x gazlarının birlikte giderilebileceği koşullar özellikle gözönünde bulundurulmuştur.

NO_x gazlarının kimyasal tepkimeli kütle aktarım prensipleri uyarınca absorplandığı ıslak sistemlerde gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli deneylerde kullanılan giderme süreçlerinin verimleri ve verimi etkileyen faktörler irdelenmiş; kabarcıklı kolon ve çift-karıştırmalı tip yarı kesikli akım reaktörlerinden alınan veriler faz hacimleri, fazların bağlı akış ve bireysel karıştırma hızları, fazlararası temas yüzey alanı, faz bileşimleri ve bileşenlerin bu fazlardaki derişimleri dikkate alınarak karşılaştırılmış; sıcaklık ve basınç açısından ılıman koşullarda yürütülen işlemlerde karışma etkinliği ve karıştırma süreleri izleyici tekniği uygulanarak belirlenmiş; konu ile ilgili kinetik ve termodinamik veriler de ayrıca tespit edilmiştir.

Bu araştırmanın bulguları, literatür verileriyle karşılaştırılarak yorumlanmış; çalışmadan elde edilen bulgularla literatür arasında olduğu kadar literatürün kendi içinde de önemli çelişki, farklılık ve hatta beklenmedik veri eksikliği olduğu gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler

Azot oksitleri
Kimyasal tepkimeli gaz absorpsiyonu
Çift karıştırmalı reaktörler
Kabarcıklı kolonlar
Absorpsiyon
Kütle transferi
İzleyici teknikleri

SUMMARY

In this study removal processes for NO_x , which has a special importance for the control and prevention of air pollution as well as for the production of by-products such as nitric acid, fertilizers etc., investigated from the theoretical, technical and experimental points of view, conditions providing simultaneous removal of the polluting SO_x and NO_x gases have especially been taken into account.

The efficiencies, along with the factors affecting it, of the laboratory-scale wet systems for absorbing the NO_x gases according to the principle of gas-absorption-with-chemical-reaction, have been interpreted; the data collected from the bubble column-and double-mixed-type semi-batch flow reactors have been compared, by taking the phase volumes, relative flow-and individual mixing-rates, interfacial surface area, phase compositions and the concentrations of the component of these phases, into consideration; effectiveness of the mixing and the mixing-times during the experiments, conducted under mild conditions in terms of the temperature and the pressure and determined by the tracer technique, in addition to the relevant data for the kinetics and the thermodynamics, have also been determined.

Finally, existence of important discrepancies and differences between some data of this work and the literature as well as within the literature itself, in addition to some unexpectedly nonexisting data in the literature, have been observed.

Keywords

Nitrogen oxides

Gas absorption with chemical reaction

Double-mixed reactors

Bubble columns

Absorption

Mass transfer

Tracer techniques

Teşekkür

Doktora çalışmalarım sırasında büyük ilgi, anlayış ve yardımlarını esirgemeyerek beni her zaman destekleyen ve çok değerli önerileriyle yönlendiren danışman hocam Doç. Dr. Serap KARA' ya

Deneysel çalışmalarımın tümünü gerçekleştirdiğim Karlsruhe Teknik Üniversitesi (Federal Almanya) Institut für Chemische Technik bölümünün ve laboratuvarlarının tüm olanaklarını kullanmamı sağlayan, ayrıca önerileriyle beni yönlendiren ve destekleyen Prof. Dr. Werner WEISWEILER' e

Araştırmalarım sırasında başvurduğca, yardımlarını benden esirgemeyen başta, doktorant Dr. rer. nat. Ralf Lorenz SCHMITT' e ve Doç. Dr. Hüseyin OĞUZ' a, ayrıca tüm Institut für Chemische Technik Bölümü yöneticisi Prof. Dr. Erich FITZER, Prof. Dr. Gerhard EMIG, doktorant ve elemanlarına,

Ayrıca doktora çalışmamın gerçekleşmesine sebep olan Internationales Seminar für Forschung und Lehre in Chemieingenieurwesen Technischer und Physikalischer Chemie an der Universitaet Karlsruhe (TH), BRD, yöneticilerine (Prof. Dr. K. GRIESBAUM, Prof. Dr. H. MARTIN, Dipl.- Chem. K. VITTINGHOFF),

Çalışmalarım sırasında maddi olarak beni destekleyen Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD), Bonn; Bundesministerium für Wirtschaftliche Zusammenarbeit (BMZ), Bonn ve Ministerium für Wissenschaft und Kunst Baden-Württemberg (MWK), Stuttgart, BRD, kurumlarına,

Şekillerin çiziminde emeği geçen teknik ressam Ahmet Gün' e ve tüm Kimya Müh. Bölümündeki çalışma arkadaşlarıma

en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	III
SUMMARY.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XVI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XVIII
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Amaç.....	6
2. GENEL BİLGİ.....	8
2.1. Azot Oksit Gazları.....	8
2.1.1. Azot oksit gazlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri	8
2.1.2. Azot oksit gazlarının insan ve çevre sağlığına etkileri.....	12
2.1.3. Azot oksit gazlarının oluşum kaynakları.....	13
2.1.4. Azot oksit gazlarının atmosferdeki etkilişimi.....	17
2.2. Azot Oksit Gazlarının Oluşumunun Kontrolü ve Giderilme Teknolojileri... ..	18
2.2.1. Azot oksit gazlarının oluşumunun kontrolü.....	19
2.2.2. Azot oksit gazlarının giderilme teknolojileri.....	21
2.2.2.1. <u>Kuru yöntemler</u>	21
2.2.2.2. <u>Islak yöntemler</u>	26
2.3. Gaz-Sıvı Kütle Aktarımının Temelleri.....	30
2.3.1. Film modeli.....	31
2.3.2. Yüzey yenileme modelleri.....	32
2.4. R(t) ve R Fonksiyonlarının Uygulanması.....	33
2.4.1. Fiziksel gaz absorpsiyonu.....	33
2.4.2. Kimyasal tepkimeli gaz absorpsiyonu.....	34

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
2.5. Gaz-Sıvı Tepkime Rejimleri.....	41
2.5.1. Çok yavaş tepkime bölgesi.....	41
2.5.2. Yığında yavaş tepkime bölgesi.....	42
2.5.3. Orta hızlı tepkime bölgesi.....	42
2.5.4. Filmde hızlı tepkime bölgesi.....	43
2.5.4.1. <u>m. dereceden tepkime bölgesi</u>	43
2.5.4.2. <u>Genel hızlı tepkime bölgesi</u>	44
2.5.5. Ani tepkime bölgesi.....	45
2.5.6. Çözünürlük verilerinden kinetik rejim için ip uçları.....	45
2.5.7. Deneysel yolla kinetik rejimin belirlenmesi.....	46
2.6. Gazların Süspansiyonlarla Absorbsiyonunda Katı Fazın Sıvı Faz İçerisinde Çok Az Çözündüğü Durum.....	47
2.6.1. Katı fazın sıvı faz filmi içerisindeki çözünürlüğünün ihmal edilebildiği durum.....	48
2.6.2. Katı fazın sıvı faz filmi içerisindeki çözünürlüğünün önemli olduğu durum	51
2.7. Kütle Aktarımına Özgü Parametreler.....	56
2.7.1. Gazların sıvılardaki difüzyon katsayısı.....	57
2.7.2. Gazların sulu elektrolit çözeltilerindeki difüzyon katsayısı.....	57
2.7.3. Gazların ikili gaz karışımlarındaki difüzyon katsayısı.....	58
2.7.4. Gazların sıvılarda çözünürlüğü.....	59
2.7.5. Henry sabiti ve sıcaklıkla değişimi.....	59
2.8. Gaz-Sıvı Absorpsiyonunda ve Tepkime Kinetiğinin Belirlenmesinde Kullanılan Model Çift Karıştırmalı Akım Reaktörleri.....	60
2.9. NO _x ' in Sıvı Çözeltiler ve Katı-Sıvı Süspansiyonları İle Absorbsiyonu Konusunda Yapılan Önceki Çalışmalar.....	63
2.9.1. Absorpsiyon ortamlarının önemini vurgulayan çalışmalar.....	63
2.9.2. Çift karıştırmalı akım reaktöründe yapılan çalışmalar.....	66
2.10. İzleyici (tracer) Analizleri.....	70
2.10.1. Reaktörde kalma süresi dağılımı.....	70

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
2.10.2. Kullanılan deneysel yöntemler.....	71
2.10.2.1. <u>F eğrisi</u>	71
2.10.2.2. <u>C eğrisi</u>	72
2.10.3. E, C ve F fonksiyonları arasındaki ilişkiler.....	72
2.10.4. Boyutsuz zaman birimleri.....	73
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	76
3.1. Kullanılan Düzenegin Tanıtımı.....	76
3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Maddelerin Özellikleri.....	78
3.2.1. Gazlar.....	78
3.2.2. Sıvı faz olarak su ve çözeltiler.....	80
3.2.2.1. <u>Sıvı faz olarak su</u>	80
3.2.2.2. <u>Çözeltiler</u>	80
3.2.3. Katı ve süspansiyonlar.....	81
3.2.3.1. <u>Katı maddeler</u>	81
3.2.3.2. <u>Süspansiyonlar</u>	81
3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Analitik Yöntemler.....	82
3.3.1. Gaz fazı analiz yöntemleri.....	83
3.3.1.1. <u>Azot oksit gazları: NO, NO₂, N₂O</u>	83
3.3.1.2. <u>Kükürt dioksit gazı: SO₂</u>	83
3.3.2. Sıvı fazı analiz yöntemi.....	84
3.3.2.1. <u>Kalibrasyon doğrularının hazırlanması</u>	84
3.3.2.2. <u>Sıvı numunedeki NO₃ iyonu miktarının tesbiti</u>	85
3.4. NO _x Absorpsiyonunda, Absorpsiyon Ortamlarının ve Parametrelerin Belirlenmesine Yönelik Drechsel Kabında Yapılan Ön Çalışmalar.....	85
3.4.1. Absorpsiyon ortamlarının belirlenmesi.....	85
3.4.2. Absorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi.....	87
3.5. Çift Karıştırmalı Akım Reaktörü İle Yapılan Çalışmalar.....	87
3.5.1. Model gazın bileşiminin belirlenmesi.....	87
3.5.2. Gaz ve sıvı tarafı karıştırma hızlarının belirlenmesi.....	88

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
3.5.3. Reaktör performansının izleyici deneyleri ile belirlenmesi.....	89
3.5.3.1. <u>Sıvı fazda akım çalışmaları</u>	89
3.5.3.2. <u>Gaz fazda akım çalışmaları</u>	90
3.5.4. Deneysel verilerin değerlendirilme yöntemi.....	91
3.5.5. Kütle aktarım katsayılarının belirlenmesi.....	93
3.5.5.1. <u>Gaz tarafı kütle aktarım katsayısı k_G' nin belirlenmesi</u> ...	93
3.5.5.2. <u>Sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı k_L' nin belirlenmesi</u> ...	94
3.6. Çift Karıştırmalı Akım Reaktöründe Su, Çözelti ve Katı-Sıvı Süspansiyonları İle NO_x Absorpsiyonu Çalışmaları.....	95
3.6.1. Model gaz hazırlanmasında kullanılan taşıyıcı gazların NO_x absorpsiyonundaki önemi.....	95
3.6.2. NO_x ' in su ile absorpsiyonu.....	96
3.6.2.1. <u>NO_2' in su ile absorpsiyonu</u>	99
3.6.2.2. <u>N_2O_4' in su ile absorpsiyonu</u>	99
3.6.2.3. <u>N_2O_3' in su ile absorpsiyonu</u>	100
3.6.3. NO_x ' in su- $Ca(OH)_2$ süspansiyonları ile absorpsiyonu.....	100
3.6.4. NO_x ' in $KMnO_4$ çözeltileri ile absorpsiyonu.....	101
3.6.5. NO_x ' in $KMnO_4$ -su- $Ca(OH)_2$ süspansiyonları ile absorpsiyonu....	101
3.6.5.1. <u>Gaz-sıvı temasında arayüzeyin etkisi</u>	102
3.6.5.2. <u>Termodinamik özelliklerden ΔS° ve ΔH°' nin belirlenmesi</u>	102
4. DENEYSEL BULGULAR.....	104
4.1. NO_x Absorpsiyonunda, Absorpsiyon Ortamlarının ve Parametrelerinin Belirlenmesine Yönelik Olarak Drechsel Kabında Ön Çalışma Sonuçları.....	104
4.1.1. Absorpsiyon ortamlarının belirlenmesi.....	104
4.1.2. Absorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi.....	112
4.2. Çift Karıştırmalı Akım Reaktörü İle Yapılan Çalışmaların Sonuçları.....	115
4.2.1. Model gazın bileşiminin belirlenmesi.....	115
4.2.2. Gaz ve sıvı tarafı karıştırma hızlarının belirlenmesi.....	116
4.2.3. Reaktör performansının izleyici deneyleri ile belirlenmesi.....	118
4.2.3.1. <u>Sıvı fazda izleyici çalışmaları</u>	118

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
4.2.4. Kütle aktarım katsayılarının belirlenmesi.....	123
4.2.4.1. <u>Gaz tarafı kütle aktarım katsayısı k_G'nin belirlenmesi..</u>	123
4.2.4.2. <u>Sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı k_L'nin belirlenmesi...</u>	126
4.3. NO_x 'in Çift Karıştırmalı Akım Reaktöründe Absorpsiyonu İle İlgili Çalışma Sonuçları.....	128
4.3.1. Model gaz için kullanılan taşıyıcı gazların, NO_x absorpsiyonundaki önemi.....	129
4.3.2. NO_x 'in su ile absorpsiyonu.....	130
4.3.2.1. <u>NO_2'in su ile absorpsiyonu.....</u>	131
4.3.2.2. <u>N_2O_4'in su ile absorpsiyonu.....</u>	134
4.3.2.3. <u>N_2O_3'in su ile absorpsiyonu.....</u>	136
4.3.3. NO_x 'in su- $Ca(OH)_2$ süspansiyonları ile absorpsiyonu.....	138
4.3.3.1. <u>Gaz fazına dayanan analizlerin sıvı faz analizleri ile kontrolü.....</u>	146
4.3.4. NO_x 'in sulu $KMnO_4$ çözeltileri ile absorpsiyonu.....	148
4.3.5. NO_x 'in $KMnO_4$ -su- $Ca(OH)_2$ süspansiyonları ile absorpsiyonu.	149
4.3.5.1. <u>Gaz-sıvı temasında arayüzeyin etkisi.....</u>	155
4.3.5.2. <u>Yaklaşık ΔS° ve ΔH°'nin belirlenmesi.....</u>	156
5. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	158
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	160
EK AÇIKLAMALAR.....	171
A Az çözünen ince parçacıkların süspansiyonları ile gaz absorpsiyonuna sayısal bir örnek.....	171
B Deney düzeneği, reaktör ve ölçüm sistemi.....	174
C $Ca(OH)_2$ 'in elektron mikroskobu ile alınmış resimleri.....	175
D Süspansiyon viskoziteleri.....	177
E Ölü bölge hesabı.....	179
F By-pass hesabı.....	180
G Denge sabitinin bulunuşu.....	181
H Çözünürlük üzerine iyon etkisi.....	182
I Kabarcıklı kolonda ve çift karıştırmalı akım reaktöründe çalışma parametreleri ve ortamları.....	187
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Hava kirleticilerinin oluşumu ve etkileri.....	3
1.2. Federal Almanya' da bazı kirletici emisyonlarının yıllara göre dağılımı.....	4
1.3. Federal Almanya' da NO _x emisyonlarının yıllara bağlı değişimi	5
2.1. Eşitlik 2.3. için denge sabitinin sıcaklıkla değişimi.....	9
2.2. NO _x ' in atmosferdeki muhtemel kimyasal dönüşümleri.....	17
2.3. NO _x emisyonunu düşürücü mevcut teknikler.....	18
2.4. Yakma düzenlerinde modifikasyonla NO _x emisyon kontrolü.....	20
2.5. Petrol ve gaz yakıcılarında, hava/yakıt oranı ile NO _x ilişkisi.....	20
2.6. Çok kademeli yanmanın olduğu, düşük-NO _x yakıcıları.....	21
2.7. NO _x ' in Pt, V ₂ O ₅ , TiO ₂ esaslı katalizörler ve NH ₃ ile seçimli katalitik indirgenmesi.....	22
2.8. Buhar üreten tesislerde NO _x giderimi.....	23
2.9. Elektronla ışımaya ve ürün oluşumu.....	26
2.10. Atık gazlardan NO _x giderimi için mümkün olan alternatifler.....	29
2.11. Sıvı tarafı için kütle aktarım modelleri.....	31
2.12. A(g)+zB(s)→Ürünler(s), kimyasal absorpsiyon sistemi için çeşitli kinetik rejimlerde Film modeline göre arayüzeydeki derişim profilleri.....	37
2.13. İkinci mertebe tepkime için artma faktörü grafiği.....	38
2.14. Kinetik rejimin bulunmasına yarayan şema.....	38
2.15. 2. mertebe tepkime için artma faktörü grafiği ($\sqrt{M} > 3$).....	44
2.16. Gaz-sıvı-katı sistemlerinde katı fazın sıvı filmi içindeki çözünmesinin önemsiz olduğu durum için film teorisine dayalı derişim profilleri.....	49
2.17. Ani bir tepkimedede, katının sıvı filmi içerisindeki çözünmesinin önemli olduğu durum için derişim profilleri.....	51
2.18. A ve B nin, λ , λ' ve λ'' üç değişik model için tepkime düzlemi olmak üzere, derişim profilleri.....	55
2.19. Reaktörlerde ideal olmayan olası akım türleri.....	71
2.20. Reaktör içinden geçen akışkan akımına ait E veya r.t.d., F ve C eğrileri.....	72
2.21. İdeal tam karıştırılmalı bir reaktörde F(t), E(t), F(θ), E(θ) eğrileri..	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Bu çalışmada kullanılan reaktörler.....	77
3.2. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe su, çözelti ve katı -sıvı süspansiyonları ile yapılan çalışmalarda kullanılan deney düzeneği.....	79
3.3. Sulu KCl çözeltileri için (derişik bölge) kalibrasyon doğrusu	90
3.4. NO _x ' in su ile kimyasal absorpsiyonu sırasında oluşması muhtemel tepkimeler	98
4.1. NO _x ' in Drechsel kabında, H ₂ O ₂ çözeltileri ile absorpsiyonu.....	104
4.2. NO _x ' in Drechsel kabında, KMnO ₄ çözeltileri ile absorpsiyonu.....	106
4.3. NO _x ' in Drechsel kabında, NaOH çözeltileri ile absorpsiyonu.....	107
4.4. NO _x ' in Drechsel kabında, 0.5 M Na ₂ CO ₃ çözeltisi, 0.1 M NaOH taşıyıcı sıvıdaki 0.5 M Na ₂ CO ₃ , 0.1 KMnO ₄ , 0.1 M KMnO ₄ + 0.1 M Na ₂ CO ₃ çözeltileri ile absorpsiyonu.....	108
4.5. NO _x ' in Drechsel kabında, üç ayrı tampon çözelti (pH=11, pH=12 ve pH=13) ve % 10 n-Dekan+% 90 Tri-n-butilfosfat taşıyıcı sıvıdaki 1 M CuCl ₂ çözeltisi ile absorpsiyonu.....	109
4.6. NO _x ' in Drechsel kabında, 0.1 M NaOH taşıyıcı sıvıdaki süspansiyonlarla absorpsiyonu.....	110
4.7. NO _x ' in Drechsel kabında, su-Ca(OH) ₂ süspansiyonları ile absorpsiyonu.....	111
4.8. NO _x ' in Drechsel kabında, 0.1 M KMnO ₄ /% 5 Ca(OH) ₂ ve 15 cm ³ H ₂ O ₂ (% 30)+135 cm ³ % 5 Ca(OH) ₂ süspansiyonlarında absorpsiyonu.....	112
4.9. NO _x ' in Drechsel kabında, ağırlıkça % 5 Ca(OH) ₂ sulu süspansiyonları ile 1000, 2100, 4600, 6000, 8000 ppm NO _x derişimlerinde absorpsiyonu.....	113
4.10. NO _x ' in Drechsel kabında, su içerisinde ağırlıkça % 5 Ca(OH) ₂ süspansiyonları ile 0, 25, 45, 65, 85 °C sıcaklıklarda absorpsiyonu.....	114
4.11. NO _x ' in Drechsel kabında, ağırlıkça % 5 Ca(OH) ₂ süspansiyonları ile 1.5, 2.5, 3.5, 4.5 Nl/dak. gaz akış hızında absorpsiyonu.....	115
4.12. Laboratuvarda hazırlanan model NO _x gazının, NO ve NO ₂ cinsinden bileşimi.....	116
4.13. Laboratuvarda, hazırlanan model NO _x gazın, NO ₂ ve N ₂ O ₄ cinsinden bileşimi.....	117
4.14. Gaz ve sıvı tarafı karıştırma hızlarının seçimi.....	117
4.15. Sulu KCl çözeltileri (seyretilik bölge) için kalibrasyon doğrusu....	119

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.16. Çift karıştırılmalı akım reaktöründe, sıvı fazı izleyici çalışmalarındaki Q eğrisi.....	120
4.17. Çift karıştırılmalı akım reaktöründe, sıvı fazı izleyici çalışmalarında t E(t) eğrisi.....	120
4.18. Çift karıştırılmalı akım reaktöründe, sıvı fazı izleyici deneylerindeki, F eğrisi.....	121
4.19. Çift karıştırılmalı akım reaktöründe, sıvı fazı izleyici deneyinde, C/C ₀ -t̄ eğrisi.....	121
4.20. Çift karıştırılmalı akım reaktöründe, sıvı fazı izleyici deneyinde, ln C/C ₀ -t̄ eğrisi.....	122
4.21. Çift karıştırılmalı akım reaktöründe, sıvı fazı izleyici çalışmaları ile karışma zamanı tesbiti	122
4.22. SO ₂ ' in çift karıştırılmalı akım reaktöründe, NaOH çözeltileri ile absorpsiyonu:.....	124
4.23. SO ₂ ' in 0.5 ve 1 M NaOH çözeltileri ile absorpsiyonunda, k _G ·SO ₂ -P _{O,SO₂} ilişkisi.....	125
4.24. Gaz tarafı kütle aktarım katsayısının (k _G), gaz akış hızı (V _G) ile değişimi.....	125
4.25. Gaz tarafı kütle aktarım katsayısının (k _G), gaz tarafı karıştırma hızı (n _G) ile değişimi.....	126
4.26. Sıvı tarafı kütle aktarım katsayısının (k _L), absorplayıcı ortam derişimlerinin parametre olarak alındığı çalışmalarda, sıvı tarafı karıştırma hızı (n _L) ile değişimi.....	127
4.27. Sıvı tarafı kütle aktarım katsayısının (k _L), gaz tarafı karıştırma hızının (n _G) parametre olarak alındığı çalışmalarda sıvı tarafı karıştırma hızı (n _L) ile değişimi.....	128
4.28. Çift karıştırılmalı akım reaktöründe, NO+hava ve NO+N ₂ gaz karışımlarının deiyonize su ve ağırlıkça % 5 Ca(OH) ₂ sulu süspansiyonları ile absorpsiyonu.....	130
4.29. Çift karıştırılmalı akım reaktöründe, NO ₂ ' in su ile absorpsiyonu.....	133
4.30. Çift karıştırılmalı akım reaktöründe, N ₂ O ₄ ' in su ile absorpsiyonu.....	136
4.31. Çift karıştırılmalı akım reaktöründe, N ₂ O ₃ ' in su ile absorpsiyonu.....	138
4.32. NO _x ' in çift karıştırılmalı akım reaktöründe, değişen % Ca(OH) ₂ derişimli süspansiyonları ile absorpsiyonu.....	139

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.33. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, su ve ağırlıkça % 5 sulu Ca(OH) ₂ süspansiyonunda absorpsiyonu.....	140
4.34. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, % 5 Ca(OH) ₂ süspansiyonu ile absorpsiyonunda, taşıyıcı gazdaki (hava) su buharının önemi.....	142
4.35. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, ağırlıkça % 5 sulu Ca(OH) ₂ süspansiyonu ile absorpsiyonunda sıcaklığın önemi.....	143
4.36. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, ağırlıkça % 5 sulu Ca(OH) ₂ süspansiyonu ile absorpsiyonunda gaz akış hızının önemi.....	144
4.37. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, değişen ağırlıkça % sulu Ca(OH) ₂ süspansiyonu ile absorpsiyonu.....	145
4.38. Sıvı fazda iyon seçici elektrod ile NO ₃ ⁻ analizinde elde edilen ölçüm sinyallerinin (mV) pH ile değişimi.....	146.
4.39. Sıvı fazda iyon seçici elektrod ile NO ₃ ⁻ analizinde kullanılan kalibrasyon doğrusu.....	146
4.40. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, ağırlıkça % 0, 5, 20 sulu Ca(OH) ₂ süspansiyonları ile absorpsiyonunda sıvı fazda, iyon seçici elektrod ile NO ₃ ⁻ tesbitine dayanan analiz sonuçları.....	147
4.41. Çift karıştırmalı akım reaktöründe, NO _x ' in KMnO ₄ çözeltileri ile absorpsiyonu.....	148
4.42. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, KMnO ₄ /% Ca(OH) ₂ süspansiyonları ile absorpsiyonu.....	150
4.43. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, Ca(OH) ₂ /KMnO ₄ süspansiyonları ile absorpsiyonu.....	151
4.44. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, 0.05, 0.15, 0.25 M KMnO ₄ /% 1 Ca(OH) ₂ süspansiyonları ile absorpsiyonu.....	152
4.45. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, 0.05, 0.15, 0.25 M KMnO ₄ /% 3 Ca(OH) ₂ süspansiyonları ile absorpsiyonu.....	152
4.46. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, 0.05, 0.15, 0.25 M KMnO ₄ /% 5 Ca(OH) ₂ süspansiyonları ile absorpsiyonu.....	153
4.47. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, 0.15 MKMnO ₄ /% 5 Ca(OH) ₂ süspansiyonu ile 15, 25, 35, 45 °C de absorpsiyonu....	155

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
4.48.	NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, 0.15 M KMnO ₄ +%5 Ca(OH) ₂ sistemleri ile değişen gaz-sıvı arayüzeylerinde absorpsiyonu.....	156
4.49.	NO _x -KMnO ₄ -Ca(OH) ₂ tepkimesinde denge sabitinin (K) sıcaklıkla değişimi.....	157
Ek. Açıklamalar D. 1Su-Ca(OH) ₂ süspansiyonları için, bağlı viskozite değerlerine karşı, kesme hızları.....		177

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Türkiye' de yalnız ulaşım ve ısıtmadan kaynaklanan kirleticilerin emisyon değerleri.....	3
2.1. Bileşiminde % 3.3 O ₂ ve % 76 N ₂ bulunan bir baca gazı karışımında, NO ve NO ₂ bileşenlerinin denge derişimlerinin sıcaklıkla değişimi	15
2.2. Azot monoksitin elementlerinden oluşumu yönündeki tepkime için denge sabitinin sıcaklıkla değişimi.....	15
2.3. Değişik sıcaklıklarda % 75 N ₂ ve % 3 O ₂ içeren gaz karışımında NO derişiminin 500 ppm değerine erişmesi için geçen süre ve NO denge derişimleri.....	15
2.4. NO ₂ oluşumu için denge sabitinin sıcaklıkla değişimi	16
2.5. Kimyasal absorpsiyon hızına etki eden faktörler.....	37
2.6. Literatürde rastlanan, model reaktörler ve tipik özellikleri	62
3.1. Deneyleerde kullanılan deiyonizi suyun 25 °C sıcaklıktaki özellikleri	80
3.2. NO _x ' in süspansiyonlarla absorpsiyonunda, katı madde olarak kullanılan Ca(OH) ₂ ' in özellikleri.....	81
3.3. Su buharı eşliğinde NO _x ' in gaz fazındaki tepkimeleri.....	97
4.1. KCl' in sulu seyreltik çözeltilerinin 25 °C sıcaklıkta ölçülmüş iletkenlik değerleri	119
4.2. NO ₂ , N ₂ O ₄ , N ₂ O ₃ ' in kimyasal absorpsiyonda kullanılan kütle aktarım sabitleri	132
4.3. NO _x ' in su ile absorpsiyonundan elde edilen bulgular	133
4.4. NO ₂ ' in sudaki hidrolizi için literatürde karşılaşılan tepkime sabiti değerleri.....	134
4.5. N ₂ O ₄ ' in sudaki absorpsiyonunda literatürde karşılaşılan H(k ₁ D) ^{1/2} değerleri.....	137
4.6. N ₂ O ₃ ' in sudaki absorpsiyonda literatürde karşılaşılan H(k ₁ D) ^{1/2} değerleri.....	138
4.7. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, ağırlıkca % 5 Ca(OH) ₂ içeren sulu süspansiyonlar ile absorpsiyonunda hız sabitinin sıcaklıkla değişimi.....	145
4.8. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründeki absorpsiyonunda, hız sabitinin KMnO ₄ derişimi ile değişimi	149

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.9. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründeki absorpsiyonunda, hız sabitinin 0.15 M KMnO ₄ çözeltisindeki % Ca(OH) ₂ derişimi ile değişimi.....	153
4.10. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründeki absorpsiyonunda, hız sabitinin 0.25 M KMnO ₄ çözeltisindeki % Ca(OH) ₂ derişimi ile değişimi.....	154
4.11. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründeki absorpsiyonunda, hız sabitinin 0.15 M KMnO ₄ +% 5 Ca(OH) ₂ süspansiyonunda sıcaklıkla değişimi.....	155
4.12. NO _x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, 0.15 M KMnO ₄ +% 5 Ca(OH) ₂ süspansiyonları ile absorpsiyonunda tepkime hızının arayüzey açıklığına bağlılığı.....	157
Ek. Açıklamalar D.1.NO _x absorpsiyonunda kullanılan Ca(OH) ₂ ' süspansiyonlarının özellikleri	178
Ek. Açıklamalar D.2.NO _x absorpsiyonunda kullanılan KMnO ₄ /Ca(OH) ₂ süspansiyonlarının özellikleri	178

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklamalar</u>
A	gaz-sıvı (temas) arayüzeyi, cm^2
A_0	çarpışma (sıklık) faktörü
A_m	(S) gaz-sıvı arayüzey alanı, cm^2
[A]	A bileşenin, B fazı içerisindeki herhangi bir noktadaki bölgesel derişimi, mol/cm^3
[A*]	A bileşenin, gaz-sıvı arayüzeyindeki derişimi, mol/cm^3
a	bir grup tuzun tablo halinde bulunabilen madde özelliğidir (Eşitlik 2.153)
a	birim sıvı veya çözelti hacmi başına arayüzey alanı, cm^{-1}
ä	gaz-sıvı arayüzeyi, cm^2/cm^3 (berrak sıvı hacmi)
a_p	katı-sıvı arayüzeyi, cm^2/cm^3 (berrak sıvı hacmi)
[B]	B bileşenin, B fazı içerisindeki herhangi bir noktadaki bölgesel derişimi, mol/cm^3
[B _i]	B bileşenin, gaz-sıvı arayüzeyindeki derişimi, mol/cm^3
[B ₀]	B bileşenin, B fazı yığını içerisindeki derişimi, mol/cm^3
[B _s]	B bileşenin, katı-sıvı arayüzeyindeki derişimi, mol/cm^3
C	derişim, mol/cm^3
C_A	çözünmüş gazın derişimi, mol/cm^3
C_B	sıvı faz tepkiyeninin derişimi, mol/cm^3
C^*	herhangi bir sıvı bileşenin, arayüzey derişimi, mol/cm^3
C_0	herhangi bir sıvı bileşenin, yığın derişimi, mol/cm^3
C_{0, KMnO_4}	KMnO_4 çözeltilisinin yığın derişimi, mol/l
c	iletkenlik ölçücü elektrodun hücre sabiti, cm^{-1}
c	çözeltideki elektrolit derişimi, mol/l (Eşitlik 2.153)
D	kesme hızı (Schergefaelle), s^{-1}
D_A	A bileşeni cinsinden difüzyon katsayısı, cm^2/s
D_B	B bileşeni cinsinden difüzyon katsayısı, cm^2/s
D_{G, SO_2}	SO_2 için gaz fazı difüzyon katsayısı, cm^2/s
$D_{G, i}$	herhangi bir i bileşeni için gaz fazı difüzyon katsayısı, cm^2/s
$D_{L, \text{N}_2\text{O}}$	N_2O için, sıvı fazı difüzyon katsayısı, cm^2/s
$D_{L, i}$	herhangi bir i bileşeni için sıvı fazı difüzyon katsayısı, cm^2/s
D_L	her hangi bir çözünen gazın sıvı faz içerisindeki difüzyon katsayısı, cm^2/s
d_p	katı parçacık çapı, cm

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklamalar</u>
D_s	sıvıda difüzyon katsayısı, cm^2/s
E_A	aktivasyon enerjisi, kJ/mol
E	artma faktörü
E_i	ani tepkime artma faktörü
EF	kaydedicideki kağıdın NO_x kısmi basıncı cinsinden değeri, atm/mm
G	sıvı fazda iletkenlik, μs
ΔG_r°	standart Gibbs serbest enerji değişimi
GRAPHINT	eğrinin altında kalan alan, mm^2
ΔH°	standart entalpi değişimi, kJ/mol
H_A	A bileşeni için çözünürlük katsayısı (Henry sabiti), $mol/cm^3 atm$
K	viskozluk parametresi, $Pa s^n$
k_1	genel 1. mertebeden bir tepkime için hız sabiti, s^{-1}
k_2	genel 2. mertebeden bir tepkime için hız sabiti, $cm^3/mol s$
k_G	gaz tarafı kütle aktarım katsayısı, $mol/cm^2 s atm$
k_{G_A}	A bileşeni cinsinden gaz tarafı kütle aktarım katsayısı, $mol/cm^2 s atm$
k_{G, SO_2}	SO_2 için, gaz tarafı kütle aktarım katsayısı, $mol/cm^2 s atm$
$k_{G, i}$	her hangi bir i bileşeni için gaz tarafı kütle aktarım katsayısı, $mol/cm^2 s atm$
k_L	kimyasal tepkime olmadığı durumda, gerçek sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı, cm/s
k_{L_A}	A bileşeni cinsinden sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı, cm/s
k_{L, SO_2}	SO_2 için, sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı, cm/s
$k_{L, i}$	herhangi bir i bileşeni için sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı, cm/s
$k_{m,n}$	tepkime hız sabiti
$K_p; K$	denge sabiti
k_{SL}	gerçek katı-sıvı kütle aktarım katsayısı, cm/s
M	çözücünün molekül ağırlığı, g/mol
m	tepkimenin çözülmüş gaza göre derecesi
\sqrt{M}	Hatta sayısı (Ha)
n	tepkimenin sıvı fazdaki tepkiyene göre derecesi
n	Newtonien davranış parametresi (Eşitlik 3.1)
\dot{N}	absorpsiyon hızı, mol/s

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklamalar</u>
N_A	A bileşeninin mol sayısı
N_B	B bileşeninin mol sayısı
n_G	gaz fazı karıştırma hızı, devir/dak
n_L	sıvı fazı karıştırma hızı, devir/dak
NO_2^*	$NO_2 = (NO_2 + 2N_2O_4)$
P_A	gaz yığını içerisindeki A bileşeninin kısmi basıncı, atm
$P_{A,i}$	gaz - sıvı arayüzeyindeki A bileşeninin kısmi basıncı, atm
P_{NO_x}	NO_x ' in kısmi basıncı, atm
P_o	herhangi bir gaz bileşenin, yığın kısmi basıncı, atm
P^*	herhangi bir gaz bileşenin, arayüzey kısmi basıncı, atm
PVS	kaydedicideki kağıdın akış hızı, mm/saat
R	gaz sabiti, $cm^3 \text{ atm/g mol K}$ (Eşitlik 2.152., 2.162., 3.4., 3.14., 4.26.)
R	bağlı absorpsiyon hızı, $mol/cm^2 \text{ s}$
R_A	A bileşeni için bağlı absorpsiyon hızı, $mol/cm^2 \text{ s}$
R_B	B bileşeni için bağlı absorpsiyon hızı, $mol/cm^2 \text{ s}$
$R_{(t)}$	t anındaki absorpsiyon hızı, $mol/cm^2 \text{ s}$
$r_{(x,t)}$	yerel tepkime hızı, $mol/cm^3 \text{ s}$
R'_A	A bileşeni için hacimsel absorpsiyon hızı, $mol/cm^3 \text{ s}$
R'_B	B bileşeni için hacimsel absorpsiyon hızı, $mol/cm^3 \text{ s}$
r. t. d.	reaktörde kalış süresi dağılımı
s	Danckwerts modelinin hidrodinamik parametresi, birim zamanda taze sıvı ile yenilenen yüzey alanının kesri
ΔS°	standart entropi değişimi, $J/kmol$
s_{av}	iki çarpışma arasındaki yolun ortalaması
t	zaman, s, saat
T	mutlak sıcaklık, K
U_{NO_x}	NO_x cinsinden absorpsiyon verimi, $\left(\frac{P_{NO_x}^{giren} - P_{NO_x}^{çıkan}}{P_{NO_x}^{giren}} \right)$
V	çözünmüş maddenin, 1 atm basınç ve yoğunlaşma noktasındaki molar hacmi, cm^3/mol
V_{abs}	kullanılan sıvı hacmi, cm^3
\dot{V}_G	gaz akış hızı, NI/dak

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklamalar</u>
V_L	sıvı hacmi, cm^3
\dot{V}_L	sıvı akış hızı, NI/dak
V_{izleyici}	izleyici (tracer) hacmi, cm^3
w	katı yükleme, g/cm^3 (berrak sıvı hacmi)
X	ayrışabilen sıvılar için ayrışma faktörü
x	B fazında, sıvı arayüzeyinden uzaklık, cm
$x_{\text{katı}}$	katının sıvı içerisindeki yüzdesi
x_s	katı yüzdesi
z	1 mol A ile tepkimeye giren B mol sayısı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklamalar</u>
α	sıvı hacmi/film bölgesindeki sıvı hacmi
Γ_{AB}	potansiyel parametresi
δ_{ef}	etkin film kalınlığı, cm
δ_G	film teorisiyle kütle aktarımında, gaz difüzyon filmi kalınlığı, cm
δ_L	film teorisiyle kütle aktarımında, sıvı difüzyon filmi kalınlığı, cm
$\rho_{katı}$	katı yoğunluğu, g/cm ³
$\rho_{sıvı}$	sıvı yoğunluğu, g/cm ³
$\rho_{süsp}$	süspansiyon yoğunluğu, g/cm ³
ρ_P	parçacık yoğunluğu, g/cm ³
θ	temas süresi, s
λ	arayüzeyden ölçülen, tepkime düzlemi yerleşim noktası, cm
μ	viskozite, cp, mPa s
μ_{rel}	bağıl viskozite, m Pa s; $\mu_{rel} = \left(\frac{\mu \text{ süspansiyon}}{\mu \text{ taşıyıcı sıvı}} \right)$
μ_s	sıvı viskozitesi, cp, mPa s
π	Pi sayısı
ϕ_A	A bileşeni cinsinden artma faktörü
ϕ_D	$\sqrt{k_{SL} a_p / D_B}$, cm ⁻¹
ϕ_s	katı çözümünü için artma faktörü
ϕ_{sa}	artma faktörü ϕ_s 'nin asimtotik değeri
τ_L	bir reaktör hacmi sıvının işlenmesi için gerekli zaman
Ω	çarpışma integrali
∇	Laplace operatörü

Üst indisler:

* Arayüzey özellikleri

Alt indisler:

o Yığın özellikleri

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
ISA	İyon kuvvet ayarlayıcısı (2 M (NH ₄) ₂ SO ₄)
PAN	Peroksi asetil nitrat
FGR	Atık gaz geri dolaşımı
TSC	İki kademeli yanma
IFR	Fırın içinde indirgeme
SNCR	Seçimli katalitik olmayan indirgeme
SCR	Seçimli katalitik indirgeme
Eco	Ekonomizer
APH	Hava ön ısıtıcısı
LNB	Düşük NO _x yakıcısı
CuO	Shell prosesi
GGH	Gaz/gaz ısıtıcısı
FGD	Atık gaz kükürt giderimi
H	Isıtıcı
EB	Elektronla ışıma prosesi
Ac	Aktif kömür prosesi
ESP	Elektrostatik çöktürücü

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

Herhangi bir yörede, canlı ve cansız varlıkları olumsuz yönde etkileyen katı, sıvı, gaz ve radyoaktif atıkların birikmesi, koku, gürültü ve titreşimin artması çevre kirlenmesi olarak adlandırılmaktadır. Doğal olaylar veya yapay işlemler sonucu ortaya çıkabilen ve kirliliğe neden olabilecek kaynaklarda, önceden önlem almak veya sonradan giderme yapmak çevre koruması açısından temel ilkeleri oluşturmaktadır.

Gaz şeklindeki kirleticiler ile havada asılı çok küçük katı ve sıvı parçacıkların yarattığı kirlilik hava kirliliği olarak adlandırılabilir. Bu çalışmanın genel kapsamını oluşturan ve atmosferde gaz şeklinde bulunan kirleticiler, çevre sağlığını etkileyen faktörler arasında önemli bir paya sahiptir ve teknik, sosyal ve ekonomik boyutlarıyla oldukça karmaşık bir yapı göstermektedir. Hava azotu ile oksijeninin birleşmesine neden olan şimşekler ve yıldırımlar gibi meteorolojik olaylar (gaz kökenli), volkan faaliyetleri (hem gaz hem de katı parçacık kökenli), biokütlelerin bozunması (gaz kökenli) çevre kirlenmesine yol açabilen doğal olaylardır. Ancak doğal emisyonun miktarı hakkında tahmini değerler dışında kesin veriler yoktur.

Hızlı ve plansız endüstrileşme ve buna bağlı olarak insanların, sanayinin yoğun olduğu büyük şehirlerde yaşama isteği ise yapay çevre kirlenmesini doğuran nedenlerdendir. Endüstri ve yerleşim bölgelerinde hareketli ve durgun kaynaklarda uygulanan yakma tekniği ve kullanılan yakıtın cinsi ve kalitesi çevre kirliliğini etkileyen faktörlere bir örnektir. Endüstriyel işlemlerden özellikle maden, metalurji, kimyasal madde, petrol ve petrokimya, yapay gübre, çimento, seramik, cam, selüloz ve kağıt işletmeleriyle, enerji santralleri ve nükleer madde kullanan işletmeler, çevre sağlığını bozan yapay kaynaklar arasında sayılabilir.

Endüstri devriminden bugüne kadar geçen yaklaşık 150 yılda, artan oranlarda toplumsal faaliyetlerden (anthropogen) atmosfere normalin dışında safsızlıklar ve zararlı gazlar karışmış, böylece özellikle endüstri-yoğun olan bölgeler ve civarında zararlı maddelerin, atmosferin yere yakın kısımlarında arttığı gözlenmiştir. Hassas atmosferik bünyeye olan bu karışımlar, doğal dengede ve tüm canlı yaşamı içeren (ekolojik) sistemde etkilerini göstermiş, toprak altı sularının safsızlığına, çeşitli zararlı maddelerle kirlenmiş nehir, göl ve deniz sularına, atmosferdeki ozon deliğine, toplu olarak insan, hayvan ve ormanların ölümüne neden olmuştur.

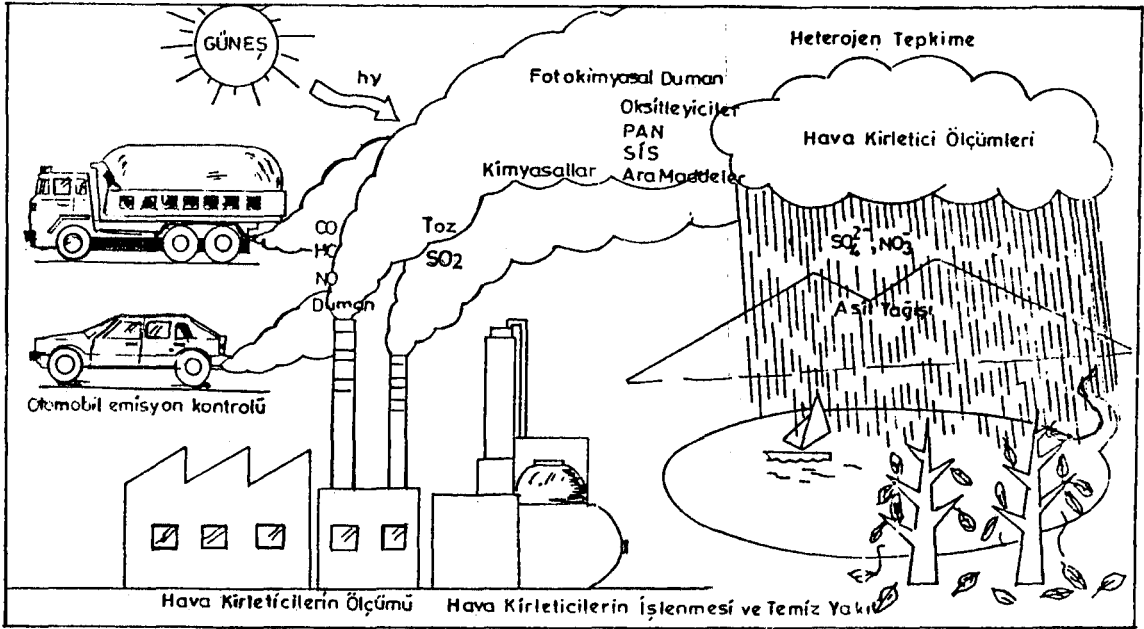
Hava kirliliğine neden olan gaz şeklindeki zararlı maddeler arasında SO_x , NO_x , CO_x , hidrokarbonlar, organik ve inorganik bileşikler ve asit buharları ile halojenli bileşikler sayılabilir ve bunlar milyonlarca ton/yıl hızda atmosfere atılmaktadır. Birincil kirlenmeyi oluşturan bu gazlar, atmosferde bulunan ve oksitleyici özellik gösteren ozon ile fotokimyasal tepkimelere girerek yükseltgenebilirler. Böylece oluşan aramaddeler, atmosferdeki su buharı ile tepkiyerek, sülfürik asit (H_2SO_4), nitrik asit (HNO_3), karbonik asit (H_2CO_3) gibi ürünleri ve asit yağmurlarını oluşturabilirler (Şekil 1.1.). Bu nedenle havayı kirleten bu atık gazların, minimum derişimlerde tutulmasının sağlanması veya bu derişimlere düşürülmesi, özellikle canlı yaşamının sürekliliği açısından önem taşımaktadır.

Hava kirliliğine yol açan kaynaklar çok çeşitli olup, karayolu, baraj ve havaalanları, su ve gaz dağıtım şebekeleri, sanayi ve yerleşim bölgeleri, boru hattı inşaatları gibi geniş kapsamlı yapımlar faaliyetleri sırasında hafriyat işlemleri ve iş makinalarının çıkardığı egzoz gazları ve tozlar, volkanik faaliyetler sırasında oluşan partikül bulutları, gazlar ve orman yangınları, havadaki gaz ve parçacık derişimlerini geçici olarak arttırmaktadır. Öte yandan havaalanları, her türlü motorlu taşıtlar, çok çeşitli sanayi kuruluşları, termik santraller, ısıtma ve yakma sistemleri, yerleşim ve arazi bölgeleriyle ilgili topografik ve jeolojik yapıya, meteorolojik koşullara, yakma tekniği ve yakıt kalitesine ve süreçte kullanılan teknolojik yöntemlere bağlı olarak sürekli hava kirliliği kaynaklarını oluştururlar.

Kara, hava, deniz ve demir yolu ulaşım sistemleri içinde özellikle motorlu kara taşıtlarının egzozlarından kaynaklanan hava kirliliğinin önemli bir çevre sorunu oluşturduğu öteden beri bilinmektedir. Motorlu vasıtaları diğer kaynaklardan ayıran önemli bir neden, egzoz emisyonundaki gazların kirletici nitelikleri yanında, ani ve doğrudan etkili toksik niteliklerinin de bulunmasıdır. Bir insanın minimum günlük ihtiyacı olan $15 m^3$ temiz havayı, tek bir taşıtın 10 dakika içerisinde, solunması sakıncalı hale dönüştürmesi, kentlerde yüzbinlerce taşıtın neden olduğu hava kirliliğinin çevre kirliliğine katkısı hakkında yeterli fikir vermektedir (Döğeroğlu, 1988; Erkan, 1987).

Böylece oluşan bazı zararlı madde emisyonlarının yıllara göre değişimi Çizelge 1.1.' de Türkiye ve Şekil 1.2.' de Federal Almanya için örnek olarak verilmiştir. Federal Almanya' da, ulusal ve uluslararası yasalar ve bu konuda getirilen kısıtlamalar nedeniyle filtreler kullanılmış, yakma sistemleri yenilenmiş ve düzenlenmiş, böylece toz ve CO miktarında büyük düşüşler elde edilebilmiştir. Şekil 1.2.' deki karşılaştırmalı verilerden de görüldüğü gibi son 10 yıl içerisinde SO_2 miktarında % 20 azalma sağlanmıştır. Bu durum, artan oranlarda az kükürtlü fuel oil gibi yakıtların kullanımı ve bunun yanında kömür yakarak elektrik üreten büyük santrallarda atık gazın su- $Ca(OH)_2$

süspansiyonlarıyla yıkandığı tesislerin kurulmasıyla başarılabilmiştir. Bütün bunlara rağmen geçen yıllarda, yine de atmosferde toplam asidik gaz bileşimlerinde ve bazı toz miktarlarında artış gözlenmiştir (Blumhofer, 1984; Westermann, 1988; Schmitt, 1990).



Şekil 1.1. Hava kirlenmelerinin oluşumu ve etkileri (Döğeroğlu, 1988).

Çizelge 1.1. Türkiye' de yalnız ulaşım ve ısıtmadan kaynaklanan kirlenmelerin emisyon değerleri (Döğeroğlu, 1988; Çevre ' 87 Sempozyumu ve Çevre Teknolojisi Fuarı, 1987)

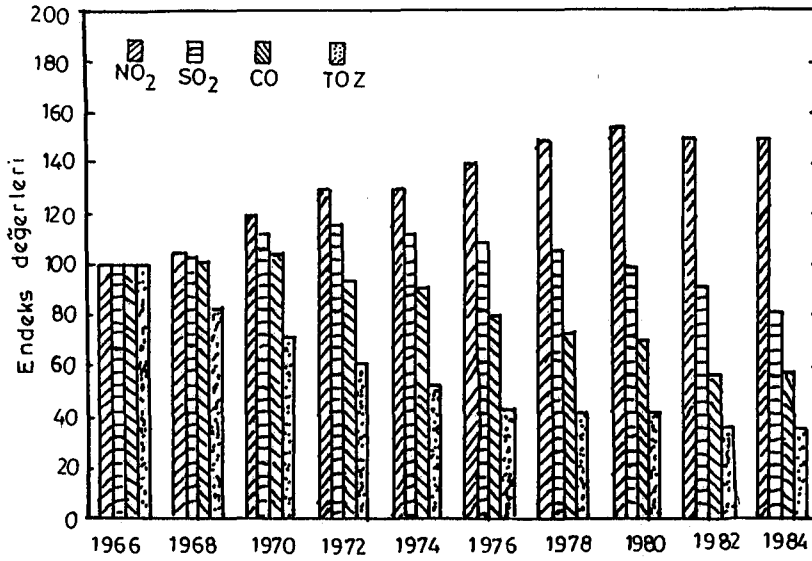
Kaynak türü	Yıl	Kirlenici emisyonu (10 ³ Ton / yıl)					
		NO _x	SO ₂	CO	Parçacık	Hidrokarbon	Toplam ^a
Ulaşım (egzoz gazı)	1969*	4.90	0.20	56.00	0.23	9.70	71.03
	1990 ⁺	25.29	0.87	311.65	1.16	54.00	392.97
Isıtma	1969	1.48	18.43	9.01	7.47	1.89	38.28
	1990	3.65	56.50	27.70	20.10	5.70	113.65

*Bu tarihte başkent Ankara' da 45000 adet motorlu taşıt bulunmaktadır.

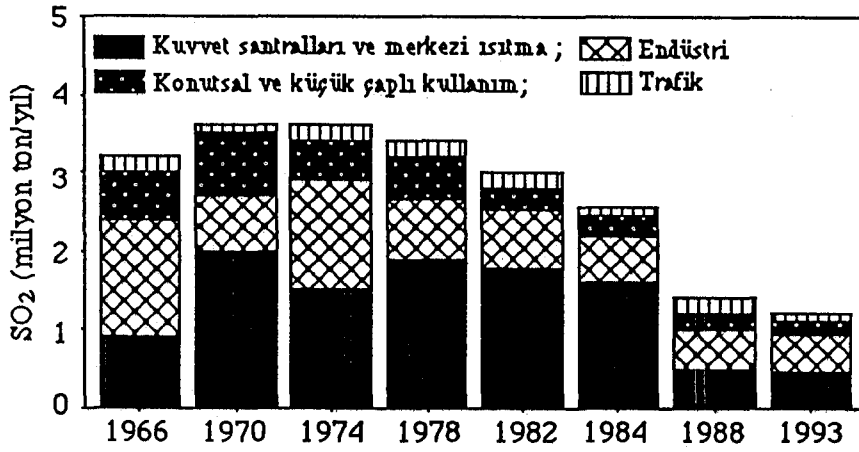
⁺1969 yılındaki taşıt sayısının beş katı olarak varsayılarak saptanan değerlerdir.

^aTablodan da anlaşılacağı üzere ulaşım ve ısıtmadan kaynaklanan toplam emisyonda ulaşımın payı 1969 yılında % 65, 1990 yılında ise % 77' dir.

Şekil 1.3.' de Federal Almanya' daki temel NO_x kaynakları görülmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi motorlu taşıtların artması, egzoz gazlarından yayılan NO_x' in 1966 dan 1984' e kadar yaklaşık % 90 oranında artarak 0.9 milyon ton/yıl' dan 1.7 milyon ton/yıl değerine ulaşmasına neden olmuştur. Ayrıca kuvvet santralleri ve merkezi ısıtma



a)

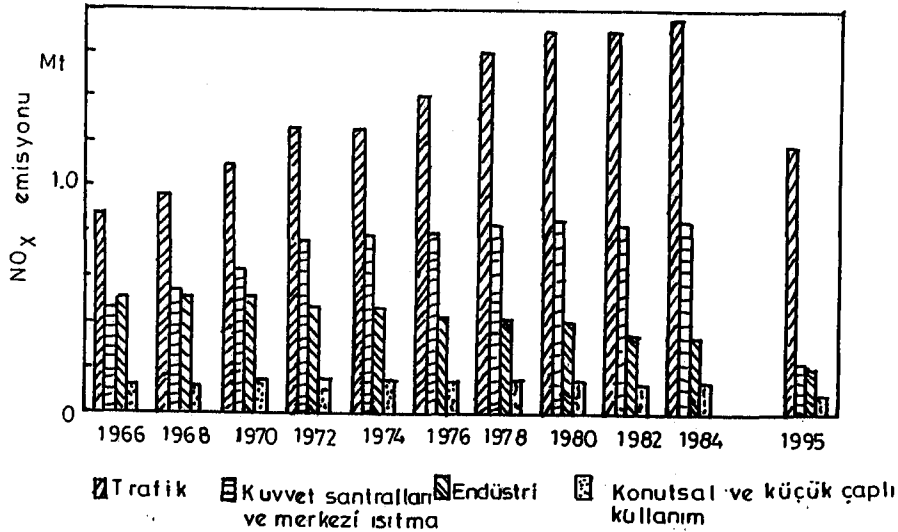


b)

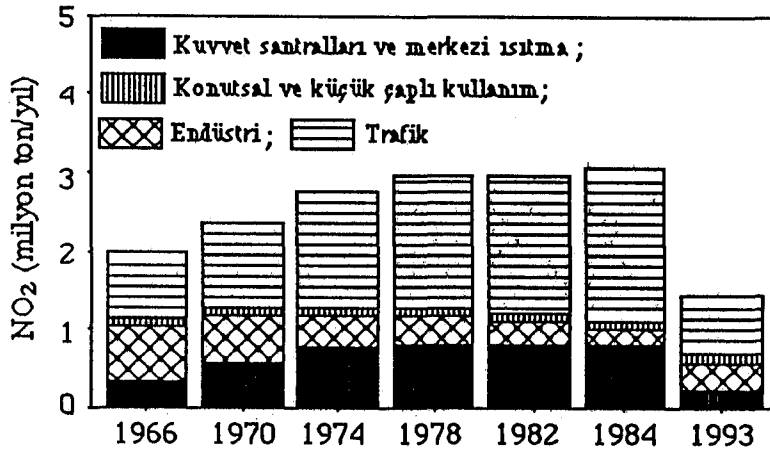
Şekil 1.2. Federal Almanya' da bazı kirletici emisyonlarının yıllara bağlı değişimi;
a) NO₂, SO₂, CO ve toz bileşenleri için (Westermann, 1988);
b) yalnız SO₂ için (Schmitt, 1990)

tesislerinde, erimiş yataкта yakma gibi yeni teknolojilerin kullanımıyla, aynı zaman aralığında NO_x miktarı % 80-% 90 artarak 0.47 milyon ton/yıl' dan 0.87 milyon ton/yıl değerine ulaşmış ve küçük tesislerden kaynaklanan NO_x miktarı da değişmiştir. Son yıllarda atmosferde özellikle NO_x gibi safsızlıkların azaltılması yönünde büyük çabalar sarfedilmektedir. Kuvvet santrallerinden kaynaklanan atık gaz sınır değerleri için yasalar oldukça düşük değerleri önermektedir. Bu santrallerden kaynaklanan atık gazlardaki NO_x' in giderimi mümkün olup, daha iyi metodların arayışı da devam etmektedir. Soy metallerle çalışan endüstrilerden kaynaklanan gazlardaki yüksek kirlilik problem olmaya

devam ederken NO_x ' in yanında H-halojenler gibi asidik gazların karışımından dolayı oluşan kirlilik de özel önem göstermektedir (Blumhofer, 1984; Westermann, 1988; Schmitt, 1990).



a)



b)

Şekil 1.3. Federal Almanya' da NO_x emisyonlarının yıllara bağlı değişimi;

a) Katkı parametrelerinin yatay ayırımı (Westermann, 1988);

b) Katkı parametrelerinin dikey ayırımı (Schmitt, 1990).

Meteorolojik ve topografik koşullar, yukarıda bahsedilen herhangi bir yolla oluşan kirlenici gazların hava akımı ile bir noktadan diğerine kolayca taşınmasını sağlayabilmektedir. Kirlenici özellik taşıyan gazlar ve bazı katı maddeler bu yolla bazı bölgelerde seyrelirken, bir yandan da kütleli hava hareketleri ile başka ülkelere ve hatta kıtalara taşınabilmektedir. Böylece ülkeler arası bir sınır tanımayan ve hava

kirliliğine katkıda bulunan maddelerin derişimlerinin çevre sağlığı açısından zararsız sınırlar içinde tutulabilmesi ise uluslararası işbirliğini zorunlu kılmaktadır. Yanma kaynaklı atık gazların temizlenmesi işlemlerinde en önemli problemlerden birisi NO_x ' in ayrılmasıdır. Halen kullanılan çok çeşitli NO_x giderme metodları yanında yeni metodlar da önerilmektedir. Bu arada tüm bu mevcut giderme sistemlerinin ve yeni önerilenlerin uygun giderme sağlayıp sağlamadığı, endüstri tipine uygun olup olmadığı ve mevcut tesislerdeki çalışma koşullarını etkileyip etkilemediği de düşünölmelidir.

Kuru NO_x giderme tekniklerinin uluslararası öncölüğünü yapan seçimli katalitik indirgeme yöntemi (SCR) teknolojisinin verimi, NO_x yanında SO_2 , CO, H-halojenler ve hidrokarbonlar gibi çok çeşitli diğer gazların ve tozun bulunması nedeniyle hayli düşmektedir. Bu nedenle eşanlı giderimli bir yaş sistemin geliştirilmesi gerekli görünmektedir. Kuvvet santrallerinden atılan gaz karışımlarında bulunan SO_2 ve NO_x gazları, hem kuru hem de yaş teknikler kullanılarak giderilebilmiştir. Ancak yaş teknikler, kuru tekniklere göre daha az teknik değişiklik ve yatırımla SO_2 ve NO_x gazlarını birlikte giderebilmektedir.

1.2. Amaç

Bu çalışmanın amacı, hava kalitesini olumsuz yönde etkileyen önemli bileşenlerden biri olan NO_x ' lerin giderilmesinde karşılaşılan teknik problemlerin ortaya çıkarılması ve muhtemel çözüm yollarının araştırılmasıdır. Hava kirliliğinin tüm bileşenleri ile birlikte düşünölerek önlenmesi veya giderilmesini sağlayacak tedbirlerin alınması asıl beklenen işlem olmakla birlikte, günümüze değin yapılan çalışmaların yetersizliği ve konunun karmaşıklığı, şimdilik böyle bir sonuca ulaşılmasına olanak tanımamaktadır.

Bu çalışmada, ıslak metodlar sınıfına giren, atık gazların süspansiyonlarla absorpsiyonu konusu incelenmiştir. Yanma kaynaklı SO_2 , CO_2 gibi gazların, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeren sulu süspansiyonlarla yıkanarak giderilmesi ve kinetiğiyle ilgili çalışmalara sıkça rastlanmakla birlikte, NO_x ' in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonlarında absorpsiyonu ile ilgili çalışmalara pek rastlanmamaktadır. Bu nedenle çalışmada SO_2 ile NO_x ' in birlikte bulunduğu atık gazların, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ' in sulu süspansiyonları ile yıkanması durumunda, arzu edilen birlikte gidermeyi sağlayıp sağlayamadığının araştırılması amaçlanmıştır ve NO_x ' in su- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonlarında absorpsiyonu deneysel olarak incelemiştir.

Yapılan çalışmalarda, önce Drechsel kaplarında NO_x ' in absorpsiyonu ile ilgili parametreler (T, kullanılacak gaz ve sıvı derişimleri, gaz ve sıvı akım hızları, absorpsiyon ortamları, reaktör ve akış özellikleri) belirlenmiş, bazı ön deneyler sonucunda absorpsiyon

ortamı olarak Ca(OH)_2 ' in, kimyasal tepkimeli absorpsiyonunun gerçekleştirileceği reaktör olarak çift karıştırmalı akım reaktörünün seçilmesi uygun görülmüştür. Bu reaktörde, ilk olarak izleyici (tracer) analizleri yardımı ile reaktörün akış davranışı ve ideallikten sapması hakkında bilgi edinilmiş, gaz ve sıvı fazların bireysel karıştırma hızları ve kütle aktarım katsayıları belirlenmiş, arayüzeyin etkisi araştırılmış ve daha sonra NO_x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, su, su- Ca(OH)_2 , su- $\text{Ca(OH)}_2/\text{KMnO}_4$ süspansiyonlarında absorpsiyonu gerçekleştirilerek kinetiği araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİ

Bu bölümde, öncelikle hava kirliliğini oluşturan gazlar arasında önemli bir paya sahip olan NO_x gazlarının tipik fiziksel ve kimyasal özellikleri, oluşma şekilleri ve oluşum kaynakları, insan ve çevre sağlığına etkileri, kontrol ve giderilmeleri ile ilgili mevcut teknolojiler tanıtılmıştır. Ayrıca gaz-sıvı ve gaz-sıvı-katı ortamlarındaki kimyasal tepkimeli kütle aktarım teorileri özetlenmiş, gaz absorpsiyonunda kullanılan model absorberler ve çift karıştırmalı akım reaktörleri üzerinde durulmuş ve NO_x gazlarının çift karıştırmalı akım reaktöründe su, çözelti ve su- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonlarında absorpsiyonu ile ilgili önceki çalışmalar hakkında bilgi verilmiştir.

2.1. Azot Oksit Gazları

Azotun gaz halindeki kararlı oksitleri arasında diazot monoksit (N_2O), azot monoksit (NO), azot dioksit (NO_2), diazot trioksit (N_2O_3) ve diazot pentaoksit (N_2O_5) sayılabilir. Azot trioksit (NO_3) azotun kararsız oksididir. Atmosferde daha çok N_2O , NO , ve NO_2 ' ye rastlanmasına rağmen hava kirlenici olarak NO ve NO_2 önemlidir ve bu iki gazın karışımı NO_x sembolü ile gösterilir (Ünal, 1985; Döğeroğlu, 1988; Moore and Moore, 1976; Wark and Warner, 1976; Perkins, 1974; Nato (15), 1973; Nato (20), 1973; Lemonick, 1987; Braker and Mossman, 1980; Bell and Lott, 1966; Erdik ve Sarıkaya, 1985; Gerrard, 1980; Willard et al., 1967; Perry and Chilton, 1973; WHO, 1977; Alpar vd., 1976; Gmelin, 1934; Hollemann und Wiberg, 1971; D'ans. Lax, 1967).

2.1.1. Azot oksit gazlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri

Oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında yanıcı ve zehirli olmayan NO gazı, NO_2 oluşmasına yol açan tepkimeleri başlatır; gaz halinde renksiz olup dimerleşmez ve fotokimyasal çevrimde de önemli rol oynar. Aşağıda görülen rezonans formül yapısına rağmen sıvı veya katı halde tetramerleşir ve N_2O_3 nedeniyle mavi renk alır (Erdik ve Sarıkaya, 1985).



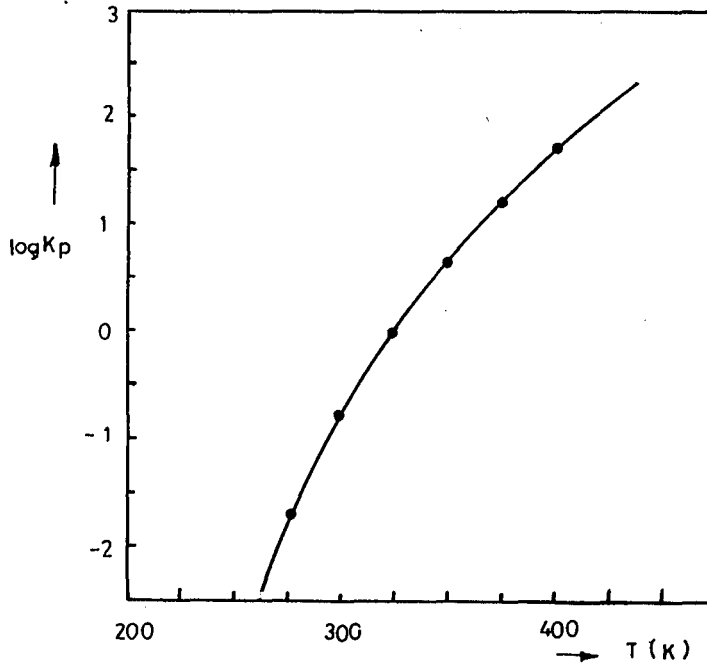
NO , oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında termodinamik açıdan kararsız olup oksijenin bulunduğu ortamda kısmi basıncına bağlı olarak NO_2 ' e yükseltgenir. Oluşan NO_2 ise dimeri N_2O_4 ile dengede bulunur (Döğeroğlu, 1988; D'ans. Lax, 1967; Hollemann und Wiberg, 1971).



Saf NO ve O₂' in stokiyometrik karışımlarında gerçekleşen bu tepkime için $\Delta H_{298}^{\circ} = -52.6 \text{ kJ/mol}$ ve $K_p = (P_{\text{NO}} P_{\text{O}}^{1/2} / P_{\text{NO}_2}) = 7.59 \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{1/2}$ (300 K)' dir. Ayrıca

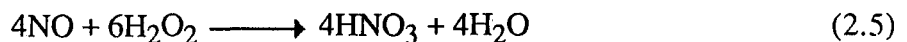


denge tepkimesi için $\Delta H_{298}^{\circ} = -56.8 \text{ kJ/mol}$ olup, denge sabitinin sıcaklıkla değişimi Şekil 2.1.' de verilmiştir (D'ans. Lax, 1967).



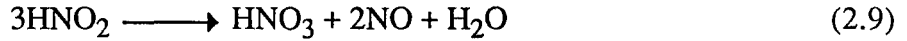
Şekil 2.1. Eşitlik 2.3. için denge sabitinin sıcaklıkla değişimi (D'ans. Lax, 1967).

NO gazı KMnO₄, H₂O₂ ve O₃ gibi çeşitli oksitleyici maddelerle tepkimeye girerek azotun yüksek oksitlerine, oksijenle de NO₂' e dönüşebilir (Erdik ve Sarıkaya, 1985; Ünal, 1985; Douglas, 1974; Kara, 1984; Braker and Mossman, 1980; Döğeroğlu, 1988; Hollemann und Wiberg, 1971).

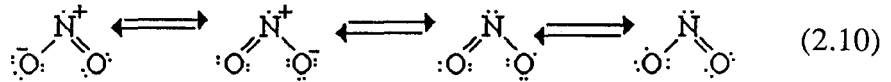


NO, saf iken korozyon etkisi olmadığı halde, nem ve oksijen içeren ortamlarda nitrik ve nitroz asit oluşturduğu için korozyona neden olur.





NO_2 gazı korozif, zehirli ve keskin kokusuyla kolaylıkla tanınır, görünür bölgedeki ışığı, özellikle kısa dalga boyu bölgesinde (3000-4000 Å), daha şiddetli olarak absorpladığı için havadaki derişimine bağılı olarak sarı-turuncu, kırmızı kahve rengi bir görünümde olup aşağıda görüldüğü üzere radikal yapısından dolayı paramanyetiktir (Erdik ve Sarıkaya, 1985; Bell and Lott, 1966; Willard et al., 1967; Gmelin, 1934).

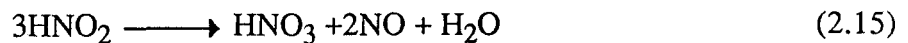


Soğutma ve basınçlandırma işlemleri sırasında önce kahve renkli bir sıvı şeklinde yoğunlaşır, daha sonra renksiz katı hale geçer; bu esnada paramanyetik özelliğini kaybederek dimeriyle dengede bulunma durumuyla yorumlanabilen diamagnetik bir özellik gösterir (Kara, 1984; Wark and Warner, 1976; Willard et al., 1967).

Bir NO_2 karışımı, sıvı fazda iken % 1'den daha az oranda NO_2 içerdiği halde, katı faz tümüyle N_2O_4 'ten oluşur. Buharı ise 100 °C de yaklaşık % 90 NO_2 içerir. Sıcaklık, 140 °C 'in üzerine çıkarıldığında, NO_2 'e dönüşüm tamamlanır. Bu sıcaklığın altında gaz ve sıvı özellikleri; NO_2 ve N_2O_4 arasındaki dengeye bağılıdır. NO_2 gazı, metalleri ve diğer bazı katı ve gaz elementleri ve yüksek oksidasyon seviyelerinde olmayan bileşikleri oksitleyebildiği gibi kendisi de O_3 , NO_3 ve H_2O_2 gibi kuvvetli oksitleyicilerle tepkime vererek azotun yüksek oksitlerini oluşturur (Döğeroğlu, 1988; Braker and Mossman, 1980; Hollemann und Wiberg, 1971; Gmelin, 1934).



Ayrıca aşağıda görüleceği gibi NO_2 , su ile tepkimeye girerek HNO_3 ve HNO_2 oluşturur.

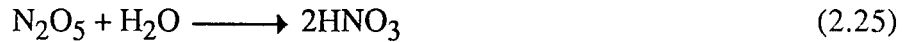


N_2O_4 , azot dioksidin dimeri olup, iyonlaşmayan, içinde basit olmayan tuzların çözüldüğü ve çözücü kapasitesi dietilelerle karşılaştırılabilen bir çözücüdür. Bir çok organik bileşiği çözebilen ve organik tepkimelerin oluşmasını sağlayan bir ortam olarak da kullanılır. Sıvı N_2O_4 , saf halde iyi bir iletken olmadığı halde dielektrik sabiti yüksek olan

N_2O_5 , katı halde ve renksiz olup $32,5\text{ }^\circ\text{C}$ ' da süblimleşme özelliği gösterir ve rezonans formül yapısı aşağıda görüldüğü gibi verilebilir (Erdik ve Sarıkaya, 1985; Gmelin, 1934).



N_2O_5 , nitrik asitin anhidritidir ve HNO_3 ' ten fosfor(V) oksit kullanılarak su çekilmesiyle (dehidratasyon) hazırlanır. Yüksek sıcaklıkta, gaz fazında kararsız olan N_2O_5 , NO_2 ve O_2 vererek bozunur ve atmosferdeki su ile birleşerek nitrik asit oluşturur (Bell and Lott, 1966; Erdik ve Sarıkaya, 1985; Döğeroğlu, 1988).



2.1.2 Azot oksit gazlarının insan ve çevre sağlığına etkileri

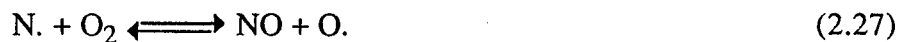
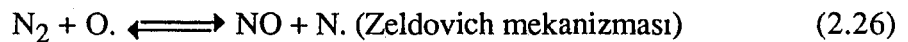
NO , atmosferde 0.5 ppm derişiminin altında kalan seviyelerde bulunur ve bu düşük derişimi nedeniyle insan sağlığı üzerindeki biyolojik zehir etkisi önemsiz olmakla beraber NO_2 ve fotokimyasal duman oluşumuna neden olduğu ve kendinden sonra gelen tepkimeleri başlattığı için NO oluşumunun kontrolü, özel önem taşır. Her türlü durgun ve hareketli yanma kaynakları, endüstri, yıldırım ve şimşekler gibi bazı doğal olaylar ve mikro organizmaların faaliyetleri sonucunda da oluşabilen azot oksitleri arasında insan ve çevre sağlığı açısından asıl önem taşıyan NO_2 ' dir.

Bilindiği gibi gazların insan ve diğer canlı ve cansız varlıklar üzerine etkileri, sudaki çözünürlükleri, derişimleri ve maruz kalınan süre ile yakından ilgilidir. Tahriş edici nitelik taşıyan bu gazlardan bazıları (SO_2 , NO_x) burun ve ağız yoluyla vücuda girip, ağız, burun, nefes borusu ve bronşlarda çözünerek yanma, kaşınma, kuruma gibi çeşitli arazlara yol açabilirken, etkilerini hayvan, bitki ve cansız varlıklar üzerinde de gösterebilirler.

Suda ve canlıların mükoza sıvısında çözünürlüğü kükürt oksit gazlarına kıyasla daha az olan azot oksitleri, akciğerdeki hava boşluklarında birikerek bu organı çalışamaz duruma getirirler ve bu nedenle kükürt oksitlere göre insan sağlığı için daha tehlikelidir. Azot dioksit, özellikle akut solunum hastalıklarının ve kronik solunum enfeksiyonlarının oluşum oranını artırır. Ayrıca kalp, akciğer ve böbrekleri tahrip eder. Hayvanlarda da etkisini özellikle akciğerlerde gösteren bu gaz, bitki yapraklarında hasara ve atmosferdeki nemle birleşerek asit yağışlarına ve dolayısıyla cansız varlıklarda da yıpranma, korozyon

işlemlerinde kullanılan havanın azotu ile yakıt bünyesindeki bileşik azottur. Bu iki azot kaynağından NO_x oluşumunda asıl önem taşıyan, yakıtların içerdiği bileşik azottur. Teorik açıdan element azotun ($\text{N}=\text{N}$) bağ enerjisi, organik bileşiklerdeki C-N bağının enerjisinden daha fazla olduğu için yakma havasında bulunan oksijen, C-N bağı ile daha kolay tepkime verir. Elementel azotun bulunmadığı 587-877 °C sıcaklık aralığındaki ortamlarda yapılan deneysel çalışmalar, karbon monoksitin oksitleyici olarak kullanıldığı yanma ortamına, azot içeren bir organik bileşik ilavesinin NO_x oluşturduğunu göstermiştir. Yakma süreçlerinde ikinci azot kaynağı, diğer tüm yüksek sıcaklık işlemlerinde olduğu gibi, yakma havasında bulunan serbest azottur. Bileşiminde azot içermeyen (metan gibi) yakıtların hava ile yakıldığı deneysel çalışmalarda NO_x oluşumunun gözlenmesi, hava azotunun da bu oluşumda gerçekten önemli bir rol oynadığını kanıtlamıştır (Döğeroğlu, 1988; Shaw and Thomas, 1968; Wark and Warner, 1976).

Oda sıcaklığında, N_2 ve O_2 molekülü kolaylıkla tepkime veremeyeceğinden, NO ve NO_2 miktarları yine düşük seviyelerde olmakla beraber NO miktarı, NO_2 'den daha azdır (Çizelge 2.1.). Ancak uygulanan gerçek yanma sıcaklıklarında (1277 °C) ortamda ihmal edilebilir seviyelerde NO_2 bulunurken, NO oluşumu önem kazanır. Burada NO yakma süreçlerinin yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında yalnız moleküler hava azotu ve oksijeninin, Zeldovich serbest radikal mekanizmasına göre birleşmesiyle oluşabilir.



Bu denge tepkimesi, gazın derişimi, alev sıcaklığı, basıncı ve belirli sıcaklık, basınç ve derişim aralığında gazların davranışlarına ve reaktörde (yanma kamarası) kalış süresine bağlı olarak değişir. Ayrıca hava/yakıt oranı da önemli bir parametredir (Ünal, 1985; Döğeroğlu, 1988).

Çizelge 2.2.'den de görüleceği üzere net tepkimenin denge sabiti 727 °C sıcaklığının altındaki koşullarda, 10^{-4} değerinden daha küçük olduğu için, bu sıcaklıklarda NO oluşumu ihmal edilebilir. Ancak NO oluşumu, 1227 °C' in üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşen yanma süreçlerinde özel önem taşır. Bu koşullarda, sabit ve hareketli kaynaklarda oluşan azot oksitleri, % 90 oranında NO içermekle birlikte, tepkimenin verimi 3200 °C sıcaklıkta bile % 4.4' ü geçmez (Bell and Lott, 1966). Sabit sıcaklıkta azot monoksitin belirli bir derişime ulaşabilmesi zamana bağlıdır (Çizelge 2.3.).

Çizelge 2.1. Bileşiminde % 3.3 O₂ % 76 N₂ bulunan bir baca gazında, NO ve NO₂ bileşenlerinin denge derişimlerinin sıcaklıkla değişimi (Döğeroğlu, 1988; Wark and Warner, 1976)

T (°C)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)
27	1.1 x 10 ⁻¹⁰	3.8 x 10 ⁻⁵
527	0.77	0.11
1127	250	0.87
1600	2000	1.87

Çizelge 2.2. Azot monoksitin elementlerinden oluşunu yönündeki tepkime için denge sabitinin sıcaklıkla değişimi (Döğeroğlu, 1988; Wark and Warner, 1976; D'ans. Lax, 1967)

Sıcaklık (P; atm) Denge Sabiti	227	727	927	1227	1727	2227
$K_P = \frac{(P_{NO})^2}{(P_{N_2})(P_{O_2})}$	10 ⁻¹⁵	8.7 10 ⁻⁵	5.3 10 ⁻⁴	3.3 10 ⁻³	2.0 10 ⁻²	5.9 10 ⁻²

Çizelge 2.3. Değişik sıcaklıklarda % 75 N₂ ve % 3 O₂ içeren gaz karışımında NO derişiminin 500 ppm değerine erişmesi için geçen süre ve NO denge derişimleri (Döğeroğlu, 1988; Kirk - Othmer, 1978; Perkins, 1974)

Sıcaklık (°C)	Süre (s)	NO denge derişimi (ppm)
1315	1370	550
1538	16.2	1380
1760	1.1	2600
1982	0.1117	4150

NO₂, sıcaklık 600 °C' in üzerine çıktığında Çizelge 2.4.' te belirtilen denge parametrelerine bağlı olarak ısıl bozunmaya uğrar. NO' in atmosferik koşullarda oksijenle birleşerek, NO₂ oluşturması durumundaki denge tepkimesinin hızı artan sıcaklıkla azaldığından, NO₂' in oluşması düşük sıcaklıklarda önem taşır. Yüksek sıcaklıkta ise denge, NO oluşumu yönüne kayar. Düşük sıcaklıklarda yapılan denge hesaplamaları ve deneysel sonuçlar, NO₂ derişiminin NO' den daha yüksek olduğunu göstermiştir.

Çizelge 2.4. NO₂ oluşumu için denge sabitinin sıcaklıkla değişimi
(Ünal, 1985; Döğeroğlu, 1988; Wark and Warner, 1976;
D'ans. Lax, 1967)

(P; atm) Denge Sabiti	Sıcaklık (°C)	27	227	727	1227	1727
$K_p = \frac{P_{NO_2}}{P_{NO} P_{O_2}^{1/2}}$		10 ⁶	1.2 10 ²	1.1 10 ⁻¹	1.1 10 ⁻²	3.5 10 ⁻³

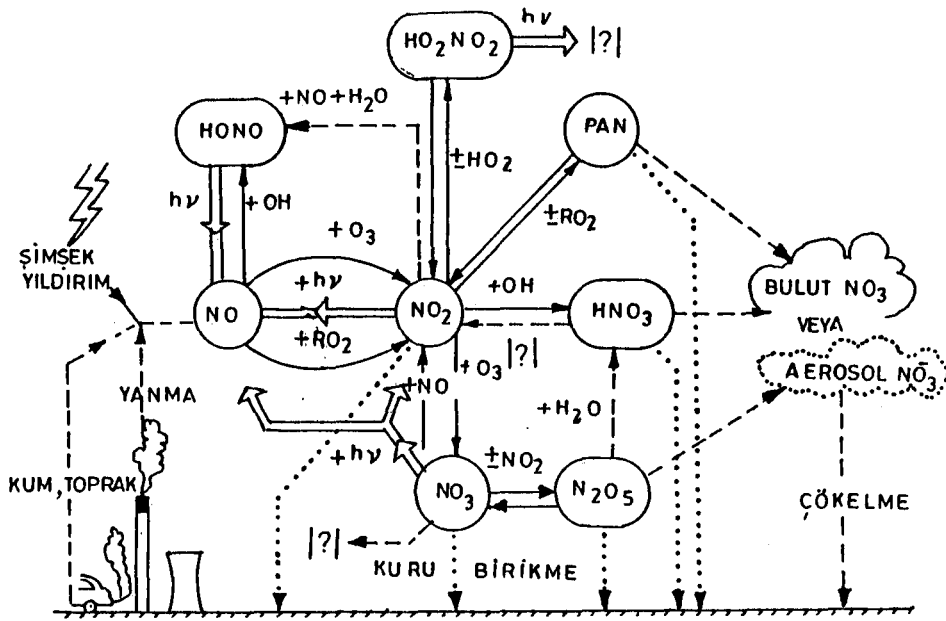
Yanma süreçlerinde, tüm yanma gazları, ısı kayıplarından dolayı soğur. Gazın soğuması sırasında ortamda fazla O₂ bulunuyorsa, NO' in NO₂' e dönüşümü artacaktır. Bu durumda termodinamik açısından, yanma sürecini terkeden soğumuş baca gazındaki NO_x miktarının, NO₂ yönünden zengin olduğu düşünülebilir. Ancak, gerçekte durum daha farklıdır. Her ne kadar NO_x karışımı doğada NO₂ şeklinde bulunuyorsa da bir çok yanma süreçlerini terkeden baca gazlarının önemli derecede NO içerdiği bilinmektedir (Wark and Warner, 1976).

Yanma süreçlerinden atılan NO_x gazlarının yaklaşık % 90-95' ini oluşturan NO, daha önce de belirtildiği gibi, diğer baca gazları ile birlikte atmosfere atılırken termodinamik açıdan kararsızdır ve sıcaklığı zamanla düşer. Ancak hem NO' in moleküler N₂ ve O₂' e dönüşümü, hem de NO' in NO₂ oluşturmak üzere O₂ ile tepkimeye girmesi kinetik açıdan sınırlıdır. Sıcaklığın 1277 °C değerinin altına düşmesi, bu tepkimelerin hızlarını azaltır.

Sonunda NO_x' in baca gazındaki derişimleri, daha yüksek sıcaklıklarda oluştukları derişim değerlerinde donar (fixation). Bu sıcaklığın (1277 °C) altındaki değerlerde oluşan NO₂ miktarı çok düşüktür. Böylece yanma gazlarında daha yüksek sıcaklıklarda bulunan NO' in NO₂' e oksitlenme tepkimesinin hemen tümü, tepkime kinetiği yardımıyla belirlenen zaman aralığı içinde atmosferde tamamlanır. Azot monoksitin N₂ ve O₂' e bozunması tepkimesinin yüksek aktivasyon enerjisi, yaklaşık 375 kJ/mol ile sınırlıdır ve bu da kinetik hızı sınırlar. Sonuç olarak, yüksek sıcaklıklarda oluşan NO, düşük sıcaklıklarda, elementlerine bozunmak yerine tercihen NO₂' e dönüşür. Çeşitli kaynaklardan yayılan NO_x miktarı, bölgesel (nüfusun yoğun olduğu yerleşim ve endüstri bölgeleri) ve zamana bağlı olup, özellikle kış aylarında ısınma gereksinimiyle yakıt kullanımının artması ve ayrıca günün belirli saatlerinde trafiğin yoğunlaşması nedeniyle artmaktadır (Döğeroğlu, 1988; Wark and Warner, 1976; Moore and Moore, 1976; Perkins, 1974).

2.1.4. Azot oksit gazlarının atmosferdeki etkileşimi

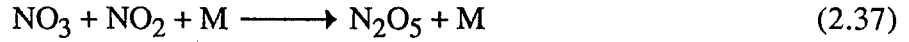
Çeşitli kaynaklardan atmosfere yayılan azot oksitleri, güneş ışığının katalitik etkisiyle, atmosferde bulunan ozon, hidrokarbon ve nem gibi bileşiklerle tepkimeye girerek fotokimyasal duman (smoke) ve aerosol (fog) bileşimini andıran pek çok istenmeyen yan ürün oluşturabilirler (Döğeroğlu, 1988; Perkins, 1974; Wark and Warner, 1976; Moore and Moore, 1976; Varol 1986). Atmosferdeki NO-O₃-NO₂ arasında güneş ışığının etkisiyle (M, çarpışma ortamını sağlayan herhangi bir molekül veya yüzey olmak üzere) aşağıda verilen tepkime eşitliklerinden ve Şekil 2.2.' den görüldüğü gibi gerçekleşen bir "fotolitik çevrim" söz konusudur. Ayrıca azot oksitleri atmosferdeki su buharı ile tepkimeye girerek nitrik ve nitroz asit oluşturduğu gibi atmosferdeki SO₂' in de fotokimyasal dumanla etkileşimi söz konusudur.



Şekil 2.2. NO_x' in atmosferdeki muhtemel kimyasal dönüşümleri

(⇒ Foto kimyasal prosesler; - -> Heterojen tepkimeler; -> Isıl gaz fazı prosesleri; ...> Kuru birikim) (Bosch and Janssen, 1988; Cox and Penkett, 1983).

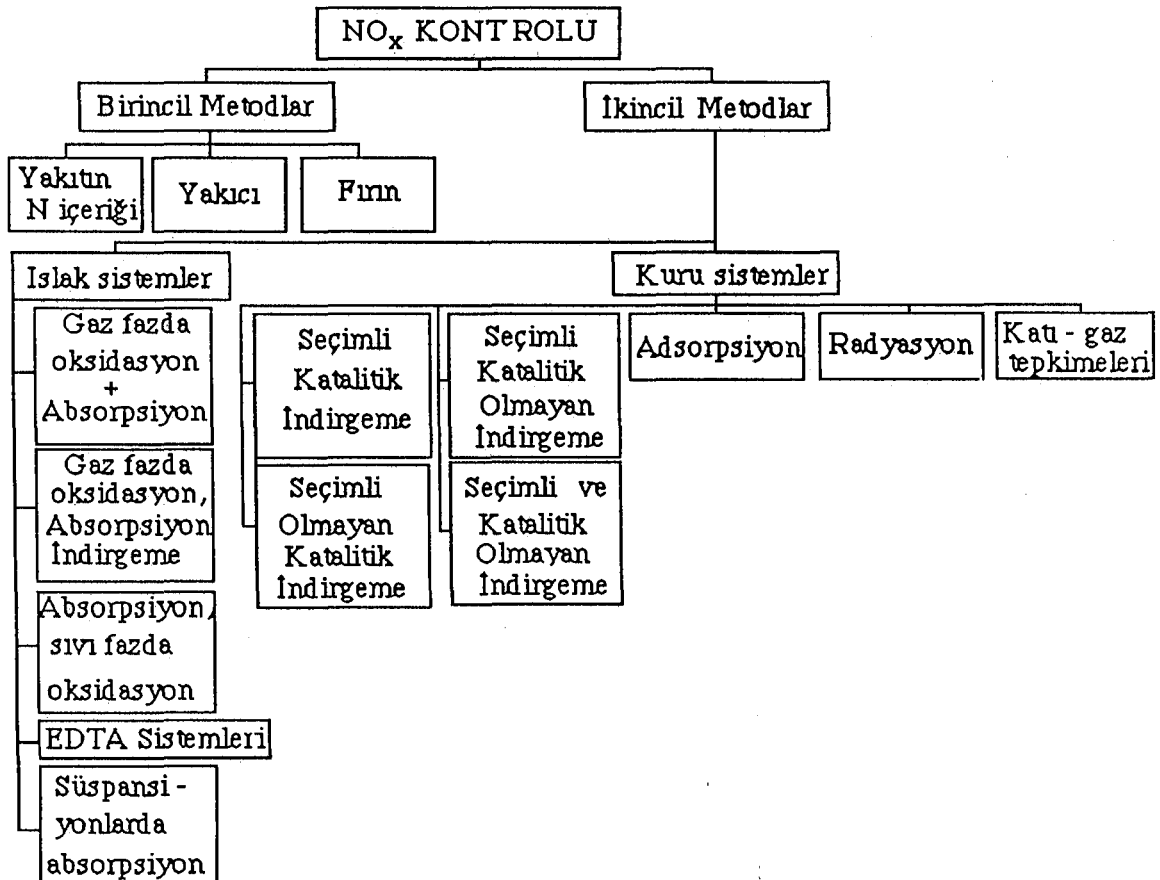




Yukarıdaki açıklamalardan da anlaşılacağı gibi, ortamda azot oksitlerin ve hidrokarbonların bulunması durumunda, absorplanan güneş ışığı önce NO_2 'nin parçalanmasına yol açar. Böylece başlatılan radikal tepkimeler sonucunda NO_x 'lerin ve çeşitli oksitleyicilerin oluşması, bu oksitleyicilerle hidrokarbonların tepkimesi ve sonuçta da aerosollerin ve tahriş edici maddelerin ortamda birikmesi kaçınılmaz olur. Ayrıca fotolitik çevrim ve fotokimyasal dumanda yer alan bu çeşitli bileşikler, insan, hayvan ve bitki yaşamını olumsuz yönde etkiledikleri gibi çeşitli endüstriyel ürünlerde de hasara ve dolayısıyla ekonomik kayıplara neden olurlar.(Döğeroğlu, 1988; Deiss, 1986; Westermann, 1988).

2.2. Azot Oksit Gazlarının Oluşumunun Kontrolü ve Giderilme Teknolojileri

Bu bölümde, NO_x gazlarının oluşumunun kontrolü ve giderilmesi amacıyla yanmanın ve yakma faktörlerinin ayarlandığı tekniklere ve NO_x giderici metodlara kısaca değinilmiştir. Şekil 2.3.'de mevcut kontrol teknolojileri toplu olarak verilmiştir.



Şekil 2.3. NO_x emisyonunu düşürücü mevcut teknikler (Bosch and Janssen, 1988).

Mevcut birincil NO_x giderme metodları arasında yakıtın N (doğal azot) içeriğinin kontrolü ile yakıcı ve yanma sistemlerinin ayarlanması sayılabilir. İkincil NO_x giderme metodları da, ıslak ve kuru metodlar veya katalitik ve katalitik olmayan metodlar olarak iki gruba ayrılabilir. Bileşik atık gaz giderme işlemleri SO₂, NO_x ve parçacık emisyonunu birlikte azaltır. Ticari nitelikteki atık gaz tesisleri, daha çok kömürün yakıldığı kazanlarda oluşan SO₂ ve toz' un uzaklaştırılması amacıyla geliştirilmişlerdir. Seçimli katalitik indirgeme tesislerinin gelişimi ise, demonstrasyon aşamasında ve ticari düzeydedir (Bosch and Janssen, 1988).

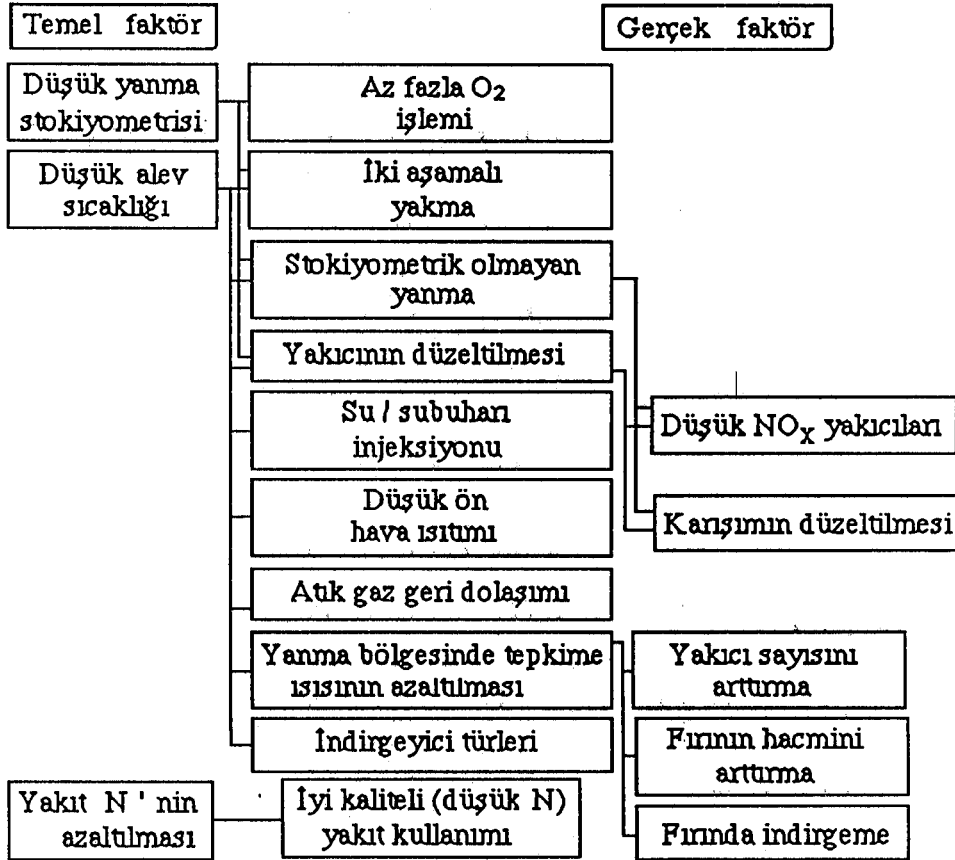
2.2.1. Azot oksit gazlarının oluşumunun kontrolü

Birincil NO_x giderme yöntemlerinden bahsedilen bu kısımda, azot oksit emisyonlarını çevre sağlığı ve koruması açısından yasal seviyelere düşürebilmek için uygulanabilen usullerden ve bu gazların oluşum tepkimelerinin ve ilgili faktörlerin kontrolundan bahsedilecektir. Şekil 2.4.' de bu faktörler özet olarak verilmiştir. Yüksek sıcaklıktaki yanma süreçlerinde oluşan NO_x miktarını etkileyen faktörler arasında, sürecin termodinamiği (sıcaklık, basınç, hava/yakıt oranı), madde derişimleri, gazların işlem koşullarında ve reaktördeki adyabatik alev sıcaklığında kalma süresi, soğutma ve seyreltme hızları, karışma derecesi, yakma cihazının tipi ve yakıttaki kimyasal bağlı azot miktarı sayılabilir (Ünal, 1985; Kara vd., 1987; Bosch and Janssen, 1988).

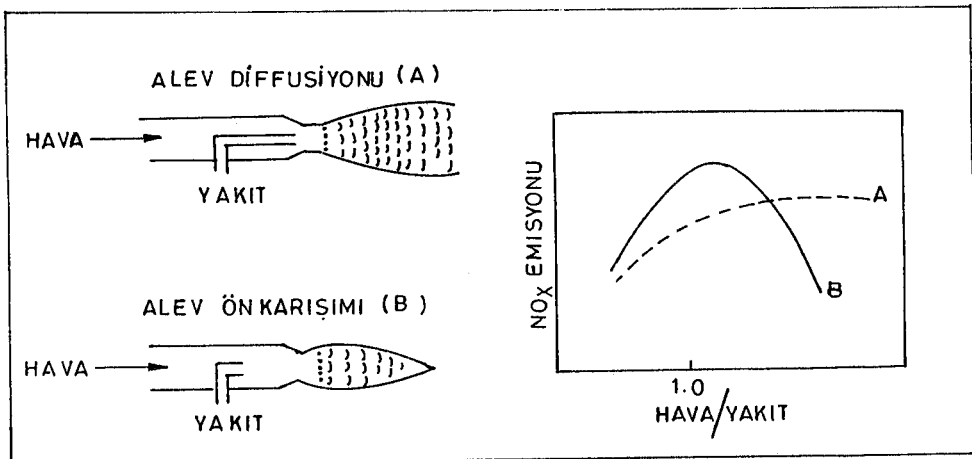
Bütün bu temel faktörler dikkate alınarak önerilen teknikler, baca gazının dolaşıma geri verilmesi (Ünal, 1985; Bienstock; 1972; Perkins, 1974; Turner et al., 1971; Bosch and Janssen, 1988), iki ve çok evreli yakma (Döğeroğlu, 1988; Nato (15), 1973; Nato (20), 1973; Parkinson, 1981), hava/yakıt oranının ayarlanması, az fazla hava ile yakma (Öser, 1982; Cost, 1985), yakma havasının sıcaklığını düşürerek veya yanma sonrasında gazları hızla soğutarak maksimum alev sıcaklıklarının düşürülmesi ve bu sıcaklıkta yanma gazlarının kalış sürelerinin azaltılması (Ünal, 1985; Döğeroğlu, 1988; Rawdon and Sadowski, 1972; Bosch and Janssen, 1988), yakıtın N içeriğinin azaltılması ve akışkan yatak ve benzeri yeni tip yakma cihazlarının tasarımıdır (Perkins, 1974; Wark and Warner, 1976; Ekinci 1981; Bosch and Janssen, 1988).

Yakıcı ve yanma sistemlerinin kontrolü NO_x derişiminde önemli sayılacak azalma sağlayabilmektedir. Ayrıca, hava ve yakıtın karıştırılma yöntemleri ve hava/yakıt oranı da önemli olmaktadır. Değişik iki alev tipinde, NO_x emisyonunun hava/yakıt oranı ile derişimi Şekil 2.5.' de, düşük NO_x emisyonu için önerilen çok kademeli yakma sistemlerinin basit bir örneği ise Şekil 2.6.' da verilmiştir. Kontrole yönelik bu tür

önlemler, mevcut kurulu tesislerde temel yapı değişikliğine ve ekonomik açıdan büyük yatırım masraflarına neden olabileceğinden ancak yeni kurulan tesisler için önerilebilirler. Bu nedenle kurulu tesislerde ikincil giderme yöntemlerinin uygulanması genellikle daha ekonomik ve pratik görünmektedir (Kara vd., 1987; Bosch and Janssen, 1988).



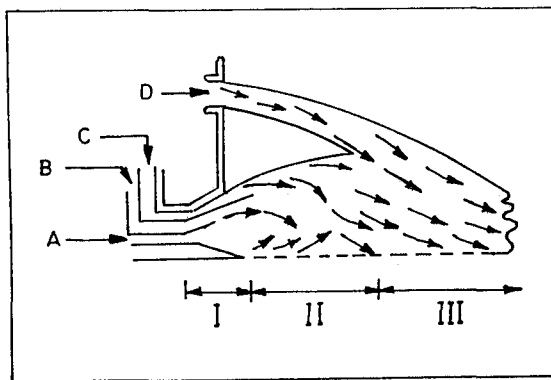
Şekil 2.4. Yakma düzenlerinde modifikasyonla NO_x emisyon kontrolü (Bosch and Janssen, 1988; Ishimoto and Miyamae, 1985).



Şekil 2.5. Petrol ve gaz yakıcılarında, hava/yakıt oranı ile NO_x ilişkisi (Cost, 1985).

2.2.2. Azot oksit gazlarının giderilme teknolojileri

Azot oksit gazlarının oluşumunun doğrudan kontrolünün mümkün olmadığı durumlarda, bu gazların, diğer tüm gazlar için olduğu gibi, atmosfere verilmeden önce uygun bir ortamda tutulup tersinir veya tersinmez bir tepkime ile zararsız maddelere dönüştürülerek giderilmesi gerekir. Bu işlemler genellikle "ikincil NO_x giderme" yöntemleri olarak adlandırılır ve kendi aralarında kuru ve ıslak yöntemler olmak üzere iki ana gruba ayrılabilirler.



- I Yakıtca çok zengin , A:Kömür ve birincil hava
 II Etkin hava eklemesi, B: İç ikincil hava
 III Son hava eklemesi, C: Dış ikincil hava
 D: Üçüncül hava

Şekil 2.6. Çok kademeli yanmanın oluştuğu, düşük-NO_x yakıcıları (Parkinson, 1981).

2.2.2.1. Kuru yöntemler

Kuru yöntemler de kendi aralarında aşağıdaki gibi alt gruplara ayrılabilir.

a) Seçimli Katalitik İndirgeme (SCR)

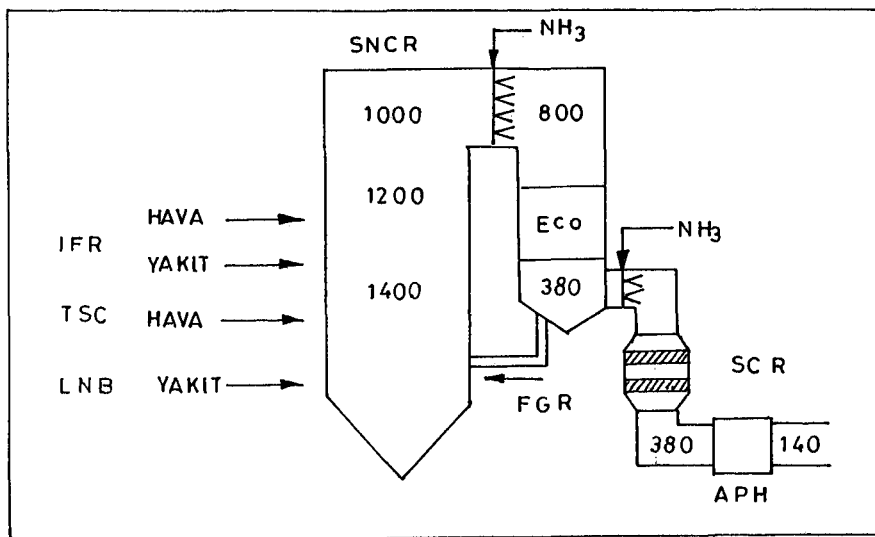
Seçimli katalitik indirgeme yöntemi teknolojisi esas itibariyle Japonya' da, NO_x emisyonu sınır değerlerinin diğer ülkelere göre hayli düşük olması nedeniyle geliştirilmiş ve endüstride, özellikle büyük miktarlarda buhar üreten tesislerde uygulanmıştır. Burada NO_x, SiO₂, Al₂O₃ veya zeolit üzerine tutturulmuş TiO₂, V₂O₅, Fe₂O₃, MoO₃ ve WO₃ esaslı katalizörlerle, 300-450 °C sıcaklık aralığında ve NH₃ eşliğinde N₂ ve H₂O' ya indirgenmiş (indirgeme verimi > % 80) ve bu indirgenme tepkimeleri sırasında katalizör bileşimine bağlı olarak değişen miktarlarda N₂O oluşmuştur. Bu sıcaklık aralığının altında NO indirgeme hızının çok yavaşlaması, bu aralığın üzerinde ise NH₃ yanmasından dolayı NO_x oluşumu sözkonusu olmaktadır (Ando, 1985 a).

Seçimli katalitik indirgeme metodu ile NO_x indirgenmesi aşamasında NH₃ yerine CO, H₂, CH₄ ve hidrokarbonların kullanımı önerilmiş ve denenmiştir. NH₃' in

kükürt içeren yakıtların kullanımından kaynaklanan temizlenmemiş uçucu tozlardan dolayı, yüksek miktardaki toz ve amonyum nitratın ayırımı probleminden bahsedilir. İkinci olarak bu tesislerin, nispeten düşük sıcaklıkta çalışan elektrikli filtre ve SO₂ giderici tesislerden sonra kullanılması durumunda ise, atık gazın tekrar katalitik giderimi için 80 °C' den uygun sıcaklık aralığına (300-450 °C) kadar ısıtılması gereklidir.

Seçimli katalitik indirgenme sistemleri, elektrikli filtrelerden sonra ve SO₂ giderme tesislerinden önce (düşük toz içerikli ortamda) monte edilebilmekte, özellikle kömürün yakıldığı yanma tesislerinde bu şık tercih edilmektedir. Şekil 2.8., seçimli katalitik NO_x indirgenme sistemlerinin bir yakma ünitesiyle birlikte kullanımını göstermektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıkta yakma kamaralarından uçan tozlara tutunmuş ağır metaller, seçimli katalitik NO_x indirgenme tesislerine kadar gelebilmekte, bu da katalizör aktifliğinin hızla azalmasına (katalizör zehirlenmesine) ve katalizör aşınmasına neden olmaktadır. Bahsi geçen yüksek sıcaklıktaki yakma kamaralarında bu problemlerin çözümü şimdiye kadar mümkün olmamıştır (Reh, 1986; Blumhofer, 1984; Westermann, 1988; Weisweiler und Hochstein, 1989; Gestrich, 1989).

Seçimli katalitik indirgeme teknolojisine dayanan diğer bir teknik de; Shell' in 1964' de geliştirdiği bir metodla, CuO/Al₂O₃ katalizör yardımıyla SO₂' in NO_x ile birlikte giderilebilmesidir. Burada, SO₂ katalizör üzerinde O₂ ile tepkiyerek CuSO₄ oluşturmakta, NO_x eklenen NH₃ ile giderilebilmekte ve CuSO₄' in tekrar CuO olarak geri kazanımı H₂ ile sağlanmaktadır (Bosch and Janssen, 1988; Schrod et al., 1985).



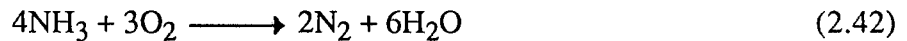
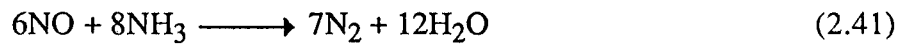
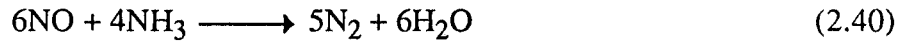
Şekil 2.8. Buhar üreten tesislerde NO_x giderimi (Ando, 1985 b).
(Rakamlar, °C cinsinden gaz sıcaklığını belirtmektedir).

b) Seçimli Olmayan Katalitik İndirgeme (NSCR)

Bu metod ilk olarak Federal Almanya' da geliştirilmiştir. Burada alev bölgesinin dışında (kısmen soğuk), NO_x ' in genellikle indirgenen maddeler olarak beslenen hidrokarbonlar (CH_4) ve fazla oksijenle yaklaşık $450\text{ }^\circ\text{C}$ ' de birleşmesi sağlanır. SO_2 ise ikinci bir katalizörle yaklaşık $400\text{ }^\circ\text{C}$ ' de SO_3 ' e oksitlenerek H_2SO_4 olarak uzaklaştırılmaktadır. Bu metodun ikinci bir kullanım şekli ise, oksijence fakir atık gazdaki NO_x ve SO_2 ' in soy metal oksit katalizörleri ile N_2 ve H_2S verecek şekilde indirgenmesidir. Oksijence fakir atık gazda yüksek sıcaklıkta korozyonun artması ve indirgenen maddenin çok miktarda kullanımı nedeniyle yüksek maliyet, dezavantaj olarak sayılabilir (Necker, 1985; Westermann 1988).

c) Seçimli Katalitik Olmayan İndirgeme (SNCR)

Katalitik ve katalitik olmayan NO_x indirgenmesi Eşitlik 2.38.' deki toplam tepkimeyle ayırddedilebilir (Weber, 1987). Isıl NO_x giderme metodu olarak da bilinen seçimli katalitik olmayan indirgeme teknolojisinde (Exxon metodu) NO_x , yaklaşık $850\text{-}1050\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta yanma sisteminin üst kısmına beslenen NH_3 ve kompleks radikal mekanizma yardımıyla N_2 ve H_2O şeklinde indirgenebilmektedir. Toplam tepkime eşitlikleri aşağıdaki gibi verilebilir.



Bu metod, az yatırım ve düşük işletim maliyetleri nedeniyle avantajlı olup, mevcut tesisler için çok az bir teknik değişiklik gerektirmektedir. Düşük NO_x giderim verimi yanında stokiyometrik değer üzerinde NH_3 beslemesi gerektiği için yüksek miktarda NH_3 atımının (20-30 ppm) söz konusu olması ise bir dezavantajdır. Prosesin kompleks tepkime mekanizması ile ilerleyişi, atık gaz ve NH_3 ' ın giderme sisteminin yüksek sıcaklıklarındaki uygun kalış süresinin ayarlanmasını zorlaştırmaktadır. Ayrıca bu yöntem, kömürün yakılması gibi yüksek miktarda toz yayan sistemlerde, NH_3 ' ın uçucu külde adsorplanması ve tepkimeye girmemiş bu NH_3 ' ın oksidasyonu ve korozif amonyum tuzları oluşturması nedeniyle uygun değildir (Bosch and Janssen, 1988; Schrod et al., 1985).

d) Adsorpsiyon

Mitsui Mining Co. (Japonya) aktif kömüre dayanan bir metod önermiş, bu metod, 1976' da Bergbau-Forschung, Federal Almanya tarafından geliştirilmiştir. Burada iki

kolon sözkonusu olup, önce SO₂, antrasit veya taş kömür tipi sert kömürden elde edilen aktif kömür ile doldurulmuş olan ilk kolonda adsorplanmaktadır. İkinci kolonda ise NO_x, NH₃ ile katalitik olarak indirgenmektedir.

İlk kolonda SO₂' nin tamamen tutulmaması nedeniyle ikinci kolona geçen SO₂ (SO₂ bulaşması), burada amonyum sülfat ve amonyum hidrojen sülfat oluşturmaktadır. Ayrıca bulaşan bu SO₂, katalizörün etkinliğini de azaltmaktadır. Katalizör, 350-600 °C arasında ısı olarak yenilenebilmekte ve yenilenme işlemi sırasında hacimce % 20-30 SO₂ içeren gaz elde edilmekte ve bu gaz kükürt ve sülfirik asit üretiminde kullanılmaktadır (Richter and Knoblauch, 1985; Knoblauch et al., 1985; Westermann; 1988). Kömür yakarak elektrik üreten bir tesiste (Voerde der Steag AG, Essen, BRD) bulunan bu yöntemin deneme niteliğindeki bir ünitesi başarılı olmuştur. Dezavantaj olarak ise adsorber için büyük bir yer gereksinimi ve NO_x giderimi tesislerindeki ciddi yangın tehlikesi sayılabilir (Wittig, 1987; Hannes and Eichholtz, 1987; Schrod et al., 1985).

e)Elektronla Işıma

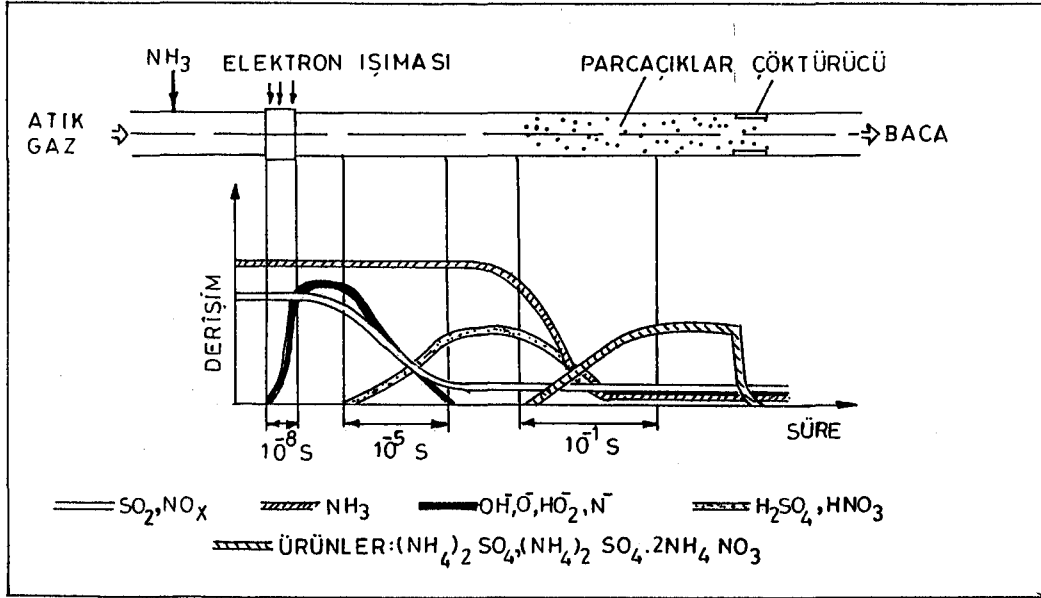
Yeni bir teknik olup ilk olarak Japonya' da geliştirilmiştir. SO₂ ve NO_x' in birlikte giderilmesinin amaçlandığı bu sistem, elektron ışıklı kuru yıkayıcı olarak da adlandırılabilir. Burada atık gaz, içerisindeki katı parçacıklardan arındırıldıktan sonra bir ısı değiştiricide veya su püskürtülerek 70-120 °C sıcaklık aralığına soğutulmakta, sonra SO₂ ve NO_x miktarıyla orantılı olarak NH₃ eklenmekte ve daha sonra bu karışım, reaktörde elektron ışımaya tabi tutulmaktadır. Atık gazda NO_x' in NH₃ ile giderimi, SO₂ varlığında artmakta ve oldukça tatmin edici, birlikte NO_x ve SO₂ giderimi elde edilebilmektedir. Katı ürünler daha sonra bir elektrikli filtre ile çöktürülmekte ve gübre olarak kullanılabilir. Şekil 2.9.' da bu yöntem basitleştirilmiş olarak verilmektedir. Buradan da görüldüğü gibi tepkimenin ilerleyişi üç aşamada olmaktadır.

- Azot ve oksijen iyonlarının oluşumu ve bunların O₂ ve H₂O ile serbest radikallere dönüşümü
- SO₂ ve NO' in suyun varlığında H₂SO₄ ve HNO₃' e oksidasyonu, bu asitlerin NH₃ ile nötralizasyonu ve ticari nitelikte sayılabilecek NH₄NO₃ ve (NH₄)₂SO₄ oluşumu şeklinde sıralanabilir (Gleason and Helfritsch, 1985; Bosch and Janssen, 1988; Baumann, et al., 1987).

Bu yöntemin pilot ölçekteki uygulama üniteleri, Atom Araştırma Merkezi, Karlsruhe ve Badenwerk AG, Karlsruhe, BRD tesislerinde bulunmaktadır (Westermann, 1988; Baumann et. al., 1985; Schrod et al., 1985).

f) Katı-gaz tepkimeleri

Bu yöntemde, SO_2 giderimine benzer şekilde, NO_x ' in akışkan yatak türü yakma sistemlerinde veya reaktörlerde, akışkanlaştırılmış katı maddelerle (CaO , CaCO_3 , Ca(OH)_2 , Na_2CO_3 gibi) tepkiyerek giderilmesi sağlanır.



Şekil 2.9. Elektronla ışınım ve ürün oluşumu (Baumann et al., 1985).

Bu amaçla laboratuvar ölçekteki akışkan yatakta, atmosferik basınç ve 350-450 °C sıcaklık aralığında yapılan çalışmalarda NO_x ' in CaO ile gideriminde yaklaşık % 10-15 giderme verimi elde edilmiştir. Bu sonuç NO_x ile CaO ' in tepkimesinin CO_2 - CaO ve SO_2 - CaO arasındaki tepkimelere nazaran çok daha yavaş olduğu şeklinde yorumlanmıştır (Kaytakoğlu et al., 1989).

2.2.2.2. Islak yöntemler

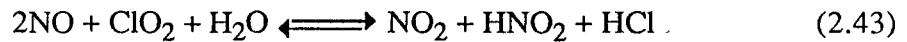
Islak yöntemler, genellikle küçük NO_x kaynaklarına uygulanan katalitik olmayan sistemlerdir. Islak yöntemler, kimyasal yıkama olarak da adlandırılabilir ve aynı anda SO_2 ve NO_x ' in giderilebilmesi bir avantaj olarak sayılabilmektedir. Bununla beraber ıslak sistemlerin

- Suda çok az çözünen NO ' in absorplanmadan önce oldukça pahalı olan yöntemlerle oksidasyonu ve
- Absorpsiyon esnasında NO_2 ve NO_3 gibi çevre kirliliğini artırıcı istenmeyen yan ürünlerin oluşumu şeklinde iki ciddi dezavantajı söz konusudur.

Islak metodlar, gaz fazdaki NO' in sulu ortamda az çözünürlüğünden kaynaklanan absorpsiyon problemleri de gözönünde bulundurularak, kuru metodlara benzer şekilde gruplandırılabilir.

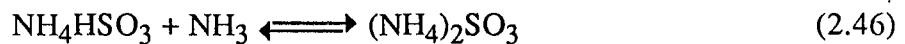
a) Gaz fazda oksidasyon, absorpsiyon

Bu metotda NO, gaz fazında, ilave edilen O₃ ve ClO₂ ile aşağıda verilen tepkime eşitliklerinde de görüldüğü gibi çözünürlüğü daha fazla olan NO₂' e oksitlenmekte ve sonra NaOH, NH₃' in sulu çözeltisi ve CaO, CaO/CaCO₃' in sulu süspansiyonlarında absorplanmaktadır (Westermann, 1988; Bosch and Janssen, 1988; Schrod et al., 1985).



b) Gaz fazda oksidasyon, absorpsiyon, indirgeme

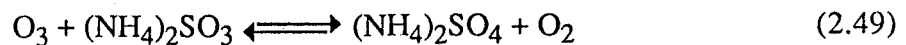
Geliştirilmiş Walther metodu olarak da bilinen bu yöntemin başarısı, uygulamada sulu amonyak çözeltilerinin kullanıldığı üç basamaklı yıkayıcılarla kanıtlanmıştır (Westermann, 1988; Schrod et al., 1985). Bu metod üç yıkama aşaması içermektedir. İlk aşamada, tozlarından arındırılmış atık gaz, aktifleştirilmiş (NH₄)₂SO₃ çözeltisi ile (pH= 6) yıkanarak SO₂ giderilebilir.



İkinci aşama sırasında SO₂' den arındırılmış atık gaz, O₃' la tepkimeye sokulur ve böylece NO' in tamamına yakınının NO₂' ye yükseltgenmesi sağlanır. Oluşan NO₂, NH₃ içeren çözelti ile aşağıda görüldüğü gibi tepkimeye girerek absorplanır.



Üçüncü aşamada ilk yıkayıcıdan alınan çözelti ile, ikinci aşamayı terkeden gaz içerisindeki tutulamayan NO₂ ve O₃' in giderilebilmesi için tekrar yıkanır (Bosch and Janssen, 1988).

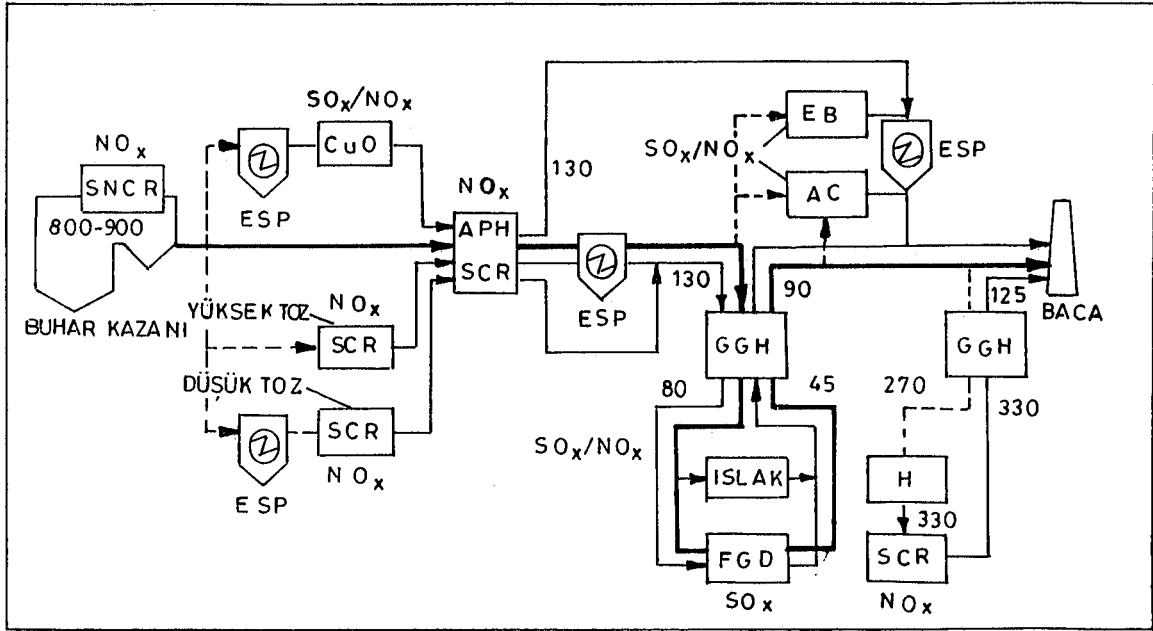


c) Absorpsiyon, sıvı fazda oksidasyon

Bu metot NO_x' in, sıvı fazda, KMnO₄, K₂Cr₂O₇ veya NaClO₂ ilavesiyle oksidasyonu esasına dayanmaktadır. Ciba-Geigy metodu olarak bilinen bu metotda, bir

Bu yöntemde atıksu problemi sözkonusu olup, EDTA'nın topraktaki ağır metallere aktif etkisi de gözönünde bulundurulmalıdır. Absorbentlerin bu tarzda oksitlenmesi durumunda, etkileri çok azalmakta ve böylece oksitlenmiş bu tepkiyenlerin indirgenerek tekrar aktifleştirilmeleri sözkonusu olmaktadır. Bu amaçla yükseltgenmesi gerekli bu tepkiyenlerin elektrolitik olarak indirgenmesine alternatif olarak NaHSO_3 veya $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ile, kimyasal indirgenmesi tercih edilmektedir (Blumhofer, 1984; Westermann, 1988).

Toplu olarak gözden geçirilen mevcut ıslak ve kuru NO_x giderme yöntemlerinin bir dizi avantaj ve dezavantajları vardır. Bu nedenle özel problemlerin çözümünde kullanılacak giderme yöntemlerine karar verilirken dikkatli davranılması gerekmektedir. Mevcut bilgiler ışığında tüm ikincil giderme yöntemleri Şekil 2.10'da toplu olarak verilmiştir.



Şekil 2.10. Atık gazlardan NO_x giderimi için mümkün olan alternatifler
 (→ Sadece kükürt giderimi ile birlikte atık gaz akımı; ---> Temizleme ünitesine giden atık gaz akımı; → Temiz atık gaz ve Rakamlar, °C cinsinden gaz sıcaklığını belirtmektedir), (Schrod et al., 1985).

Kuru NO_x giderme yöntemleri ıslak yöntemlere göre daha basit, NO_x giderme verimi % 80'den büyük ve ekonomik (düşük yatırım ve yıllık bakım giderleri) olmasına rağmen, teknik kullanımı azdır. Katalitik indirgeme yönteminde, yan ürünlerin oluşumu, özellikle NH_3 gibi değerli maddelerin büyük miktarlarda kullanımı ve çok az miktardaki amonyum tuzlarının dahi kabuk oluşturarak sistemi tıkaması, karşılaşılan güçlükler olarak sıralanabilir. Ayrıca kuru NO_x giderme yöntemlerinde kullanılan katı yatak

katalizörlerinin atık gazdaki uçucu küllerden olumsuz yönde etkilendiği de bilinmektedir (Gestrich, 1989).

Islak yöntemlerin kuru yöntemlere göre bilinen dezavantajları ise tesislerin ve işletme masraflarının büyüklüğü olup elde edilen ürünlerin yenilenmesi veya değerlendirilmesi de çoğunlukla kolay olmamaktadır. Bu yöntemlerle şimdiye kadar maksimum % 70 NO_x giderimine ulaşılabilmektedir. Absorpsiyon indirgeme yöntemi iyi bilinen ve karşılaştırıldığında nispeten kolay uygulanabilen teknikler ve az masraf gerektiren SO₂ giderimi yöntemiyle birleştirilerek cazip hale getirilebilir. Böyle bir durumda NO_x ve SO₂ giderimi yanında HCl, H₂S ve ağır metal aerosollerinin de giderimi sözkonusu olabilir.

NO_x ve SO₂' in birlikte giderildiği ıslak sistemler, gaz fazdaki toz parçacıklarından nispeten az miktarda etkilenmektedir. Tüm ıslak sistemlerin ortak özelliklerinden biri, sıvı fazda NO₂⁻ oluşumu, seçimli katalitik indirgeme yöntemlerinin ise açığa çıkan değişik miktardaki N₂O oluşumudur. Bilindiği gibi NO kaynağı olarak da kabul edilen N₂O, kendi tepkime yeteneğine bağlı olarak, atmosferin yüksek tabakalarında O₃' la tepkimeye girip NO oluşturabilmektedir.

2.3. Gaz-Sıvı Kütle Aktarımının Temelleri

Gazların sıvılarla absorpsiyonunda kütle aktarımının tanımı hakkında geçerliliği kabul edilmiş genel bir model mevcut değildir. Temel olarak birbirinden farklı bazı kabullerden hareketle geliştirilen iki ayrı model (Film modeli ve yüzel yenileme modelleri) kullanılmaktadır. Böyle bir kütle aktarımında ortak noktalar aşağıda sıralanmıştır.

- Değişik gaz bileşenlerin, gaz fazı içinden geçerek gaz-sıvı arayüzeyine taşınımı.
- Gazın sıvı içine difüzyonu (kimyasal termodinamik her iki fazdaki denge dağılımını belirler).
- Gaz moleküllerinin gaz - sıvı arayüzeyinden sıvı yığına taşınımı.
- Fiziksel absorpsiyondan sonra gaz ile sıvı arasında kimyasal bir tepkime olabilir (kimyasal absorpsiyon).

Bu durumda gaz türlerinin bir veya birden fazla sayıda girdi ile tepkimesi ve tepkime ürünlerinin fazlararası arayüzeyden sıvı içine difüzyonu aşamaları gerçekleşir. Yukarıda sıralanan açıklamalar yardımıyla iki farklı model önerisi, her iki fazın da ideal karıştığı ve yalnız fiziksel absorpsiyonun sözkonusu olduğu durum için açıklanabilir (Astarita, 1967; Sherwood et al., 1975; Danckwerts, 1970; Carberry, 1976; Alpay, 1984).

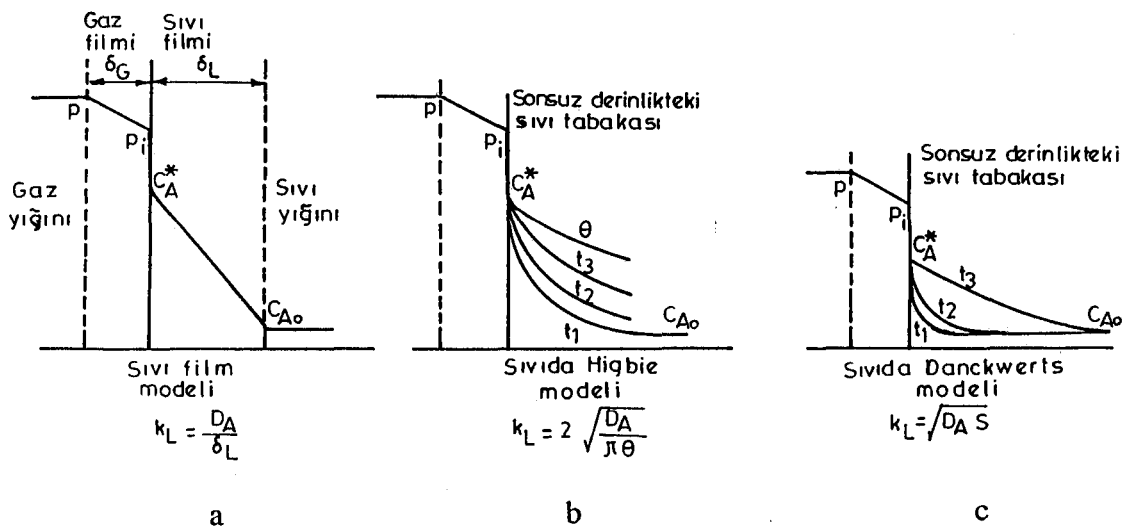
2.3.1. Film modeli

Bu basit model (İki Film Modeli) fikri ilk olarak Whitman (1923) tarafından ortaya atılmış ve gaz-sıvı arayüzeyinin her iki tarafında bir laminer akışkan tabakası (filmi) olduğu; burada türbulensin olmaması nedeniyle akışkan yığını içinde geçerli olan Eddy difüzyonunun ihmal edilebileceği, bu laminer akım tabakası ile akışkan yığını arasında bir derişim farkı olduğu ve fazlar arası arayüzeyde termodinamik dengenin hüküm sürdüğü önerilmiştir (Şekil 2.11. a).

Sıvı filmi içinde derişimin mesafeye göre değişiminin lineer olduğu varsayımıyla birim gaz-sıvı arayüzeyinden ortalama absorpsiyon hızı aşağıdaki gibi verilebilir.

$$R = \frac{D_L}{\delta_L} (C^* - C_o) \quad ; \quad k_L = \frac{D_L}{\delta_L} \quad (2.52)$$

Film teorisi uyarınca k_L ile D_L arasında $k_L \propto D_L$ şeklinde bir bağıntı olmasına rağmen gerçekte R ile akış özellikleri arasında ve bununla da Reynold sayısı arasında bir bağıntının olması ve Eddy difüzyonunun faz sınırları içinde de R ile D_L arasındaki korelasyonu etkilemesi nedeniyle, $k_L \propto D_L^{1/2}$ ile $k_L \propto D_L^{2/3}$ şeklindeki bağıntılar daha sık kullanılmaktadır. Basitliğine rağmen, iki film modeli özellikle kimyasal tepkimenin olduğu durumlarda kütle aktarım katsayılarının teorik olarak tanımlanması ve anlaşılması açısından faydalı olmuştur (Linek et al., 1970; Charpentier, 1981; Jubran 1989).



Şekil 2.11. Sıvı tarafı için kütle aktarım modelleri (Charpentier, 1981).

2.3.2. Yüzey yenileme modelleri

Bu modelde sıvının yüzey elementleri, sıvının derinliklerinden gelen taze sıvı ile zamanla yenilenirler. Her sıvı elementi, yüzeyde kaldığı sürece durgun ve sonsuz derin kabul edilmektedir. Böylece yeni yüzey elementi, gazı önce hızlı bir şekilde absorplayıp daha sonra zamanla azalan hızda absorplamaya devam etmektedir. Her hangi bir anda yüzey, yaşları (sıvı elementinin gazla ilk temas ettiği andan itibaren geçen zaman) farklı çeşitli sıvı elementlerinden oluşur. Bu noktadan hareketle yüzey yaş dağılım fonksiyonu $f(t)$ ise, yaşları t ve $(t+dt)$ arasında olan sıvı elementlerinin oluşturduğu yüzey kesri $f(t) dt$ olduğundan, yatışkın durumdaki absorpsiyon hızı R

$$R = \int_0^{\infty} R(t) f(t) dt \quad (2.53)$$

şeklinde verilebilir. Burada $R(t)$, t anındaki absorpsiyon hızı olup, deneysel olarak bulunabildiği gibi bazı özel durumlarda teorik olarak da hesaplanabilir. Literatürde bulunan çeşitli yüzey yenileme modellerinde farklı yüzey-yaş dağılım fonksiyonları önerilmektedir (Charpentier, 1981; Jubran, 1989; Danckwerts, 1970; Carberry, 1976; Sherwood et al., 1975; Alpay, 1984).

a) Higbie (1935) modeline göre, bütün elementlerin yüzeyde kalma süreleri (θ) aynıdır. Böylece Higbie modelinde, ortalama absorpsiyon hızı için

$$\theta \geq t > 0 \quad \text{için} \quad f(t) = \frac{1}{\theta} \quad (2.54)$$

$$t > \theta \quad \text{için} \quad f(t) = 0 \quad (2.55)$$

$$R = \frac{1}{\theta} \int_0^{\theta} R(t) dt \quad (2.56)$$

bağıntısı yazılabilir (Şekil 2.11.b).

b) Danckwerts (1970), herhangi bir yüzey elementinin yüzeyden ayrılma ihtimalinin, orada kaldığı süreye bağlı olmadığını, böylece bütün yüzey elementlerinin yenilenme ihtimallerinin aynı olduğunu öne sürmüştür. Bu kabule göre s , birim zamanda taze sıvı ile yenilenen yüzey alanının kesri olmak üzere, $f(t)$ fonksiyonu ve ortalama absorpsiyon hızı aşağıdaki gibi verilebilir.

$$f(t) = s e^{-st} \quad (2.57)$$

$$R = s \int_0^{\infty} R(t) e^{-st} dt \quad (2.58)$$

Eşitlik 2.58.' den görüldüğü gibi R, R(t)' in Laplace dönüşümünden kolayca elde edilebilir. Bu nedenle matematiksel açıdan Danckwerts modelinin daha kullanışlı olduğu söylenebilir (Şekil 2.11 c).

2.4. R(t) ve R Fonksiyonlarının Uygulanması

Herhangi bir gaz absorpsiyon işleminde, x yönünde (arayüzeye dik) filmin akım hızı sıfır ise kütle aktarımı bu yönde sadece moleküler difüzyonla olacak ve A gazının birim gaz-sıvı arayüzeyinden t anındaki absorpsiyon hızı, 1. Fick yasasına göre aşağıdaki gibi verilebilecektir.

$$R(t) = - D_L \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)_{x=0} \quad (2.59)$$

Eğer yüzeydeki (x=0) derişimin mesafeye göre değişimi biliniyorsa, t anındaki absorpsiyon hızı R(t) Eşitlik 2.59.' dan, ortalama absorpsiyon hızı R ise Eşitlik 2.53.' den bulunabilir.

2.4.1. Fiziksel gaz absorpsiyonu

Fiziksel gaz absorpsiyonunda çözünen gaz sıvı içinde bir tepkimeye girmemektedir (N₂O gazının su içerisinde absorpsiyonu gibi). Bu durumu açıklayan kısmi diferansiyel denklem ile sınır koşulları aşağıdaki gibidir (Danckwerts, 1970; Sherwood et al., 1975; Carberry, 1976; Froment and Bischoff, 1979).

$$D_L \frac{\partial C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.60)$$

$$t = 0 \quad ; \quad x > 0 \quad ; \quad C = C_0 \quad (2.61)$$

$$t > 0 \quad ; \quad x = 0 \quad ; \quad C = C^* \quad (2.62)$$

$$t > 0 \quad ; \quad x = \infty \quad ; \quad C = C_0 \quad (2.63)$$

Bu denklemin çözümünden yüzeydeki derişimin mesafe ile değişimi, Eşitlik 2.59.' dan da

$$R(t) = (C^* - C_0) \sqrt{\frac{D_L}{\pi t}} \quad (2.64)$$

şeklinde hız bulunur. Birim gaz-sıvı arayüzeyindeki absorpsiyon hızı, Higbie modeline göre Eşitlik 2.56.'dan, Danckwerts modeline göre Eşitlik 2.58.'den çıkılarak, sırayla

$$R = 2 \sqrt{\frac{D_L}{\pi \theta}} (C^* - C_0) \quad (2.65)$$

$$R = \sqrt{D_L s} (C^* - C_0) \quad (2.66)$$

bağıntıları yardımıyla bulunabilir.

Birim sıvı hacmindeki gaz-sıvı arayüzey alanı (a) cinsinden, birim sıvı hacmindeki absorpsiyon hızı (R.a), Higbie ve Danckwerts modellerine göre sırayla

$$R a = 2 a \sqrt{\frac{D_L}{\pi \theta}} (C^* - C_0) \quad (2.67)$$

$$R a = 2 a \sqrt{D_L s} (C^* - C_0) \quad (2.68)$$

şeklinde yazılabilir. Ancak deneysel çalışmalarda birim sıvı hacmindeki absorpsiyon hızınının, fiziksel sıvı filmi kütle aktarım katsayısı (k_L) cinsinden ifade edilmesi pratik açıdan daha uygun olduğundan k_L için

$$k_L = 2 \sqrt{\frac{D_L}{\pi \theta}} = \sqrt{D_L s} \quad (2.69)$$

tanımı kullanılarak hız bağıntısı

$$R a = k_L a (C^* - C_0) \quad (2.70)$$

şekline dönüştürülebilir (Charpentier, 1981; Jubran, 1989).

2.4.2 Kimyasal tepkimeli gaz absorpsiyonu

Çözünen gazın (A), sıvı fazdaki bir B girdisi ile tepkime verdiği (CO_2 ' in monoetanolamin veya sodyum hidroksit çözeltisinde absorpsiyonu gibi) ve gaz fazı direncinin ihmal edildiği ($k_G \rightarrow \infty$) durumda, sıvı fazdaki tepkime tersinmez ve A' ya göre m., B' ye göre n. derece ise



şeklindeki bir tepkime için tepkime hızı

$$r_A = -\frac{1}{V_L} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{zV_L} \frac{dN_B}{dt} = k_{m,n} C_A^m C_B^n \quad (2.72)$$

bağıntısı ile verilebilir (Danckwerts, 1970; Sherwood et al., 1975; Carberry, 1976; Froment and Bischoff, 1979).

Eşitlik 2.72., sıvıda herhangi bir noktadaki tepkime hızını (yerel tepkime hızı) verecektir. Basit homojen tepkimelerin aksine yerel tepkime hızı hem arayüze dik olan uzaklık (x) ile, hem de zaman (t) ile değişecektir ($r=r(x,t)$). Burada sorun A ve B' nin derişim profillerini konuma ve zamana bağılı olarak elde etmektir. Eğer yığın akımı olmayıp, sadece moleküler difüzyon söz konusu ise A ve B için aşağıda verilen eşitliklerin çözülmesi gerekir. Burada ∇^2 Laplace operatörüdür ve çeşitli koordinatlarda açılımı literatürden bulunabilir (Bird et al., 1960).

$$D_A \nabla^2 C_A = \frac{\partial C_A}{\partial t} + k_{m,n} C_A^m C_B^n \quad (2.73)$$

$$D_B \nabla^2 C_B = \frac{\partial C_B}{\partial t} + z k_{m,n} C_A^m C_B^n \quad (2.74)$$

Eğer x yönünde yayınma ve yatışkın durum sözkonusu ise, aşağıdaki gibi basitleştirilebilen eşitliklerin çözümü gerekmekte, bu da ancak sayısal çözümle mümkün olabilmektedir.

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k_{m,n} C_A^m C_B^n \quad (2.75)$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} = z k_{m,n} C_A^m C_B^n \quad (2.76)$$

Eşitlik 2.75. ve 2.76.'yı çözmek için aşağıdaki sınır koşulları kullanılabilir (Danckwerts, 1970; Carberry, 1976).

$$x = 0 \quad ; \quad C_A = C_A^* \quad (2.77)$$

$$x = 0 \quad ; \quad \frac{dC_B}{dx} = 0 \quad (2.78)$$

$$x = \delta \quad ; \quad C_A = C_{A_0} \quad (2.79)$$

$$x = \delta \quad ; \quad C_B = C_{B_0} \quad (2.80)$$

C_A , sıvı filmi içinde ve hatta gaz sıvı arayüzeyinde sıfıra düşmüş olabileceği için Eşitlik 2.79.' yerine filmde yığına A' nin akısı

$$-D \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=\delta} = k_{m,n} C_{A_0}^m C_{B_0}^n (1 - a \delta) \quad (2.81)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $(1-a\delta_L)$ sıvı filminin hacmi başına sıvı yığın hacmini göstermekte olup yukarıda belirtilen koşullar ile Eşitlik 2.75. ve 2.76.' nin çözümüyle ve Film modeline göre elde edilen A ve B' nin derişim profilleri Şekil 2.12.' de toplu halde verilmiştir.

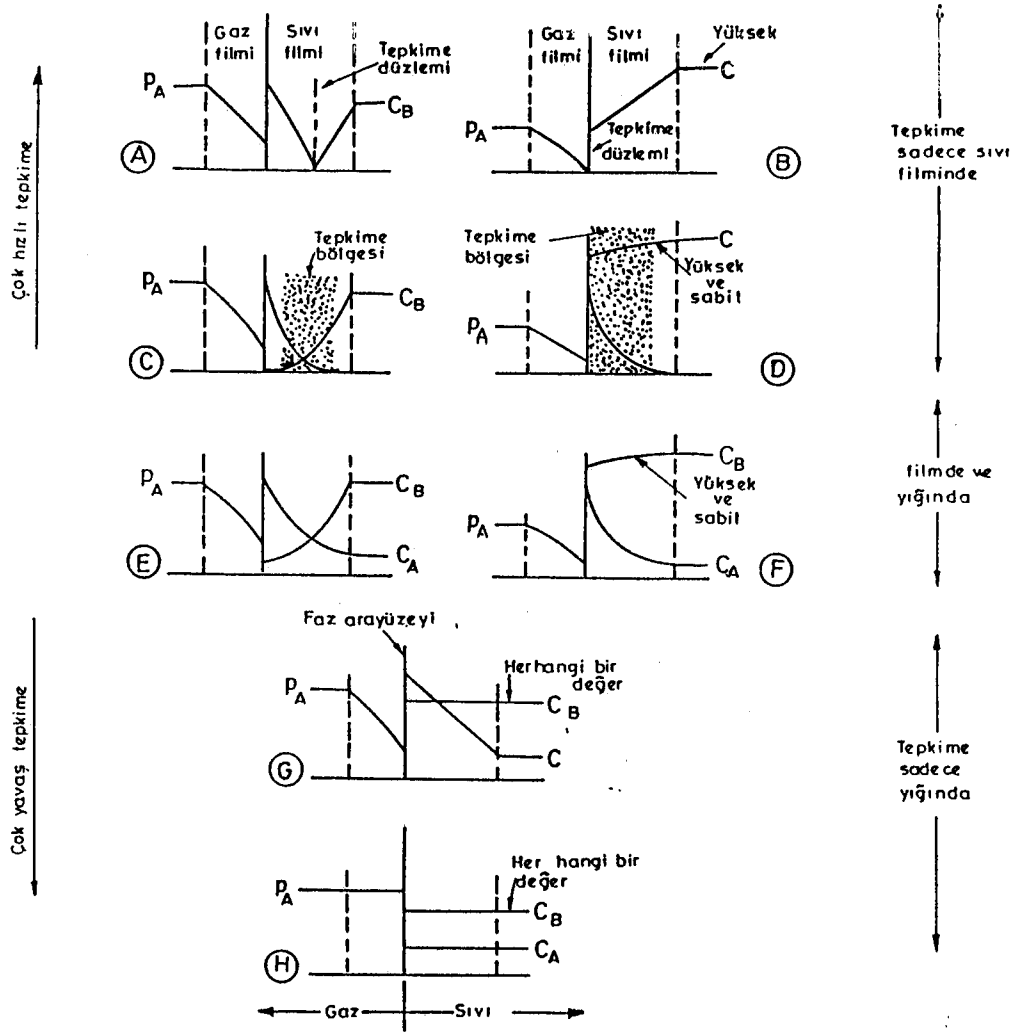
Gaz-sıvı tepkimelerinin gerçekleştirildiği cihazların tasarımı yapılırken, önce hangi rejimde olunduğunun bilinmesi gerekir. Bu ise tepkime kinetiğinin bilindiği hallerde temel tepkime rejimlerinin verildiği Şekil 2.13.' deki grafik yardımıyla kolayca gerçekleştirilebilir. Ancak bazen tersi işlemin yapılması gerekli olup kinetiği bulmak için de bölgeyi (rejimi) bilmek gerekir. Hangi tepkime bölgesinde bulunduğu, tasarımın yapıldığı koşullara bağlıdır. Tepkime kinetiği biliniyorsa, tasarım koşullarına göre \sqrt{M} ve E_i değerleri bilinmekte ve böylece söz konusu Şekil 2.13. ile rejim saptanabilmektedir.

Kinetik bilinmiyorsa yine de rejim bulunabilmekte; tersine gidilerek kinetiğin elde edildiği bu yöntemde Şekil 2.14. faydalı olmaktadır. Çizelge 2.5. ve Şekil 2.14.' e göre hareket ederek çeşitli laboratuvar cihazlarında, örneğin bir karıştırmalı kapta inceleme yapılabilir. Böylece rejim belli ise o bölge için, absorpsiyon hız eşitliği kullanılarak cihazın boyutlandırılması yapılır. Buradaki inceleme, gaz-sıvı tepkimelerinin gerçekleştirileceği cihaza göre değiştiğinden, hangi cihazın kullanılacağını yine tepkime bölgesi (rejimi) belirler. Özellikle tasarım için gerekli olan Şekil 2.12., 2.13. ve 2.14.' deki bu grafikler ve Çizelge 2.5.' de aşağıdaki parametre ve değişkenler özel önem taşır.

1. Film dönüşüm parametresi, M

Bir tepkimenin hızlı veya yavaş oluşuna bağlı olarak gaz-sıvı arayüzey alanı veya sıvı yığın hacmi tasarıma esas olabilir. Bu kriteri kinetik rejimle ilişkili şekilde belirleyen bir faktör olarak film dönüşüm parametresinden yararlanılır (Levenspiel, 1972; Charpentier, 1981). Aşağıdaki tarzda tanımlanan film dönüşüm parametresi

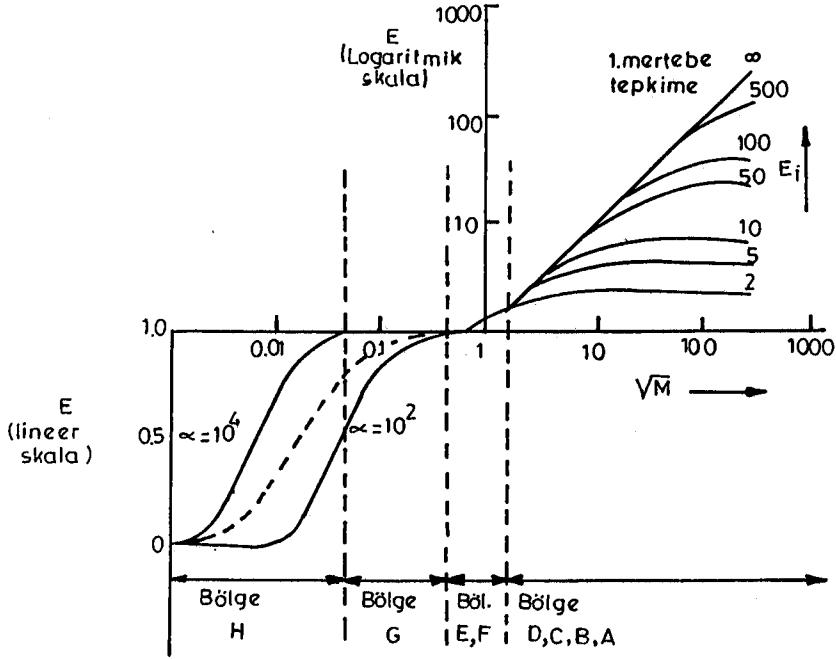




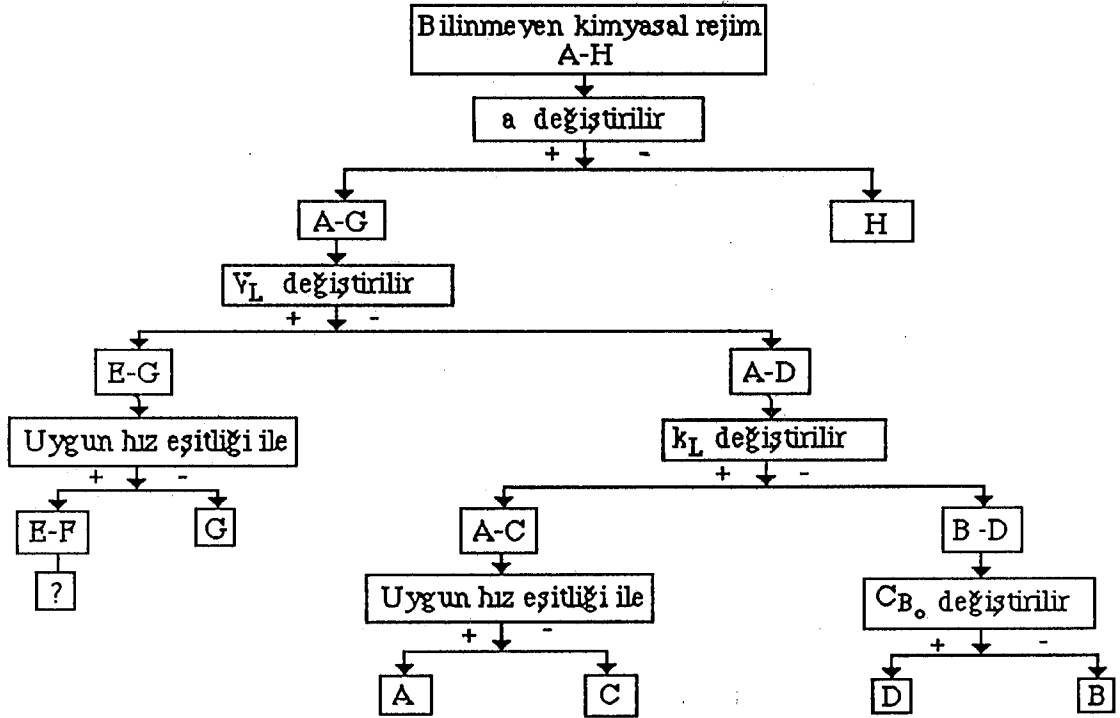
Şekil 2.12. $A(g)+zB(s) \longrightarrow \text{Ürünler (s)}$, kimyasal absorpsiyon sistemi için çeşitli kinetik rejimlerde Film modeline göre arayüzdeki derişim profilleri (Levenspiel, 1972).

Çizilge 2.5. Kimyasal absorpsiyon hızına etki eden faktörler (Charpentier, 1981; Levenspiel and Godfrey, 1974)

Değişkenler	Kinetik rejimler							
	A	B	C	D	E	F	G	H
C_B	+	-	+	+	+	+	+	+
P_A	+	+	+	+	+	+	+	+
A	+	+	+	+	+	+	+	-
V_L	-	-	-	-	+	+	+	+
k_L	+	-	+	-	+	+	+	-
k_G	+	+	+	+	+	+	+	-
k_2	-	-	+	+	+	+	+	+



Şekil 2.13. İkinci mertebe tepkime için artma faktörü grafiği (Charpentier, 1981).



Şekil 2.14. Kinetik rejimin bulunmasına yarayan şema (Levenspiel and Godfrey, 1974; Charpentier, 1981; Jubran, 1989).

$$M = \frac{\text{Filme mümkün olabilen maksimum dönüşüm}}{\text{Film boyunca difüzyonla maksimum taşınım}} \quad (2.82)$$

$$M = \frac{k_2 C_A^* C_{B_0} \delta_L}{D_A (C_A^* - C_{A_0})} = \frac{k_2 C_{B_0} \delta_L^2}{D_A} = \frac{D_A k_2 C_{B_0}}{k_L^2} = Ha^2 \quad (2.83)$$

daha genel olarak Hatta sayısı cinsinden

$$\sqrt{M} = \text{Hatta sayısı (Ha)} = \frac{1}{k_L} \sqrt{\frac{2}{m+1} D_A k_{m,n} C_A^{*m-1} C_{B_0}^n} \quad (2.84)$$

şeklinde yazılabilir. $\sqrt{M} \gg 1$ ise tüm tepkime filmde olur ve yüzey alanı hız kontrol edici faktör olur. Diğer taraftan $\sqrt{M} \ll 1$ ise tepkime filmde oluşmaz ve sıvı yığınının hacmi hızı kontrol eder. Şekil 2.12. ile bağlantılı ve daha kesin olarak aşağıdaki durumlar irdelenebilir.

1. $\sqrt{M} > 3$ ise tepkime filmde oluşur ve A, B, C ve D rejimleri geçerli olur.
2. $0.02 < \sqrt{M} < 3$ ise E, F ve G rejimleri geçerli olur
3. $\sqrt{M} < 0.02$ ise sonsuz yavaş tepkime bölgesi H söz konusudur.

\sqrt{M} yeteri kadar büyük ise büyük arayüzey oluşturulabilen temas cihazları önerilebilir. Bu tip cihazlarda karıştırma için gerekli enerji özel önem taşır. Diğer taraftan \sqrt{M} çok küçük ise büyük bir sıvı hacmi gerekli olup burada büyük arayüzey oluşturmanın önemi azdır. Hızlı tepkimeler için spray veya kademeli kolonlar, yavaş tepkimeler için ise kabarcıklı kolonlar etkili olur.

2. Kimyasal tepkimenin fiziksel kütle aktarım hızına etkisini belirleyen ve

$$E = \text{Artma faktörü} = \frac{R_{\text{kimyasal}}}{R_{\text{fiziksel}}} = \frac{\text{Kimyasal tepkimeli kütle aktarım hızı}}{C_{A_0} = 0 \text{ ile fiziksel kütle aktarım hızı}} \quad (2.85)$$

şeklinde tanımlanan artma faktörü aşağıda tepkime rejimi bölgelerine göre irdelenmektedir.

Sonsuz yavaş tepkime bölgesi $\sqrt{M} < 0.02$ (Bölge H): Bu bölgede, fiziksel absorpsiyona oranla daha yavaş olan tepkime hızı kütle aktarımını sınırlamakta ve tepkime tamamen sıvı yığınının olmaktadır. Daha çok alifatik ve alkil aromatik bileşenlerin hava

oksijeni ile tepkimelerinin (organik tepkimeler) görüldüğü bu rejimde artma faktörü $E < 1$ dir (Levenspiel, 1972; Doraiswamy and Sharma, 1984; Jubran, 1989; Charpentier, 1981).

Yığılda yavaş tepkime bölgesi $0.02 < \sqrt{M} < 0.3$ (Bölge G): Tepkime hızı aktarım hızına yakın olup tepkime yine sıvı yığnında gerçekleşmektedir. Bu bölgede $\alpha > 10^2$ ve $C_{A_0} = 0$ ise $E = 1$, değilse $E < 1$ dir. Bu durum daha çok CO_2 ' in sulu karbonat ve O_2 ' in $CuCl$ ' in sulu asidik çözeltileri ile absorpsiyonunda, organik bileşiklerin oksitlenmesinde ortaya çıkmaktadır (Levenspiel, 1972; Doraiswamy and Sharma, 1984).

Orta hızlı tepkime bölgesi $0.3 < \sqrt{M} < 3$ (Bölge E ve F): Tepkime hızı kütle aktarım hızından daha etkindir ve tepkime kısmen sıvı yığnında kısmen de sıvı filmde oluşmaktadır. CO_2 ' in tampon karbonat çözeltileri ile absorpsiyonunun, kağıt endüstrisindeki siyah sıvının oksidasyonu işlemlerinin gerçekleştiği bu bölgede artma faktörü $E > 1$ dir (Levenspiel, 1972; Doraiswamy and Sharma 1984).

Hızlı tepkime bölgesi $\sqrt{M} > 1$ (Bölge C ve D): Bu durumda tepkime sadece filmde oluşmaktadır. CO_2 ' in amin ve bazik çözeltiler ile; NO ' in $KMnO_4$, $NaClO_2$, $NaOH$ çözeltileri ile; Cl_2 ve N_2O_4 ' in su ile; O_2 ' in bakır klorürün asidik çözeltileri ve sulu sodyum sülfat çözeltileri ile absorpsiyonunun gerçekleştiği bu rejimde artma faktörü $E > 1$ ' dir (Doraiswamy and Sharma, 1984). Bu bölge daha ayrıntılı olarak aşağıdaki gibi iki alt grupta incelenebilir.

- a) Hızlı, sözde 1. mertebe tepkime bölgesi ($3 < \sqrt{M} < E_i/2$): $C_{B_0}/C_{A^*} > 1$ ise $E = \sqrt{M}$ dir.
- b) Genel hızlı tepkime bölgesi ($E_i/2 < \sqrt{M} < 10E_i$): Bu bölgede artma faktörü E için bir analitik çözüm yoktur, grafiksel yöntemle yaklaşık değer elde edilebilir (Levenspiel, 1972).

Ani tepkime bölgesi ($\sqrt{M} > 10E_i$): Burada tepkime hızını A ve B reaktanlarının yayınma hızı kontrol eder ve artma faktörü ani tepkime bölgesi artma faktörüne eşit olup $E = E_i = 1 + (D_B C_{B_0} / z D_A C_{A^*})$ şeklinde verilebilir. Bu durum daha çok CO_2 ' in sulu monoetanolamin çözeltileri ile; H_2S ve merkaptanların $NaOH$ çözeltileri ile, CO ' in bakır amonyum klorür çözeltileri ile absorpsiyonunda ortaya çıkmaktadır (Doraiswamy and Sharma, 1984).

2.5. Gaz-Sıvı Tepkime Rejimleri

Bölüm 2.4.2. ve Şekil 2.12.'de kısaca değinilen tepkime rejimleri bu bölümde ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2.5.1. Çok yavaş tepkime bölgesi: $\sqrt{M} < 0.02$ (Bölge H)

Bu durumda tepkime hızı fiziksel absorpsiyon hızına oranla daha yavaştır. Böylece aktarımı sınırlayıcı hız, tepkime hızı olmaktadır. Tipik olarak organik tepkimelerde görülen bu rejimde, $E < 1$ dir. Burada kütle aktarımı önemli olmamakta, A' nın yığın derişimi $C_{A_0} \approx C_A^*$ olmakta ve bu bölge için B' nin derişimi önemli ölçüde değişmemektedir (tepkime çok yavaş). Derişim profili Şekil 2.12.' de verilmiştir. Filmde tepkime olmadığı dikkate alınrsa, absorpsiyon hızı

$$R_A a = k_L a \left(C_A^* - C_{A_0} \right) = k_{m,n} C_{A_0}^m C_{B_0}^n \quad (2.86)$$

şeklinde yazılabilir. A' nın yığın derişimi C_{A_0} ; C_A^* ' a yakındır (C_A^* , çözünmüş gazın arayüzey denge derişimidir). Ancak bu yığın derişimi, tepkime hızına ve α ' a bağlı olarak C_A^* den küçük olabilir ve genelde \sqrt{M} ve α ' nın bir fonksiyonu olarak

$$C_{A_0} = f(\sqrt{M}, \alpha) = \frac{C_A^*}{1 + \frac{k_{m,n} C_A^{*m-1} C_{B_0}^n}{k_L a}} = \frac{C_A^*}{1 + \frac{m+1}{2} \alpha M} \quad (2.87)$$

şeklinde verilebilir. Burada $\alpha = \frac{1}{a \delta} = \frac{\text{Toplam sıvı hacmi}}{\text{Film bölgesindeki sıvı hacmi}}$ şeklinde tanımlanmıştır. Absorpsiyon hızı için,

$$k_{m,n} C_A^{*m-1} C_{B_0}^n \ll k_L a \quad (2.88)$$

koşulu uyarınca

$$R_A a = k_{m,n} C_A^{*m-1} C_{B_0}^n \quad (2.89)$$

ve genelde

$$R_{Aa} = \frac{k_L a C_L^*}{1 + \frac{k_L a}{k_{m,n} C_L^{*m-1} C_{B_0}^*}} \quad (2.90)$$

sonucu yazılabilir. Çok yavaş tepkime koşulu (Eşitlik 2.88.), Eşitlik 2.90.' la birlikte gözönüne alınırsa Bölge H için Eşitlik 2.89. elde edilebilir. Eşitlik 2.89.' dan görüleceği gibi absorpsiyon hızı, sıvı hacmi ile orantılıdır. Bu nedenle bu bölgede çalışılacaksa sıvı hacminin büyük olduğu bir cihaz, örneğin kabarcıklı kolon (bubble column) kullanımı çok uygundur. Bu bölgede gaz-sıvı tepkimelerinin kinetiği incelenebilir.

2.5.2. Yığında yavaş tepkime bölgesi: $0.02 < \sqrt{M} < 0.3$ (Bölge G)

Eğer \sqrt{M} artarsa tepkime hızı, kütle aktarım hızına yaklaşır. Bu bölgede tepkime hızı kütle aktarım hızından büyüktür. Tepkime hızı arttıkça A' nin yığın derişimi C_A^* ' dan sıfıra kadar düşebilmektedir. Burada α ' nın dikkate alınması gerekir. Bu bölgede

$$\alpha > 10^2 \quad \text{ise} \quad C_{A_0} = 0 \quad (2.91)$$

$$k_{m,n} C_A^{*m-1} C_{B_0}^n \gg k_L a \quad (2.92)$$

koşulları sağlandığında; absorpsiyon hızı, filmde tepkime olmadığı durumda Eşitlik 2.90.' dan

$$R_{Aa} = k_L a C_L^* \quad ; \quad E = 1 \quad (2.93)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik 2.91. koşulu geçerli değilse C_{A_0} sıfır olmayıp Hatta sayısı (\sqrt{M}) yine 1' den küçüktür. Bu bölge için absorpsiyon hızı doğrudan arayüzey alanı ile orantılı olup derişim profili, Şekil 2.12. ile verilmiştir ($\alpha > 10^2$). Sıvı hacminin büyük olması koşulu ile " $k_L a$ " nın büyük olduğu mekanik karıştırılmalı tank reaktörü bu bölge için uygundur. Tepkime, yine B' nin derişim profilini etkileyecek durumda değildir ve $k_L a$ (hacimsel kütle aktarım katsayısı) ölçümünde bu bölge kullanılabilir.

2.5.3. Orta hızlı tepkime bölgesi: $0.3 < \sqrt{M} < 3$ (Bölge E ve F)

Burada \sqrt{M} nin artması ile tepkime hızı kütle aktarım hızından daha etkin olmaya başlamıştır. Tepkime artık filmde de gerçekleşmeye başladığından A' nin derişim profili

filmde bükülme gösterir ve artma faktörü $E > 1$ olur. Ayrıca B' nin derişim profili de bozulmaya başlamış ve sıvı hacminin hiçbir önemi kalmamıştır. Şekil 2.12.' de derişim profili gösterilen bu bölge için artma faktörü

$$E = \sqrt{1 + M} \quad (2.94)$$

şeklinde verilebilir. Birim sıvı hacmi başına absorpsiyon hızı ise aşağıda görüldüğü gibi olup burada yine $k_L a$ önemlidir. Bu bölge " k_L " ve " a " nın ayrı ayrı bulunmasına yarar.

$$R_A a = E k_L a C_A^* = \sqrt{1 + M} k_L a C_A^* \quad (2.95)$$

2.5.4. Filmde hızlı tepkime bölgesi: $\sqrt{M} > 3$ (Bölge C ve D)

Bu durumda tepkime, sadece filmde gerçekleşir ve artma faktörü $E > 1$ dir. Birim sıvı hacmi başına absorpsiyon hızı ise

$$R_A a = E k_L a C_A^* \quad (2.96)$$

bağıntısı ile verilir. Artma faktörü (E) ve Hatta sayısı \sqrt{M} arasındaki ilişki bazı özel haller için Şekil 2.15.' de verilmiştir. Bilinen kinetik yanında \sqrt{M} ve E_i yardımıyla E' nin değeri söz konusu bu şekilden okunur. Bu bölge Şekil 2.15.' de daha ayrıntılı şekilde görüldüğü gibi iki alt kısma ayrılarak incelenebilir. Absorpsiyon hızı doğrudan " a " ile orantılı olduğundan burada rafli veya dolgulu kolon kullanılabilir.

2.5.4.1. m. dereceden tepkime bölgesi: $3 < \sqrt{M} < E_i/2$

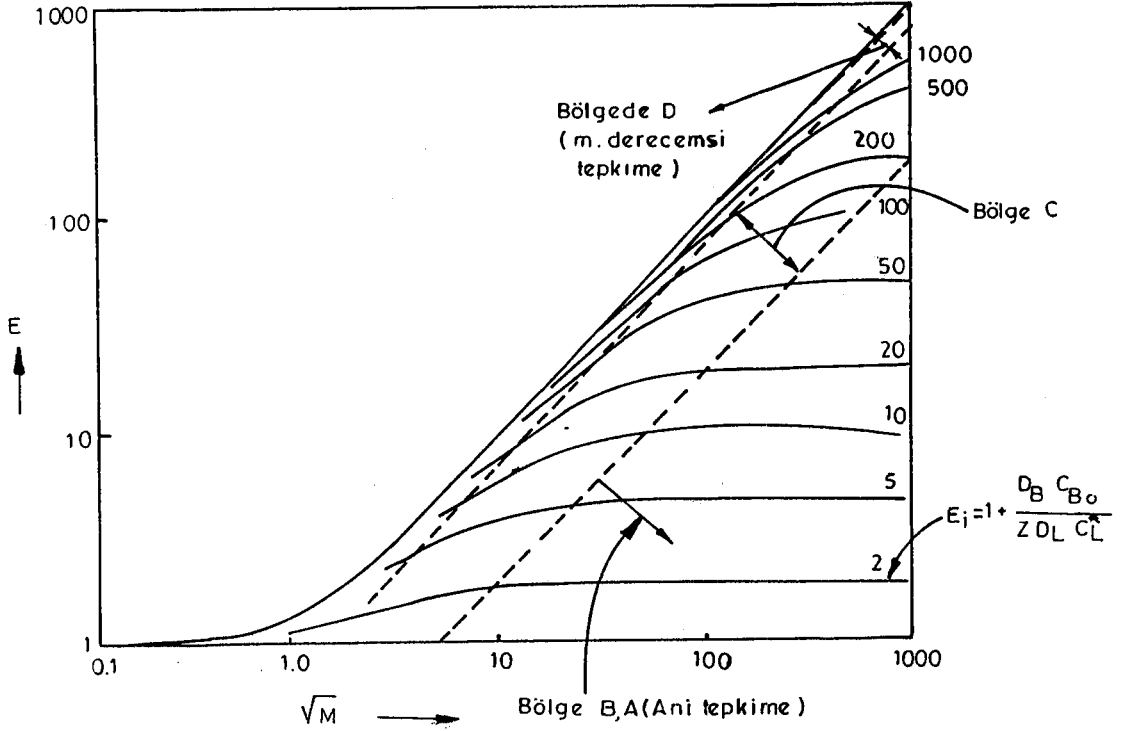
Eğer B' nin derişimi önemli ölçüde değişmiyorsa $\left(\frac{C_{B_0}}{C_A^*} \gg 1 \right)$ tepkime hızı

$$r_A = \left(k_{m,n} C_{B_0}^n \right) C_A^m = k_m C_A^m \quad (2.97)$$

şeklinde verilebilir. Bu bölge için artma faktörü, $E = \sqrt{M}$ ifadesiyle bulunabilir (Şekil 2.14). Böylece birim sıvı hacmi başına absorpsiyon hızı için

$$R_A = k_L a C_A^* \sqrt{M} = a \sqrt{\frac{2}{m+1} D_A k_{m,n} C_A^{m-1} C_{B_0}^n} \quad (2.98)$$

yazılabilir. Eşitlik 2.98.' den görüldüğü gibi absorpsiyon hızı, k_L ' den (sıvı hidrodinamiğinden) bağımsızdır. Bu bölge, etkin gaz-sıvı arayüzeyi (a) ölçümünde çok kullanılır. Eğer bu bölgede çalışıldığı biliniyorsa ve



Şekil 2.15. 2. mertebe tepkime için artma faktörü grafiği ($\sqrt{M} > 3$), (Charpentier, 1981; Jubran, 1989).

- (a) Tepkime kinetiği belli ise ($D_A, k_{m,n}, C_A^{*m+1}, C_{B_0}^n$ belli) etkin gaz-sıvı arayüzey alanı a , Eşitlik 2.98.' den doğrudan bulunur ve absorpsiyon hızı ölçülür.
- (b) Tepkime kinetiği belli değilse absorpsiyon hızı ve arayüzey alanı (A_m) bir laboratuvar cihazında (örnek olarak karıştırılmalı kap) ölçülüp etkin gaz-sıvı arayüzeyi aşağıdaki eşitlik yardımı ile bulunabilir.

$$\frac{R_A a}{R_A A_m} = \frac{\text{Cihazda absorpsiyon hızı}}{\text{Karıştırılmalı kapta absorpsiyon hızı}} = \frac{a}{A_m} \quad (2.99)$$

Bu bölge için derişim profili. Şekil 2.12.' de gösterilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi C_A' 'nın sıfır olduğu yer δ sıvı film kalınlığından daha küçük bir uzaklıktadır (Eşitlik 2.79). Bu uzaklık kabaca $\delta_{\text{eff}} = \delta/E$ şeklinde verilebilir.

2.5.4.2. Genel hızlı tepkime bölgesi: $E_i/2 < \sqrt{M} < 10 E_i$

Bu durumda analitik çözüm mümkün olmadığından artma faktörü E grafiksel yöntemle bulunabilir. Bu bölge için derişim profili Şekil 2.12' de verilmiştir.

$$R_{Aa} = E k_L a C_A^* \quad (2.100)$$

2.5.5. Ani tepkime bölgesi: $\sqrt{M} > 10 E_i$ (Bölge A ve B)

Tepkime hızının çok büyük olduğu bu bölgede A ve B' nin yayınma hızları absorpsiyon hızını yönetmektedir. Bu durumda filmde, her iki bileşenin derişimlerinin sıfır olduğu bir "tepkime düzlemi" sözkonusu olup absorpsiyon hızı, bileşenlerin bu düzleme gelme hızlarına eşittir. Bu durumda $E=E_i$ olur ve birim sıvı hacmi başına absorpsiyon hızı

$$R_{Aa} = k_L a C_A^* E_i = k_L a C_A^* \left[1 + \frac{D_B}{z D_A} \frac{C_{B_o}}{C_A^*} \right] \quad (2.101)$$

şeklinde yazılabilir. Ayrıca absorpsiyon hızı

$$\frac{D_B}{z D_A} \frac{C_{B_o}}{C_A^*} \gg 1 \quad (2.102)$$

koşul eşitliği uyarınca

$$R_{Aa} = k_L a \frac{D_B C_{B_o}}{z D_A} \quad (2.103)$$

bağıntısı yardımıyla da ifade edilebilir. Bu bölge, $k_L a$ ölçümünde kullanılabileceği gibi gaz tarafı kütle aktarım katsayısını belirlemek üzere $k_G a$ ölçümüne de yarar.

2.5.6. Çözünürlük verilerinden kinetik rejim için ip uçları.

Filmde olan tepkimeler için faz dağılım katsayısı H, gaz fazı direncinin önemi hakkında bilgi verebilir. Bu durumu gösterebilmek için A' nın düzgün gaz ve sıvı filmi boyunca kütle aktarımı eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$-\frac{1}{A} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_{G_A}} + \frac{H_A}{k_{L_A}}} \Delta P_A \quad (2.104)$$

Az çözünen gaz için H_A büyüktür, böylece hız eşitliğinde diğer terimlerin değişmediği düşünülürse, sıvı filmi direnç terimi büyür. Çok çözünen gazlar için ise bu terim ihmal edilebileceğinden gaz filmi direnci hakimiyet kazanır. Diğer bir deyişle gazların çok çözünümünde gaz filmi direnci, az çözünümünde ise sıvı filmi direnci önemli olur.

bağıntıları oluşturulabilir. Gaz fazı karıştırma hızı arttırıldığında; absorpsiyon hızı ve tepkime hızı artarsa, gaz fazı direnci önemlidir. Hız artmıyorsa, gaz fazı direncinin ihmal edilebileceği söylenebilir. Böyle bir sistemde değiştirilebilen parametreler aşağıda belirtilmiş olup A , V_L veya her ikisinin birden değiştirilmesi durumunda:

- $\frac{dN_A}{dt}$, V_L ' den bağımsız A ile ilişkili ise $\sqrt{M} > 3$ ve bu durumda A , B , C veya D rejimlerinden biri geçerli olacaktır.
- A ve V_L ' nin her ikisi de $\frac{dN_A}{dt}$ 'ye bağımlı ise $0.02 < \sqrt{M} < 3$ ve E , F veya G rejimlerinden biri geçerli olacaktır.
- $\frac{dN_A}{dt}$, V_L ile bağımlı A ' dan bağımsız ise $\sqrt{M} < 0.02$ ve H rejimi geçerli demektir.

İlgilendiğimiz sistemin bu üç rejimden hangisine girdiği diğer fiziksel faktörlerin değiştirilmesiyle tespit edilebilir. Hız denklemlerini oluşturmak ve hızı kontrol eden rejimleri belirlemek üzere kullanılan metodlar bu çalışmada incelenen durumlar (süspansiyonlar) için de uygulanabilir.

2.6. Gazların Süspansiyonlarla Absorpsiyonunda Katı Fazın Sıvı Faz İçerisinde Çok Az Çözündüğü Durum

Bu bölümde sıvı içerisinde asılı katıların bulunduğu ortamda gaz absorpsiyonu problemi üzerinde durulacaktır. Katı, bu ortamda çok az da olsa çözünmekte ve tepkime, çözülmüş gaz ve çözülmüş katı madde arasında olmaktadır. Bu oldukça önemli bir endüstriyel problem olup, örnek olarak kauçuk dolgu maddesi, pigment ve diğer amaçlarla kullanılmak üzere çöktürülmüş CaCO_3 üretimi için CO_2 ' nin su- Ca(OH)_2 çözeltisinde absorpsiyonu gösterilebilir. Burada kireç suda oldukça az çözünür ve tepkime çözülmüş CO_2 ve OH^- arasında oluşur. Benzer şekilde seyreltik SO_2 karışımlarının su- Ca(OH)_2 süspansiyonlarında absorpsiyonu da bu konunun güzel bir örneğini teşkil eder.

Burada izlenen işlemler gaz-sıvı-katı sistemler ile ilgili olmasına karşın sıvı-sıvı-katı sistemlerine de kolayca uygulanabilir. Problem aşağıdaki gibi formüllendirilebilir.



A ve B arasındaki tepkimenin A ve B' ye göre birinci mertebeden olduğu varsayılabilir. Bu problem Ramachandran ve Sharma (1969) tarafından aşağıda belirtilen iki ana gruba ayrılmıştır (Doraiswamy and Sharma, 1984).

2.6.1. Katı fazın sıvı faz filmi içerisindeki çözünürlüğünün ihmal edilebildiği durum

Katının gaz-sıvı ara yüzeyindeki sıvı filmde çözünmesi, katı derişiminin kısmen az olduğu veya katı parçacığın boyutunun sıvı film kalınlığı ile karşılaştırıldığında kısmen büyük olduğu durumlarda ihmal edilebilir. Kimyasal tepkime olmadığı durumda sıvı film kalınlığıyla, kütle transferine direnç teşkil eden difüzyon film kalınlığı kastedilmektedir.

Bu şartlar altında, B bileşeni filme difüze olurken katının çözünümü ihmal edilebilir ve katı çözünümü ve kimyasal tepkimenin seri bir proses olduğu kabul edilebilir. Bu varsayım eşliğinde

$$\frac{k_{SL} a_p D_A^2}{4k_L^2 D_B} \ll 1 \quad (2.112)$$

koşulu geçerlidir (Juvekar and Sharma, 1973).

Buradaki k_{SL} pratikte 5-40 10^{-3} cm/s aralığında değişmekte ve 0.4 cm/s' e kadar çıkabilmektedir. Genel olarak parçacık ortalama çapının sıvı filmi kalınlığından beş kat büyük olduğu durumlarda geçerli olan Eşitlik 2.112 şartı, daha sonra tekrar irdelenecektir.

Sıvı filmi içersinde katı fazın çözünürlüğünün ihmal edilebildiği hallerde

-Gaz A maddesinin gaz filmi boyunca difüzyonu

-B katisının çözünümü

-Çözünmüş gazın gaz-sıvı arayüzeyi yakınındaki sıvı filmi içinde difüzyonu ve aynı anda tepkimesi

işlemleri sıra ile gerçekleşir.

Yatışkın şartlarda, bu adımların hızlarının aynı olduğu varsayılabilir. Gazın, gaz filmi boyunca difüzyon hızı adımı ve katı çözünüm hızı adımı

$$R'_A = k_{GA} a (P_A - P_{A,i}) \quad (2.113)$$

$$R'_A = \frac{k_{SL} a_p}{Z} ([B_s] - [B_o]) \quad (2.114)$$

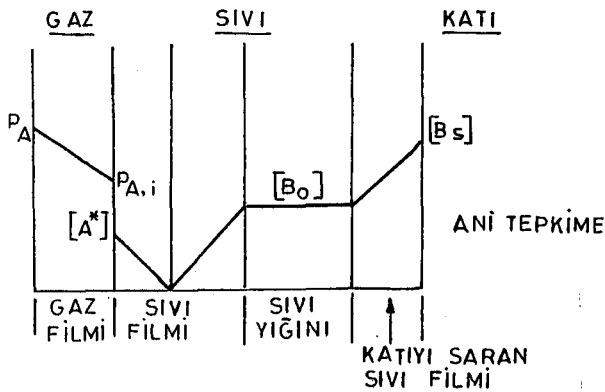
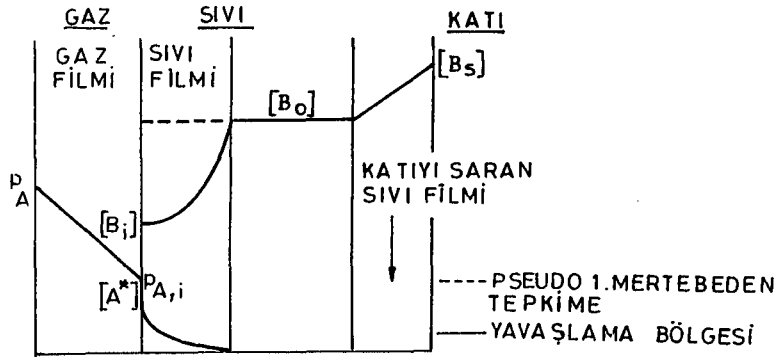
bağıntıları ile modellenebilir. Üçüncü adımın hızı, gazın absorpsiyonu sırasındaki mekanizmalara bağlı olup değişik durumlar için derişim profilleri Şekil 2.16.' da gösterilmiştir. Sözde (pseudo) 1. mertebeden tepkimelerde, çözünmüş maddelerin arayüzeydeki derişimleri pratik olarak sıvı yığınındakiyle aynı olup absorpsiyon hızı aşağıdaki gibi verilebilir.

$$R_A = \frac{\bar{a}H_A P_A \sqrt{D_A k_2 [B_o]}}{1 + \frac{H_A \sqrt{D_A k_2 [B_o]}}{k_{GA}}} \quad (2.115)$$

Burada $[B_o]$ için

$$[B_o] = [B_s] - \frac{zR_A}{k_{SL} a_p} \quad (2.116)$$

bağıntısı yazılabilir.



Şekil 2.16. Gaz-sıvı-katı sistemlerinde katı fazın sıvı filmi içindeki çözünmemesinin önemsiz olduğu durum için film teorisine dayalı derişim profilleri (Doraiswamy and Sharma, 1984).

Büyük $k_{SL} a_p$ değerleri için, katı parçacıkların çözünmesiyle açığa çıkan direnç önemsiz olur ve absorpsiyon hızı B ile doygun bir çözelti içindekiyle aynı olur ($[B_o] = [B_s]$).

a) Azalan hız (Depletion) bölgesi.

Azalan hız bölgesinde, arayüzeydeki B' nin derişimi $[B_i]$ yığın derişiminden önemli ölçüde düşüktür. B' nin derişimi biliniyorsa Hikita and Asai (1964) metoduyla absorpsiyon hızı hesaplanabilir (Eşitlik 2.117.).

$$R_A' = \frac{\ddot{a} H_A P_A \sqrt{D_A k_2 [B_i]}}{1 + \frac{H_A \sqrt{D_A k_2 [B_i]}}{k_{G_A}}} \quad (2.117)$$

Burada $[B_i]$ değeri madde denkliğiyle aşağıda gösterilen şekilde bulunabilir.

$$[B_i] = [B_s] + \frac{z D_A}{D_B} H_A P_A' z R_A' \left[\left(\frac{H_A}{k_{G_A} \ddot{a}} + \frac{1}{k_L \ddot{a}} \right) \frac{D_A}{D_B} + \frac{1}{k_{SL} a_p} \right] \quad (2.118)$$

b) Ani tepkime bölgesi

Çözünmüş gaz ve çözünmüş katı maddeler arasında ani tepkime olduğu durumda hız için (Bölüm 2.4.' de tepkime hızı sınıflandırılmalarında incelenen) Eşitlik 2.113. ve 2.114.' den faydalanılarak

$$R_A' = \frac{H_A P_A + \frac{D_B [B_s]}{D_A z}}{\frac{H_A}{k_{G_A} \ddot{a}} + \frac{1}{k_L \ddot{a}} + \frac{D_B}{D_A} \frac{1}{k_{SL} a_p}} \quad (2.119)$$

$$P_{A,i} = P_A - \frac{R_A'}{k_{G_A} \ddot{a}} \quad (2.120)$$

$$[B_o] = [B_s] - \frac{z R_A'}{k_{SL} a_p} \quad (2.121)$$

bağıntıları elde edilebilir. Eşitlik 2.119. sadece $P_{A,i} > 0$ ve $[B_o] > 0$ ise geçerlidir. Eğer $[B_o] > 0$ iken $P_{A,i} = 0$ ise absorpsiyon hızı $R_A = k_{G_A} \ddot{a} P_A$ şeklinde verilebilir ve işlem gaz-filmi direnci ile kontrol edilir. Eğer $[B_o] = 0$ iken $P_{A,i} > 0$ ise absorpsiyon hızı $R_A' = k_{SL} a_p [B_s] / z$ olarak verilir ve işlem katının çözünme hızı ile kontrol edilir (Doraiswamy and Sharma, 1984).

2.6.2. Katı fazın sıvı faz filmi içerisindeki çözünürlüğünün önemli olduğu durum

Eğer katı parçacıkların ortalama çapı sıvı filmi kalınlığından hayli küçükse ($dp < \delta/5$) sıvı filmde katı çözünümü önemli olur. Bu durum için, katı çözünmesi ile kimyasal tepkime ve A' nın difüzyonu ile katı çözünümü paralel adımlar olarak ilerler. Eşitlik 2.112' de verilen şartın tersi Eşitlik 2.122' de verilmiştir.

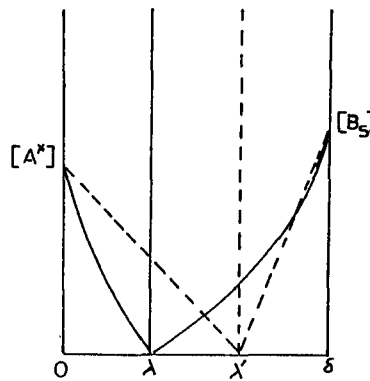
$$\frac{k_{SL} a_p D_A^2}{4k_L^2 D_B} \gg 1 \quad (2.122)$$

Eğer absorpsiyon hızı sözde (pseudo) 1. mertebeden bir tepkimeyle birlikte ilerliyorsa o zaman B' nin arayüzey ve yığındaki derişimi aynı olur. Bu nedenle katı maddelerin filmde aynı anda çözünmeleri, bağıl absorpsiyon hızına bir katkıda bulunmayacaktır.

a) Ani tepkime

Bir ani tepkime için derişim profilleri Şekil 2.17.' de gösterilmiştir. Burada ani tepkime için

$$\frac{\sqrt{D_A k_2 [B_s]}}{k_L} \gg \frac{[B_s]}{z [A^*]} \left(1 + \frac{k_{SL} a_p D_A^2}{4k_L^2 D_B} \right) \quad (2.123)$$



- Katı parçacık içermeyen çözeltiler için derişim profilleri
 _____ Küçük katı parçacık içeren çözeltiler için derişim profilleri

Şekil 2.17. Ani bir tepkimede, katının sıvı filmi içerisindeki çözünmesinin önemli olduğu durum için derişim profilleri (Doraiswamy and Sharma, 1984).

Eşitlik 2.131.' in $k_{SL}a_p=0$ olduğunda ani tepkimeli gaz absorpsiyonu eşitliğine indirgendiği görülür ve $k_{SL}a_p$ büyük bir değer olduğunda katı çözünmesi son derece hızlanır ve tepkime düzlemi gaz-sıvı arayüzeyine doğru kayar ($\lambda \rightarrow 0$). Bu durumda spesifik absorpsiyon hızı

$$R_A = \frac{[B_s]}{z} \sqrt{D_B k_{SL} a_p} \quad (2.133)$$

eşitliği ile ifade edilebilir. Bu eşitlik ancak

$$\sqrt{\frac{k_{SL} a_p}{D_B}} \delta > 5 \quad (2.134)$$

$$\frac{[B_s]}{z} \gg [A^*] \quad (2.135)$$

koşullarında geçerlidir. Bu şartlar altında absorpsiyon hızı partikül yüklemesinin (w) kare kökü ile orantılı hal alır ($R_A \propto \sqrt{a_p} \propto \sqrt{w}$).

Denklem 2.133 bağımsız olarak türetilir. $[B_s]$ ' nin $[A^*]$ ' dan çok büyük olması durumunda tepkime düzlemi arayüzeye kayar ve pratik açıdan $\lambda=0$ olarak alınabilir. Böyle durumlarda Eşitlik 2.124. ihmal edilebilir ve $0 < x < \delta$ sınır şartları için, B' nin taşınımını tanımlayan 2.125. denklemi kullanılır. Eşitlik 2.125 integre edilerek

$$R_A = \frac{D_B}{z} \left(\frac{d[B]}{dx} \right) \quad (2.136)$$

$$R_A = \frac{[B_s]}{z} \sqrt{D_B k_{SL} a_p} \coth \left(\sqrt{\frac{k_{SL} a_p}{D_B}} \delta \right) \quad (2.137)$$

eşitlikleri elde edilir. Burada $\sqrt{\frac{k_{SL} a_p}{D_B}} \delta > 5$ koşulu için Eşitlik 2.137., Eşitlik 2.133.' e indirgenir (Doraiswamy and Sharma, 1984).

Sıvı filmde katı parçacıkların çözünme hızlarının artırılması

Çözünmüş gaz derişiminin $[B_s]$ ' den yüksek olduğu durumlarda, çözünmüş A ve B arasındaki tepkimenin ani olması şartıyla (çok seyreltik SO_2 -Hava karışımının kireç taşı bulamacında absorpsiyonu) B' nin çözünme hızında bir artış olacaktır. Uchida et al. (1975), Uchida and Wen (1977), Uchida et al., (1977) bu durumu incelemişlerdir. Katı parçacıkların ani tepkimeli çözünmesindeki artma faktörünün (enhancement factor) hesabı, film teorisine dayanır. Şekil 2.18' de derişim profilleri görülmektedir.

Eşitlik 2.119., $0 < x < \lambda$ için aşağıdaki gibi verilebilir.

$$D_A \frac{d^2[A]}{dx^2} - \frac{k_{SL} a_p}{z} [B_s] \left(1 + \frac{z[A]}{B_s} \frac{D_A}{D_B} \right) = 0 \quad (2.138)$$

Eşitlik 2.125.-2.130.' dan ve bu bölümde daha önce ortaya konmuş yöntemden yararlanılarak bağıl absorpsiyon hızı (R_A) ve ϕ_D için

$$R_A = \phi_D D_A [A^*] \coth(\phi_D \lambda) + \frac{\phi_D D_B [B_s]}{z} x \left[\coth(\phi_D \lambda) - \frac{1}{\sinh(\phi_D \lambda)} \right] \quad (2.139)$$

$$= \frac{\phi_D D_B [B_s]}{z} \coth[\phi_D(\delta - \lambda)] + \phi_D \left(D_A [A^*] + \frac{2 D_B [B_s]}{z} \right) x \left[\coth(\phi_D \lambda) - \frac{1}{\sinh(\phi_D \lambda)} \right] \quad (2.140)$$

$$\phi_D = \sqrt{\frac{k_{SL} a_p}{D_B}} \quad (2.141)$$

bağıntıları yazılabilir. λ ' nin değeri, Eşitlik 2.128.' den (sınır koşulu) türetilerek bulunan aşağıdaki eşitlikten deneme yanılma ile elde edilebilir.

$$\frac{\phi_D D_B [B_s]}{z} \left[\coth(\phi_D \lambda) - \frac{1}{\sinh(\phi_D \lambda)} \right] + \phi_D \frac{[B_s] D_B}{z} \coth[\phi_D(\delta - \lambda)] - \frac{D_A [A^*] \phi_D}{\sinh(\phi_D \lambda)} = 0 \quad (2.142)$$

Azalan hız (Depletion) Rejimi (ikinci mertebeye tepkimeli)

İkinci mertebeli tepkimeler için aşağıdaki film teorisi eşitliği geçerlidir.

$$D_A \frac{d^2[A]}{dx^2} = k_2 [A][B] \quad (2.143)$$

$$D_B \frac{d^2[B]}{dx^2} + k_{SL} a_p ([B_s] - [B]) = z k_2 [A][B] \quad (2.144)$$

İlgili sınır koşulları ise

$$x = 0, \quad [A] = [A^*], \quad \frac{d[B]}{dx} = 0, \quad [B] = [B_i] \quad (2.145)$$

$$x = \delta, \quad [A] = 0, \quad [B] = [B_s] \quad (2.146)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 2.143 ve 2.144 analitik olarak çözülemez. Bu nedenle Ramachandran and Sharma (1969) tarafından, katı çözünmesi için $([B_s] - [B_0])/2$ şeklinde ortalama bir itici güç varsayımı yapılarak bu problemin yaklaşık çözümü elde edilmiştir.

alınarak aşağıda görüldüğü gibi yeniden düzenlenebilir (Sada et al , 1977 b,c).

$$D_B \frac{d^2[B]}{dx^2} + k_{SL} a_p \phi_s [A] ([B_s] - [B]) = zk_2 [A][B] \quad (2.148)$$

Burada ϕ_s katı çözünmesi için artış faktörü olup

$$\phi_s = \frac{\sqrt{\left(\frac{zk_2 [A] D_B}{k_{SL}^2} \right) \frac{\phi_{sa} - \phi_s}{\phi_{sa} - 1}}}{\tanh \left[\sqrt{\left(\frac{zk_2 [A] D_B}{k_{SL}^2} \right) \frac{\phi_{sa} - \phi_s}{\phi_{sa} - 1}} \right]} \quad (2.149)$$

bağıntısıyla, ϕ_{sa} ise çözünmüş B ve A arasındaki ani tepkimenin artış faktörü olup

$$\phi_{sa} = 1 + \frac{D_A z [A^*]}{D_B [B_s]} \quad (2.150)$$

bağıntısıyla ifade edilebilir. Belirli koşullar altında, katı parçacıkların eş zamanlı çözünmesi B' nin arayüzey derişimi $[B_i]'$ nin $[B_s]'$ ye eşit olmasına neden olur (Doraiswamy and Sharma, 1984).

Sada et al. (1977 b, c), 2.143, 2.144 ve 2.148 denklemlerini numerik olarak çözmüşler, bu çözümleri ile CO_2 ' in, küçük $Ca(OH)_2$ parçacıkları içeren süspansiyonlarda absorpsiyonu çalışmasından elde ettikleri deneysel sonuçlar arasında iyi bir uyum gözlemişlerdir. Genel durumlarda Ramachandran and Sharma (1969)' nın basitleştirilmiş çözümleri de uygun sonuçlar vermektedir.

2.7. Kütle Aktarımına Özgü Parametreler

Bu çalışmada, deney sonuçlarının analizi için özellikle gazların sıvılarda, sulu elektrolit çözeltilerinde ve ikili gaz karışımlarında difüzyon katsayısı, gazların sıvılarda çözünürlüğü, Henry sabiti ve sıcaklıkla değişimi gibi bir dizi parametre hakkında bilgiye gerek duyulmuştur.

2.7.1 Gazların sıvılardaki difüzyon katsayısı

Gazların sıvılarda yayılmasıyla ilgili tüm bilgiler ve eşitliklerin çıkış noktası Stokes-Einstein bağıntısına dayanır. Bu bağıntı, yarıçapı r_0 olan küre şeklindeki bir A parçacığının, dinamik vizkozitesi μ olan sürekli bir sıvı içerisinde hareket etmekte olduğu kabulüne dayanmaktadır. Wilke and Chang (1955), değişik sistemler için ölçülmüş gaz - sıvı değerlerinden faydalanarak ve Stokes-Einstein bağıntısından hareketle aşağıdaki yarı ampirik eşitliği bulmuşlardır.

$$D = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{T (X M)^{1/2}}{\mu V^{0.6}} \quad (2.151)$$

Su için ayrışma faktörü X, nispeten geniş bir sıcaklık aralığında 2.6 olarak verilebilmektedir (Blumhofer, 1984; Westermann, 1988). Teorik olarak verilen $D \propto V^{1/3}$ orantısına karşılık, Wilke and Chang (1955), küçük molar hacimlerde $D \propto V^{0.6}$ olduğunu tesbit etmişlerdir.

2.7.2. Gazların sulu elektrolit çözeltilerindeki difüzyon katsayısı

Wilke and Chang (1955) eşitliğine göre, difüzyon katsayısı ile vizkozite arasında ters bir orantı olması beklenirken, deneysel gözlemler sırasında daha ziyade $z < 1$ olmak üzere, $D \propto \mu^{-z}$ şeklinde bir orantı tesbit edilmiştir (Westermann, 1988; Blumhofer, 1984).

Sıvılarda, Eyring kafes modeline dayanılarak ortaya atılan ve aşağıda sıralanan teorik varsayımlar, konunun açıklanmasında faydalı olmuştur. Çözünmüş moleküller, bir kafesten diğerine hareket etmekte ve burada her defasında aktivasyon eşiği (başlangıcı) ΔG_o^* etkin olmaktadır. Böylece difüzyon katsayısı aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilmektedir (Westermann, 1988; Blumhofer, 1984).

$$D_{H_2O} = k \lambda^2 \exp \left(- \frac{\Delta G_o^*}{RT} \right) \quad (2.152)$$

Böylece, sulu ortama eklenen az miktardaki bir elektrolitin etkisinin, esas itibariyle kafes sabitine değil sadece aktivasyon enerjisine olabileceği söylenebilir. Ayrıca sadece eklenen miktar ile ΔG_o^* değişmekte ve etkilenme çok az olmaktadır. Yapılan yaklaşımlar, varsayımlar ve basitleştirmeler sonucu gazların tuz çözeltilerindeki difüzyon katsayısı için

$$D_S = D_{H_2O}(1 - a.c) \quad (2.153)$$

bağıntısının geçerli olabileceği önerilmiştir. Ratcliff and Holdcroft (1963), madde sabiti a ile viskozite μ arasında, deney verileriyle uyum içerisinde olan aşağıdaki korelasyonu vermişlerdir (Blumhofer, 1984; Westermann, 1988).

$$\log \left(\frac{D_{H_2O}}{D_S} \right) = 0.637 \log \left(\frac{\mu_s}{\mu_{H_2O}} \right) \quad (2.154)$$

2.7.3. Gazların ikili gaz karışımlarındaki difüzyon katsayısı

Gazların klasik kinetik teorisinden hareketle (sert küreler modeli), ikili gaz karışımlarında difüzyon katsayısı D_{AB} aşağıdaki gibi verilebilir.

$$D_{AB} = \text{sabit} \frac{T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P s_{av}} \quad (2.155)$$

Moleküllerin karşılıklı etkileşimleri de gözönüne alındığında, gazların kinetik teorisinden elde edilenden farklı bir sonuç elde edilmiştir. Bu etkileşim, Lennard-Jones potansiyeli olarak tanımlanmış, böylece difüzyon katsayısı için

$$D_{AB} = \frac{0.001858 T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \Gamma_{AB} \Omega} \quad (2.156)$$

ifadesi önerilmiştir (Blumhofer, 1984). Bu çalışmadaki difüzyon katsayısı değerleri Eşitlik 2.155. ve 2.156.' in bir modifikasyonu olan Gilliland (1934) eşitliği ile hesaplanmıştır.

$$D_{AB} = \frac{0.0043 T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{\left(V_A^{1/3} + V_B^{1/3} \right)^2 \cdot P} \quad (2.157)$$

Burada V_A ve V_B , A ve B bileşenleri için moleküler hacimler olup, kısmen tablolardan bulunabildiği gibi kısmen de atomik yarıçaplardan hesaplanabilmektedir (Blumhofer, 1984; Westermann, 1988).

2.7.4. Gazların sıvılarda çözünürlüğü

Termodinamik dengede, bir gaz bileşen A 'nın gaz ve sıvı fazdaki dağılımı pratikte değişik şekillerde tanımlanabilen bir dağılım katsayısı ile kontrol edilmektedir. Zor çözünen bir gaz özel durumunda, f_A fugasite, x_A çözünmüş gazın sıvı içerisindeki mol kesri olmak üzere Henry kanunu aşağıdaki gibi verilebilir.

$$f_A = H' x_A \quad (2.158)$$

Bu çalışmada bahsi geçen gazlar , fugasiteler yerine kısmi basınçlar kullanılabilir şekilde seyreltilmiş ve mol kesri yerine derişim kullanımı tercih edilmiştir. Böylece $C_A = H_A P_A$ şeklinde verilebilen eşitlikte H_A , Henry sabiti olarak tanımlanmıştır. Genellikle gaz absorpsiyonu işlemlerinde, saf sıvılar yerine sulu elektrolit çözeltileri kullanılmaktadır. Bu durumlarda iyonların A gazının çözünürlüğü üzerine etkileri aşağıdaki eşitlikle verilebilir (Onda et al., 1970 a, b).

$$\log \frac{H_{H_2O}}{H} = hI \quad (2.159)$$

Burada I, iyon şiddeti olmakta ve $I = \frac{1}{2} \sum_i^n C_i Z_i^2$ şeklinde ifade edilebilmektedir. h ise tek tek gaz, katyon ve anyon türlerinin toplam katkısından oluşan bir sabittir. Karışık elektrolitlerde ise H değeri Eşitlik 2.160' in bir benzeriyle Eşitlik 2.161' de görüldüğü gibi ifade edilebilir.

$$h = h_{\text{gaz}} + h_{\text{katyon}} + h_{\text{anyon}} \quad (2.160)$$

$$\log \frac{H_{H_2O}}{H} = h_1 \cdot I_1 + h_2 \cdot I_2 + \dots = \sum_i^n h_i I_i \quad (2.161)$$

Onda et al. (1970 a, b) tarafından bu eşitliğin geniş bir aralıkta kullanılabilirliği vurgulanmış ve bir dizi h_{gaz} , h_{katyon} ve h_{anyon} değerleri verilmiştir.

2.7.5. Henry sabitinin sıcaklıkla değişimi

Henry sabiti (H) 'nin sıcaklıkla değişimi, çalışılan sıcaklık aralığında molar absorpsiyon ısısı (ΔH_{abs}) sabit olmak koşuluyla aşağıdaki gibi verilebilir (Danckwerts, 1970; Takeuchi et al., 1977).

$$\frac{d \ln (H)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{\Delta H_{abs}}{R} \quad (2.162)$$

2.8. Gaz-Sıvı Absorpsiyonunda ve Tepkime Kinetiğinin Belirlenmesinde Kullanılan Model Çift Karıştırmalı Akım Reaktörleri

Kimya endüstrilerinde çok kullanılan gaz - sıvı absorpsiyonu ve tepkimeleri dört ana grupta toplanabilir (Charpentier, 1981).

- Sıvı faz sistemleri; oksitleme, hidrojenleme, sülfatlama, azotlama, halojenleme, alkilleme, sülfolama, polikondenzasyon ve polimerleşme.
- Gaz yıkama; CO₂, H₂S, CO, SO₂, NO, NO₂, N_xO_y, HF, S₁F₄, Cl₂, P₂O₅ ve hidrokarbonlar (çoğunlukla hava kirliliğini önlemek açısından yanma gazlarının yikanması)
- Saf ürünlerin imalatı; H₂SO₄, HNO₃, BaCO₃, BaCl₂, adipik asit, nitratlar, sülfatlar ve benzeri,
- Biyokimyasal sistemler ; fermentörler, çamurların oksidasyonu, atıksu temizleme işlemleri, hidrokarbonlardan proteinlerin üretimi ve biyolojik oksidasyon.

Bu proseslerin temelinde, absorpsiyon ve kimyasal tepkimelerin gerçekleştirildiği reaktörler ve iyi bir sonuç alınabilmesi için bunların uygun düzenlenmesi problemi bulunmaktadır. Reaktörlerin seçimi, tasarımı, büyüklükleri ve performansları, hidrodinamik ve eksenel dağılımlara, ısı ve kütle aktarımına ve en azından söz konusu tepkimede makro kinetik verilerin bilinmesine bağlıdır.

Gaz-sıvı temas cihazlarının teknik ölçüde kullanımı sırasında, ekonomik madde dönüşümünü sağlayan, önemli parametreleri bilinen ve gerektiğinde bu parametreleri değiştirilebilen model reaktörler tercih edilir. Tüm model absorberlerde dikkat edilen hususlar, hem çoğunlukla geometriden elde edilen gaz-sıvı arayüzeyi hem de gaz absorpsiyonu sırasında, absorberlerde sıvı hareketini temsil eden hidrodinamik özelliklerdir.

Bir absorber tipinin ideal varsayılabilmesi, gaz ve sıvı tarafı kütle aktarım katsayıları k_G ve k_L , kütle aktarım arayüzeyi a , sıcaklık T , kısmi basınç P , basınç kaybı, reaktör hidrodinamiği, gaz-hold-up ve arayüzey dışındaki tepkiyen derişimleri gibi önemli parametrelerin bilinmesi ve gerektiğinde değiştirilebilmesine bağlıdır.

Bu amaçla kullanılabilen reaktörler iki ana gruba ayrılabilirler. Bunlardan ilkinde tam karıştırmalı reaktörler hariç, kütle transferi için arayüzey bilinmektedir. Bunların bir grubunda (ıslak cidarlı kolon, laminer jet reaktör, ıslak küreli kolon reaktör gibi) hidrodinamik özellikler kolaylıkla elde edilebilmektedir. Diğer grupta ise (karıştırmalı reaktörler, çift karıştırmalı akım reaktörleri, mekanik karıştırmalı reaktörler gibi) hidrodinamik özellikler iyi bilinmemektedir. Çizelge 2.6 'de bir karşılaştırma yapılabilmek için, pratikte kullanılan model absorberler toplu halde verilmiştir.

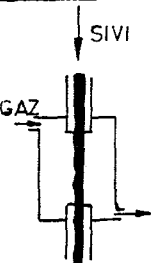
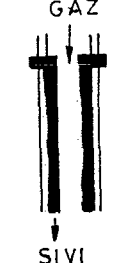
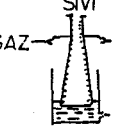
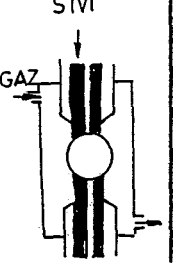
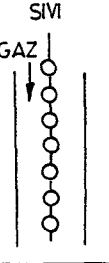
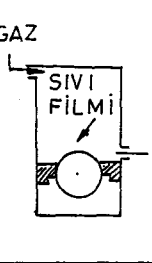
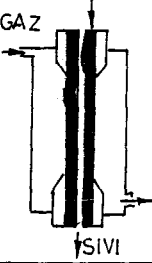
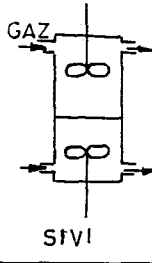
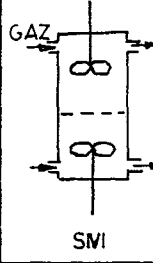
Pratik açıdan bu tür model absorberlerin, çalışılan sistemin kinetiğinin belirlenmesi için kullanılmasında, küçük absorpsiyon hızında ölçüm tekniği açısından nispeten büyük faz arayüzeyi gereksinimi, çok hızlı bir tepkime için oldukça küçük bir temas süresi veya uygun tepkiyen derişimi seçimi gibi hususlar önemli olmaktadır. Absorpsiyon hızı, ölçülemeyecek kadar küçük olmamalı, fakat aynı zamanda her iki fazda da tepkiyenlerin dikkat çekecek kadar azalmasına neden olmamalıdır. Çizelge 2.6.' dan da anlaşılacağı gibi bu tür şartlara en uygun model reaktör olarak çift karıştırmalı akım reaktörü gösterilebilir.

Çift karıştırmalı akım reaktörleri yakın zamanda geliştirildikleri için literatürde bu hususta pek fazla bilgiye rastlanmamaktadır. Ancak diğer gaz-sıvı reaktörleri hakkındaki bilgiler Dankwerts (1970)' de bulunabilir. Pek çok gaz-sıvı absorpsiyon ve tepkime durumlarında, çift karıştırmalı akım reaktörlerinin bir model reaktör olarak kullanılması düşünülmüştür. Çift karıştırmalı akım reaktörleri, bozulmamış, düzgün gaz-sıvı arayüzeyi olan ve birbirinden bağımsız karıştırıcılarıyla gaz ve sıvı tarafının karıştırıldığı karıştırmalı tank reaktörler olarak da tanımlanabilirler.

Bu tip cihazların önemli avantajlarından birisi de, düşük karıştırma hızlarında bir karıştırma hücresi gibi, yüksek karıştırma hızlarında bir mekanik karıştırmalı reaktör gibi kullanılabilmesidir. Bu tür reaktörlerin diğer reaktörlere göre belki de en büyük avantajı, gaz tarafı kütle aktarım katsayısı üzerinde bağımsız bir kontrolün olması ve bu katsayının geniş bir aralıkta değiştirilebilmesidir. Böylece bir tepkime sırasında, absorplanan gazın inert gaz yanındaki değişen kısmi basıncıyla orantılı olarak tepkime mertebesinin bulunuşu sırasındaki gaz tarafı direnç elimine edilebilmektedir. Bu işlem pek çok bakımdan, mutlak basınç değişmesinin değerlendirilerek sonuca gidildiği laminer jet reaktörlerden daha basittir. Bu çalışmada kinetik verilerin elde edilmesi için kullanılmış olan çift karıştırmalı akım reaktörlerinin büyük avantajları olarak, iyi bilinen temas yüzeyi, fazların çok iyi karıştırılması, sıvı hacminin, her iki fazın yığın derişimlerinin ve reaktörde kalış sürelerinin (birkaç saniye ile sonsuz arasında) değiştirilebilmesi ve k_G ve k_L değerlerinin kolayca elde edilebilmesi sayılabilir.

Çizelge 2.6 Literatürde rastlanan model reaktörler ve tipik özellikleri

(Blumhofer, 1984; Deiss, 1986; Charpentier, 1981)

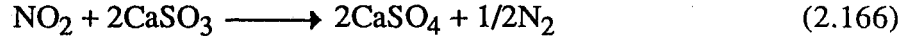
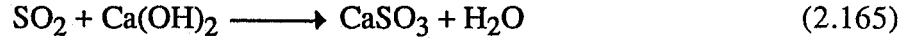
Tip	Laminer jet Reaktör	Silindirik ıslak cidarlı reaktör	Konik ıslak cidarlı reaktör	Küresel ıslak cidarlı reaktör	Küre dizilişli reaktör	Döner tambur reaktör	Destek bağ reaktör	Çift karış - tırmalı akım reaktörleri	Çift karış - tırmalı akım reaktörleri
Şema									
Gaz-sıvı temas süresi (s)	0.001-0.1	0.1-2	0.1-2	0.1-2	0.1-2	0.001-0.25	0.001-0.1	100 veya kesikli reaktör olarak	100 veya kesikli reaktör olarak
Fazlar arası yüzey cm^2	0.3-10	10-100	10-100	10-40	20-360	çap 11.4 cm uzunluk 12.4 cm	0.7-7	10-80	çap 10 cm uzunluk 15 cm %2-30 açık
k_L (cm/s)	0.016-0.16	$3.6 \cdot 10^{-3}$ -0.016	$3.6 \cdot 10^{-3}$ -0.016	$5 \cdot 10^{-3}$ -0.016	$3.6 \cdot 10^{-3}$ -0.016	0.016 -0.36	0.018 -0.16	$1.6 \cdot 10^{-3}$ -0.02	$2 \cdot 10^{-3}$ -0.02
Sıvı hidro-dinamiği	Laminer akış	Yarı Laminer	Yarı Laminer	Laminer	Laminer	Laminer	Laminer akış	Türbülent	Türbülent
Gaz hidro-dinamiği	Türbülent laminer	Türbülent laminer	Türbülent laminer	Türbülent	Türbülent	Türbülent	Türbülent laminer	Türbülent	Türbülent
Absorpsiyon modeli	Yüzey yenileme	Yüzey yenileme	Yüzey yenileme	Yüzey yenileme	Yüzey yenileme; film	Yüzey yenileme	Yüzey yenileme	Film	Film

al. (1989) tarafından belirtilmiştir. Katı-gaz giderme sistemlerinin bu düşük etkinlikleri nedeniyle NO_x ' in çeşitli sulu çözeltilerde veya süspansiyonlarda giderilmesi yoğun literatür çalışmalarına esas olmuştur.

Ortam olarak sulu NaOH sistemlerinin kullanıldığı çalışmalarda absorpsiyon veriminin NO/NO_2 oranına bağlı olduğu, sıvı fazda hidroliz ve nötralizasyon tepkimelerinin gaz fazında ise homojen N_2O_3 oluşum tepkimesinin absorpsiyon verimini etkilediği önemle vurgulanmaktadır. Takeuchi and Yamanaka (1978), 0.25-9 aralığında değişen NO/NO_2 oranlarındaki gaz karışımından NaOH çözeltileri ile NO_x absorpsiyonu sırasında muhtemelen homojen gaz fazında N_2O_3 oluşması nedeniyle, gaz karışımında yalnızca NO_2 veya N_2O_4 gazlarının bulunduğu veya düşük NO/NO_2 oranlarının (0.05-0.09) kullanıldığı durumlara kıyasla absorpsiyon hızlarının % 30 daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca Kameoka and Pigford (1977) 0.2 M NaOH sulu çözeltisinde gerçekleştirdikleri N_2O_4 absorpsiyonuna yönelik çalışmalarında, N_2O_4 ile OH^- arasındaki tepkimenin hidroliz tepkimeleri ile birlikte yürüdüğünü ve çözeltideki tepkime hızının sudakine göre biraz daha fazla olduğunu belirtmişlerdir.

Ancak Chambers and Sherwood (1937), düşük derişimde (% 1-2) NO_2 içeren gaz karışımından NaOH sulu çözeltilerinde NO_2 giderilmesi ile ilgili çalışmalarında absorpsiyon hızının sudakine kıyasla daha düşük olduğunu, bu durumda NO_2 ' in dimeri olan N_2O_4 ' ün de önem kazanmaya başladığını, absorpsiyon hızındaki suya bağlı düşüşün yüksek derişimli alkali çözeltilerde çözünürlük (salting out parametre etkisi) ve difüzyon direnci nedeniyle olduğunu belirtmişlerdir. Aynı çalışmacılar N_2O_4 veya NO_2 ' in sıvı filmde doğrudan NaOH ile tepkimeye girmeyip bu gazların önce su ile hidroliz tepkime ürünlerini (HNO_3 ve HNO_2) oluşturduğunu sonra oluşan bu asitlerin NaOH ile nötralizasyon tepkimesi verdiğini, ancak bunun da absorpsiyon hızını değiştirmedğini vurgulamışlardır.

Azot oksitlerinin (NO_x) absorpsiyonu için hidrojen peroksitin sulu çözeltileri de denenmiştir (Baveja et al., 1979). Bu çözeltilerde absorpsiyon hızlarının yüksek, ilk yatırım maliyetlerinin düşük, tepkime ürünlerinin yalnızca su ve HNO_3 olması sistemin önemli avantajlarıdır. Bu nedenle hidrojen peroksitin nitrik asit fabrikalarındaki atık gaz absorpsiyon proseslerinde temel katkı maddesi olarak kullanılabileceği söylenebilir. Ancak bu tür çözeltilerle NO_x giderimi pahalı olabilir ve ayrıca saf H_2O_2 ' in asidik karakterli, seyreltik H_2O_2 çözeltilerinin nötral olması (Keskin, 1967) ve düşük pH değerlerinde ($\text{pH}<4$) oluşan nitroz asidin parçalanarak NO vermesi (Blumhofer, 1984; Weisweiler und Blumhofer, 1983) dezavantajlar olarak sayılabilir. Muhtemelen bu nedenle literatürde NO' in H_2O_2 ile sıvı fazdaki tepkime kinetiği çalışmalarına rastlanmamıştır.



2.9.2. Çift karıştırmalı akım reaktöründe yapılan çalışmalar

Juvekar and Sharma (1973), küçük bir karıştırmalı ve kabarcıklı kolon reaktörde CO_2 ' in, ağırlıkça % 2-40 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ' in sulu süspansiyonlarındaki absorpsiyon mekanizmasını incelemiştir. Filmde katı parçacık çözünmesinin ihmal edilebilir olduğu varsayılarak Eşitlik 2.107.' nin geçerli olduğunu tesbit etmişlerdir.

Aktif karbon-su bulamacında NO absorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada, taşınım hızları moment analizi yardımıyla belirlenmiş, Henry sabiti, kütle aktarım ve dispersiyon katsayıları gibi bazı termodinamik ve kütle aktarım parametreleri bulunmuştur (Niiyama and Smith, 1976).

Teramoto et al., (1976 a) tarafından 10 cm iç çaplı bir çift karıştırmalı akım reaktöründe yapılan çalışmada, seyreltik NO, 300 cm³ hacimli sulu KMnO_4 ve $\text{KMnO}_4 + \text{KOH}$ sistemleri ile 25 °C sıcaklık ve 1 atm basınçta absorplanmıştır. Kimyasal absorpsiyon NO ve KMnO_4 ' e göre 1. ve toplam ikinci mertebeden olup hız sabiti 3.0-4.0 10⁹ cm³/mol s değerleri arasında bulunmuştur. NO- NaClO_2 - NaOH sistemlerinde, NO absorpsiyonunun hızlı ve sözde (pseudo) m. mertebeye uyduğu belirtilmiştir (Teramoto et al., 1976 b).

Sada et al. (1977 a), 25 °C sıcaklık ve 1 atm basınçta, 80 mm iç çaplı düzgün ara yüzeyli bir çift karıştırmalı akım reaktöründe NO' i, 200 cm³ hacimli sulu KMnO_4 ve $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ çözeltileri ile absorplamış ve absorpsiyon hızının gaz ve sıvı derişimlerinin artması ile arttığını tesbit etmişlerdir. Film modeline dayanarak yürüttükleri çalışmalarının hızlı tepkime rejimine girdiğini belirtmişlerdir. NO' in sulu KMnO_4 çözeltileri ile absorpsiyonunda tepkimenin NO ve KMnO_4 ' e göre 1. mertebeden olduğunu tesbit etmiş ve ortalama tepkime hız sabitini 7 10⁸ cm³/mol s olarak vermişlerdir.

Sada et al. (1977 b), saf CO_2 ve SO_2 ' nin 50 cm² etkin temas alanı olan bir çift karıştırmalı akım reaktöründe, 250 cm³ hacimli ağırlıkça % 0-30 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -su süspansiyonları ile absorpsiyonuna çalışmışlar ve söz konusu bu sistemi teorik olarak da analiz etmişlerdir. Sıvı fazda, 150 devir/dak karıştırma hızında k_L değeri, 1.6 10⁻³ cm/s

olarak bulunmuştur. CO_2 ve SO_2 için k_L değerleri, k_L ' nin $D_A^{2/3}$ ile orantılı olduğu varsayılarak elde edilmiş, k_L değerlerinin bulamaç derişimiyle görünür bir değişim göstermediği tesbit edilmiştir. Süspansiyonlardaki fiziksel kütle aktarım katsayısı değerleri, inert bir gaz olan N_2O ' in fiziksel absorpsiyonu ile bağımsızca bulunmuştur.

Sada et al. (1977 c), gaz ve sıvının bağımsızca karıştırıldığı ve düzgün bir temas yüzeyi sağlayabilen bir çift karıştırmalı akım reaktöründe, 250 cm^3 hacimindeki ağırlıkca % 0-20 ve yaklaşık $5 \mu\text{m}$ çaplı $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeren süspansiyonlar ile SO_2 ve CO_2 ' in birlikte absorpsiyonunu çalışmışlardır. SO_2 , OH^- ile ani olarak tepkimeye girmekte ve bulunan bağıl absorpsiyon hızı tahmin edilen değerlerle uyum içerisinde bulunmaktadır. Çalışmada, SO_2 absorpsiyonu sırasında CO_2 inert gaz olarak düşünölmüş ve söz konusu sistem teorik olarak da analiz edilip deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Sada et al. (1977 d), gaz ve sıvı fazların bağımsızca karıştırıldıkları 50 cm^2 etkin gaz-sıvı arayüzeyi olan bir çift karıştırmalı akım reaktöründe seyreltik SO_2 ' nin 450 cm^3 hacimindeki ağırlıkca % 0-20 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ süspansiyonuyla absorpsiyonuna çalışmışlardır. Burada MgSO_3 ' in suda oldukça fazla olan çözünürlüğü nedeniyle ek bir güçlük ortaya çıkmıştır. Çözünmüş SO_2 , OH^- ile tepkimeye girerek SO_3^{2-} oluşturmakta, oluşan bu SO_3^{2-} SO_2 ile ani olarak HSO_3^- verecek şekilde tepkimeye girmekte ve bu durum bağıl absorpsiyon hızını daha da artırmaktadır.

NO ' in NaClO_2 ve $\text{NaClO}_2+\text{NaOH}$ çözeltileriyle çift karıştırmalı akım reaktöründe absorpsiyon hızı incelenmiş, absorpsiyon hızının NaClO_2 derişimiyle arttığı NaOH derişimiyle azaldığı görölmüştür. Tepkimenin NO ' e göre ikinci, NaClO_2 ' e göre 1. mertebeden olduğu tesbit edilmiştir (Sada et al., 1978 a).

NO ' in 100 ppm-% 99 (hacimce) derişim aralığında FeSO_4 ve $\text{FeSO}_4+\text{H}_2\text{SO}_4$ çözeltilisinde absorpsiyonu çift karıştırmalı akım reaktöründe gerçekleştirilmiştir. FeSO_4 derişimi arttıkça absorpsiyon hızı da artmaktadır. $\text{A}+\text{B} \rightleftharpoons \text{E}$ şeklinde tersinir bir tepkimenin söz konusu olduğu belirtilmiştir (Sada et al., 1978 b).

$\text{NO}+\text{SO}_2$ karışımının, sodyum hipoklorit ve sodyum klorit çözeltileri ile çift karıştırmalı akım reaktörü ile absorpsiyonunda ortamda SO_2 ' nin bulunmasının, NO_x ' in spesifik absorpsiyon hızını azalttığı belirlenmiştir (Sada et al., 1978 c).

NO_2 ' in bazik NaClO_2 çözeltilerindeki absorpsiyonunda, NO_2 derişiminin $1 \cdot 10^{-3}$

mol / cm³' den büyük olduğu durumda ClO₂ için birinci, NO₂ için ikinci mertebe kinetiğin geçerli olduğu gözlenmiştir (Sada et al., 1979 a).

NO' in bazik NaClO₂ çözeltilerinde absorpsiyonunda, NO derişiminin 2 10⁻⁹ mol / cm³' den büyük olması halinde ikinci mertebe kinetik, derişimin 5 10⁻¹⁰' dan küçük olması durumunda birinci mertebe kinetiğin geçerli olduğu belirtilmiştir. Yine NO' un Ca(OH)₂ ve Mg(OH)₂ içeren NaClO₂ bulamacındaki absorpsiyonunda pH' in çok küçük değerlerinde hız sabitinin yüksek olduğu tespit edilmiştir.(Sada et al., 1979 b).

N₂ gazı içinde seyreltilmiş SO₂ ve/veya NO₂ gaz karışımlarının absorpsiyon hızı, ince Ca(OH)₂ ve Mg(OH)₂ parçacıklarından oluşmuş 450 cm³ hacimli süspansiyonlarda, 25 °C sıcaklık ve 1 atm basınçta düzgün bir gaz-sıvı temas alanı olan çift karıştırılmalı akım reaktörü kullanılarak ölçülmüştür. Seyreltik SO₂' in Ca(OH)₂ süspansiyonları ile absorpsiyonunu çalışılan koşullarda gaz filminin kontrol ettiği tesbit edilmiştir. NO₂-süspansiyon sistemi için, NO₂ ile süspansiyon arasındaki tepkime, NO₂ ile su arasındaki tepkime gibi düşünülebilmüş ve söz konusu bu hidroliz tepkimesi için hız sabiti 5.0 10⁷ l/mol s olarak bulunmuştur. Ayrıca NO₂+SO₂' in birlikte Mg(OH)₂ süspansiyonlarında absorpsiyonunda, NO₂' in aynı sistemle yalnız başına absorplandığı duruma göre büyük artış gözlenmiş, bu artışın ara yüzey ile tepkime düzlemi arasında katı yüzey tepkimesi nedeniyle olabileceği düşünülmüştür (Sada et al., 1979 c).

NO' in, çift karıştırılmalı akım reaktöründe bazik sodyum hipoklorit çözeltileriyle absorpsiyonunda, NO' e göre birinci, sodyum hipoklorite göre sıfırıncı mertebe olan tepkimenin hızlı tepkime rejimine uyduğu belirtilmiş, 20 °C sıcaklıktaki birinci mertebe hız sabitinin çözeltideki pH değişimine bağlı olarak 2.0 10³-3.17 10⁷ s⁻¹ aralığında değiştiği gözlenmiştir (Baveja, 1979).

NO' in, 81 cm² arayüzeyle çift karıştırılmalı akım reaktöründe 280 cm³ hacimli H₂O₂ çözeltileriyle 30 °C sıcaklık, 1 atm basınç koşullarındaki absorpsiyonunda, NO ve H₂O₂' e göre birinci ve toplam ikinci mertebeden olan tepkimenin hızlı tepkime rejimine uyduğu belirtilmiştir. Çalışmada % 7-25 NO/N₂ ve 1.1 10⁻⁴ ve 5.710⁻⁴ mol/cm³ H₂O₂/H₂O derişimleri ve 61-100 devir/dak sıvı karıştırma hızı kullanılmış, tepkime hız sabiti 8.41 10⁵ cm³/mol s ve aktivasyon enerjisi E_A=13700 cal/mol olarak elde edilmiştir (Baveja et al., 1979).

Bir başka çalışmada NO_x, zayıf bazik çözeltiler ile (0.1 M NaOH) kabarcıklı kolon

ve çift karıştırılmalı akım reaktöründe absorplanmıştır. NO_x derişiminin 5-5000 ppm aralığında değişen değerleri için çalışma yapılmış, tepkime kinetiğinin NO_2 derişiminin 800 ppm' den büyük değerlerinde NO_2 derişiminin ikinci kuvveti ile, 800 ppm' in altındaki derişimlerde NO_2 derişiminin $3/2$ kuvveti ile, NO ve NO_2 ' in birlikte absorplanması durumunda $3/4$ kuvveti ile, kütle aktarım katsayılarının büyük olduğu durumlarda ise NO_2 derişiminin birinci kuvveti ile değiştii belirtilmiştir. Çalışmada yatışkın durumlar için Film modeli esas alınmıştır. Çift karıştırılmalı akım reaktörü için sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı $k_L=2.5 \cdot 10^{-5}$ m/s, gaz tarafı kütle aktarım katsayısı $k_G=2.5 \cdot 10^{-5}$ m/s olarak elde edilmiştir (Komiya and Inoue, 1980).

NO ' in, Fe(II)-EDTA çözeltisi ile kompleks vererek tepkimeye girdii, böylece absorpsiyon hızının FeSO_4 çözeltisindeki absorpsiyon hızından daha yüksek olduğu ve çözeltinin kolayca geri kazanılabildiği belirlenmiş ve ayrıca EDTA çözeltisinde absorpsiyon hızına pH' nın etkisi incelenmiştir. Ortama MgSO_4 ilavesinin absorpsiyon hızına etkisi araştırıldığında, MgSO_4 derişimi arttıkça absorpsiyon hızının azaldığı tesbit edilmiş ve çalışmalar çift karıştırılmalı akım reaktöründe yürütülmüştür (Sada et al., 1980).

$\text{NO}+\text{SO}_2$ karışımının, çift karıştırılmalı akım reaktöründe Mg(OH)_2 ' in sulu süspanسیونuna Fe(II)-EDTA ve Fe(III)-EDTA ilavesiyle birlikte giderilmesinde, verimin arttığını belirtilmiştir (Sada et al., 1982).

Weisweiler und Blumhofer (1983), NO_2/N_2 -su hidroliz tepkimesinin kinetiğini çift karıştırılmalı akım reaktöründe araştırmışlardır. Çalışmacılar, NO_2/N_2 karışımlarının yaklaşık 1000 ppm NO_2 derişimlerinde (NO_2 ' nin dimeri olan N_2O_4 ihmal edilebilecek düzeydedir) hız sabitini $4.0 \cdot 10^{10}$ $\text{cm}^3/\text{mol s}$ ve tepkime mertebesini 2 olarak bulmuşlar; NO_2/N_2 karışımlarının yaklaşık 10000-50000 ppm NO_2 derişimlerinde (N_2O_4 oluşumu önem kazanmaktadır) ise N_2O_4 -su hidroliz tepkimesi için, hız sabitinin $k_1=95.3 \text{ s}^{-1}$ ve tepkime mertebesinin 1 olduğunu göstermişlerdir.

Weisweiler et al. (1986), 90 cm^2 etkin arakesit alanı, 950 cm^3 sıvı, 850 cm^3 gaz hacimli bir çift karıştırılmalı akım reaktöründe, 189 devir/dak sıvı 650 devir/dak gaz karıştırma hızı $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 1 atm basınç koşullarında, NO ' in sulu sülfid- Fe(II)-EDTA , Fe(II)-NTA , Co(II)-Trien and Co(II)-Tetren çözeltileri ile absorpsiyonununa çalışmışlardır. Tepkimeler hem NO hem de sözkonusu tepkiyenler için 1. mertebeden bulunmuştur. Hız sabitleri ise: NO-Fe(II)-EDTA sistemi için $k_1=9.4 \cdot 10^{10}$ $\text{cm}^3/\text{mol s}$ (pH=7), NO-Fe(II)-NTA sistemi için $k_1=1.6 \cdot 10^{10}$ $\text{cm}^3/\text{mol s}$ (pH=12), NO-Co(II)-Trien sistemi için $k_1=4.5 \cdot 10^{10}$ $\text{cm}^3/\text{mol s}$ ve NO-Co(II)-Tetren sistemi için $k_1=2.3 \cdot 10^9$ $\text{cm}^3/\text{mol s}$ (pH=11) olarak verilmiştir.

2.10. İzleyici (tracer) Analizleri

Sürekli akım reaktörlerinin tasarımı, çoğu kez aşağıdaki iki ideal durumdan birisi gözönünde bulundurularak yapılır. Bunlar sırasıyla

- Beslemenin reaktör içeriği ile hemen karıştığı varsayılan "tam karıştırılmalı reaktörler"
- Uzunluğunca hiçbir karışmanın olmadığı varsayılan "piston akımlı borusal reaktörler" olarak bilinir.

Ayrıca radyal karışmanın olmadığı "laminer akım modeli" ile normal Gauss dağılımına tam uyan "dispersiyon modeli" de ideal akım modellerine örnek teşkil eder (Levenspiel, 1972).

Birinci tür reaktörlerde besleme ile reaktör içeriğinin tam olarak karışması istenirken ikincisinde herhangi bir karışmanın olması arzu edilmez. Bu durumlar ideal olup gerçek proseslerde bunların hiçbiri tam olarak sağlanamaz. İdeallikten sapmanın az olması durumunda bu yaklaşımla yapılan analizler gerçeğe oldukça yakın sonuçlar verirken, sapmanın büyük olması halinde bulunan sonuçlar gerçek değerlerden uzaklaşır. İdeallikten sapmaya neden olan faktörler arasında; akım kanallarının oluşumu, akışkanın geri döngüsü ve reaktör içinde ölü bölgelerin bulunması sayılabilir. Bu durumlar Şekil 2.19.'da gösterilmiştir. Gerçek reaktörlerin doğru analizleri için akım karakteri hakkında detaylı bilgiye sahip olmak, bu amaçla da reaktörden geçen akışkanın reaktörde kalma süresi dağılımını çıkarmak gerekir.

2.10.1. Reaktörde kalma süresi dağılımı

Bir reaktör içinden geçen akışkanın bütün elemanları aynı yolu takip etmezler. Akışkan elemanlarının, reaktör girişinden çıkışa kadar farklı uzunluklarda yol katetmelerinin bir sonucu olarak, farklı akışkan elemanları reaktör içinde farklı zamanlarda bulunurlar. Reaktörden çıkan akım için bu zaman dağılımına " reaktörde kalma süresi dağılımı " denir ve literatürde genellikle E harfi ile gösterilir. E eğrisi, ideal olmayan bir akımın değerlendirilmesinde sıkça kullanılan bir dağılım eğrisidir. Reaktörde kalma süresi dağılımını (eğri altında kalan alanı) aşağıda görüldüğü gibi birim büyüklükte kabul etmek (normalizasyon) birçok bakımdan kolaylık sağlar.

$$\int_0^{\infty} E dt = 1 \quad (2.167)$$

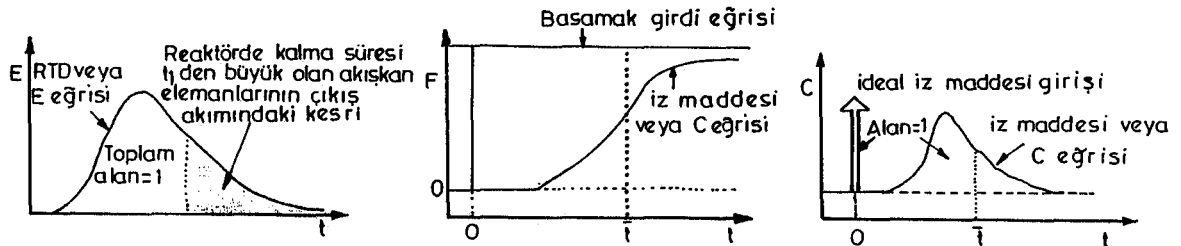
eğrisi, Şekil 2.20.' de görüldüğü gibi her zaman 0 değerinden 1 değerine kadar yükselir. F eğrisi artan veya azalan kademe (step) girdilerine cevap fonksiyonu şeklinde ifade edilebilir (Levenspiel, 1972).

2.10.2.2. C eğrisi

Reaktör akımında bulunmayan belirli miktardaki iz maddesi, çok kısa bir zaman aralığında reaktör girişine injekte edilir. Bu tür girdilere çoğu kez delta (dalga) fonksiyonu (pulse girdi) adı verilir (Pulse' nin mükemmel olduğu koşullar impulse olarak nitelendirilir). Sistemin bu değişikliğe verdiği tepkinin normalizasyonu C eğrisini oluşturur. Şekil 2.20. tipik bir C eğrisini göstermektedir. Normalleştirme işlemi, ölçülen

derişimin derişim-zaman eğrisi altında kalan alana bölünmesiyle yapılarak, $A = \int_0^{\infty} c dt$ olmak üzere aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$\int_0^{\infty} C dt = \int_0^{\infty} \frac{c}{A} dt = 1 \quad (2.170)$$



Şekil 2.20. Reaktör içinden geçen akışkan akımına ait E veya r.t.d., F ve C eğrileri (Levenspiel, 1972).

2.10.3. E, C ve F fonksiyonları arasındaki ilişkiler

Yukarıda verilen açıklamalardan anlaşılacağı üzere C ve E fonksiyonlarının her ikisi de akışkan elemanlarının reaktörde kalma süreleri dağılımını göstermektedir.

$$C = E \quad (2.171)$$

Herhangi bir t anında E ve F fonksiyonlarını birbirine bağlayan aşağıdaki ifade ise

$$\frac{\text{İz maddesinin çıkış akımındaki kesri}}{\text{Reaktörde t süresinden daha az kalan akışkan elemanlarının kesri}} = \text{Reaktörde t süresinden daha az kalan akışkan elemanlarının kesri} \quad (2.172)$$

şeklinde yorumlanabilir. Bu eşitlikte sol terim F değerini gösterirken sağdaki terim 2.168. eşitliğine karşılık gelir.

$$F = \int_0^t E dt \quad (2.173)$$

Türev alınırsa

$$\frac{dF}{dt} = E \quad (2.174)$$

ilişkisi bulunur.

2.10.4. Boyutsuz zaman birimleri

Bir reaktörde ortalama kalma süresi

$$\bar{t} = \frac{V}{\dot{V}} \quad (2.175)$$

olarak tanımlanır. Burada V reaktör etkin hacmini, \dot{V} hacimsel besleme hızını gösterir. İdeal olmayan akımlara ait model geliştirmede zaman birimi olarak ortalama reaktörde kalma süresinin kullanılması birçok kolaylıklar sağlar. Bu düşünceden hareketle

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} \quad \text{ve} \quad d\theta = \frac{dt}{\bar{t}} \quad (2.176)$$

ifadeleri kullanılarak tam karıştırılmalı bir reaktör için E (t), E (θ), F (t) ve F (θ) eğrileri Şekil 2.21.' de gösterilmiştir. Bu eğrilerin incelenmesinden

$$\theta E (\theta) = t E (t) \quad (2.177)$$

ve Eşitliği 2.176 yardımıyla da

$$E (\theta) = \bar{t} E (t) \quad (2.178)$$

ilişkisi bulunur. Yine benzer şekilde

$$F (\theta) = F (t) \quad (2.179)$$

bağıntısı yazılabilir.

Ölçüm teknikleri için de iki alternatif söz konusudur (Levenspiel and Turner, 1970).

A' Ölçme Tekniği: Kuramsal olarak farklı zamanlarda örnekler alınır ve her bir örneğin ortalama konsantrasyonu ölçülür.

B' Ölçme Tekniği: İzleyici akışı bozulmadan, belirli bir ölçme noktasında monitör edilir. Ölçümün alındığı, akışa dik kesit alanındaki konsantrasyon, genellikle ortalama konsantrasyon olarak kabul edilir. Bu ölçüm, kabın duvarlarında bulunan fotosel veya Geiger sayaçları kullanılarak akışkanın belli bir ölçme noktasından geçişi monitör edilerek gerçekleştirilir.

Bu tekniklerin 4 kombinasyonu mümkündür: A-A', B-A', A-B' ve B-B' olup, en çok kullanılan ise B-B' yöntemidir. İzleyici deneylerinden anlamlı cevaplar elde etmek için özen gösterilmesi gerekir. İzleyici injeksiyonunun veya ölçümün yapıldığı bölgede hız dağılımının olması ve izleyici injeksiyonu ve ölçüm yapan kişinin tecrübesi, izleyici eğrisinin şeklini etkileyecektir. Bu eğrilerden yalnızca bir tanesi direkt olarak gerçek r.t.d.'yi verir (Levenspiel and Turner, 1970).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, ön deneme olarak T , \dot{V} , C_L , C_G gibi çalışma parametreleri ile NaOH, $KMnO_4$ ve H_2O_2 ' in sulu çözeltileri ve su- $Ca(OH)_2$ süspansiyonlarının uygun bir kombinasyonunun seçimi için laboratuvarında hazırlanan model NO_x gazı, Drechsel kabında (kabarcıklı kolon) absorplanmıştır. Bu ön çalışmalarda seçilen parametreler ışığında NO_x gazı, çift karıştırmalı akım reaktöründe, su, $KMnO_4$ çözeltileri, su- $Ca(OH)_2$ ve $KMnO_4$ - $Ca(OH)_2$ süspansiyonları ile absorplanmış böylece absorpsiyon hızı ve kinetik veriler elde edilmiştir.

3.1. Kullanılan Düzeneğin Tanıtımı

Drechsel kabı (kabarcıklı kolonlar), iyi bilinmeyen kütle aktarım arayüzeyi ve kütle aktarım katsayıları nedeniyle model reaktörler olarak kabul edilmediğinden absorpsiyon ve tepkime kinetiğinin açıklanmasıyla ilgili deneylerde kullanılmamışlardır. Ancak bu reaktörler, NO_x ' in absorpsiyonu sırasındaki termodinamik verilerin, absorpsiyon ortamlarının ve T , gaz ve sıvı derişimleri, akım hızları ve absorpsiyon ortamları gibi parametrelerin belirlenmesi için kullanılmıştır (Şekil 3.1.a, b) (Blumhofer, 1984; Westermann, 1988).

Deneysel çalışmaların başında, çalışma parametrelerinin seçimi için 250 cm^3 hacminde ve verilen gazın sıvı içerisinde dağıtılmasını sağlayan gözenekli cam (fritted glass) dağıtıcısı olan bir Drechsel kabı kullanılmıştır. Kesikli, 150 cm^3 sıvı hacmi beslemesinde yürütülen çalışmalarda en uygun gaz akış hızı ve derişimi, sıcaklık, çözelti ve süspansiyon derişimlerinin seçimi yapılmıştır.

Deney düzeneğinin temelini, Bölüm 2.8.' de bahsedilen model gaz-sıvı reaktörleri arasından seçilmiş çift karıştırmalı akım reaktörü oluşturmaktadır (Şekil 3.1.c). Reaktör malzemesi olarak kuvars cam ve teflon seçilmiş, gaz kaçaklarını önlemek üzere lastik conta ve silikon kullanılmıştır. Serbest kütle aktarım ve gaz-sıvı temas yüzeyi olarak reaktörün görünür ara yüzey kesit alanı $A=61.38 \text{ cm}^2$ alınmıştır. Gaz ve özellikle sıvı fazın karıştırılması sırasında, sıvı yüzeyinde gözlenen hafif dalgalanmanın bu arakesit yüzeyine etkisi ihmal edilmiştir.

Çalışmaların tamamında, reaktörler (Drechsel kabı (kabarcıklı kolon) ve çift karıştırmalı akım reaktörü) tümü ile bir su banyosu içerisine yerleştirilerek otomatik sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Ayrıca gaz akış hızları, elektronik akış ölçerlerle istenen

Reaktörü terkeden gazlar, ölçüm cihazlarını olumsuz yönde etkilediği bilinen su buharını gidermek için soğutucudan geçirilip ölçüm cihazlarına verilmektedir. Hazırlanan model gazdaki NO_x derişimi ile absorpsiyon işleminden sonra reaktör çıkışında ölçülen gazdaki NO_x derişimi arasındaki fark, toplam gaz akış hızı ve gaz-sıvı arayüzeyi ile birlikte kullanılarak, absorplanan NO_x miktarı ve absorpsiyon hızı Bölüm 3.5.4.' de belirtildiği gibi bulunmaktadır.

3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Maddelerin Özellikleri

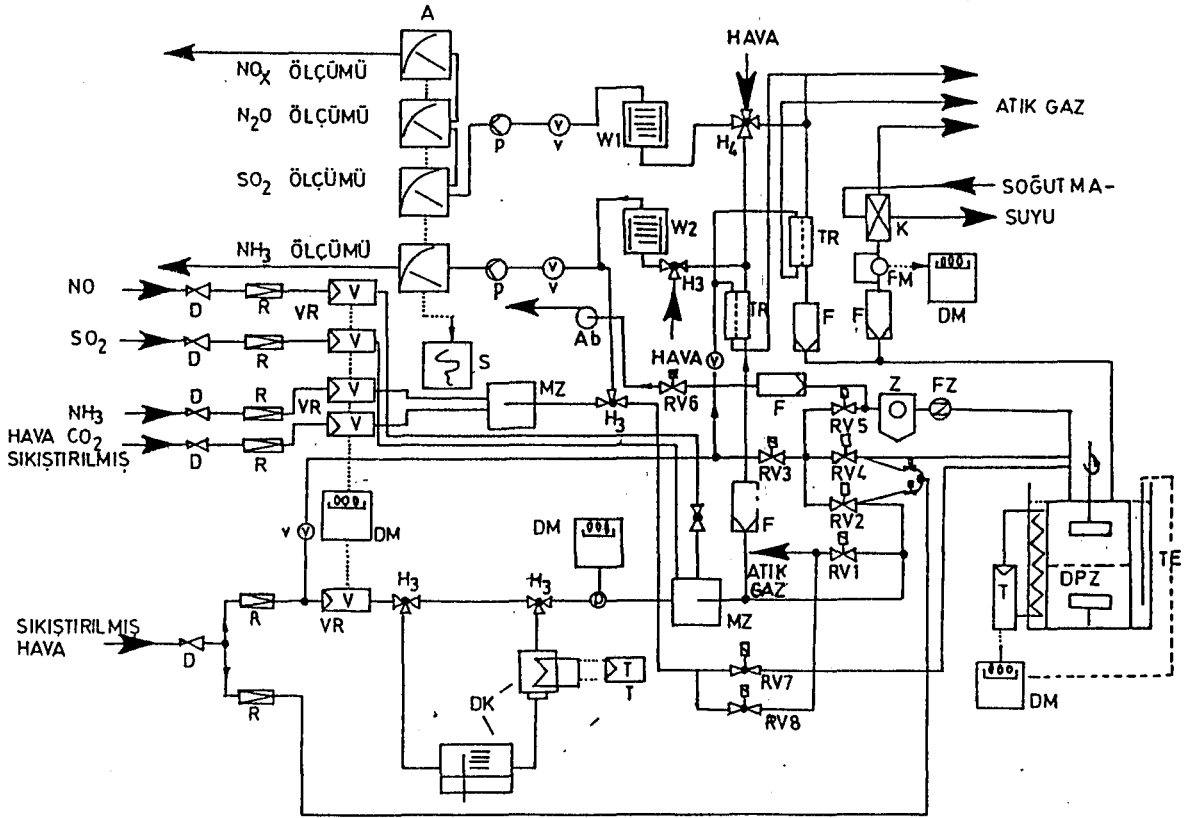
Bu çalışmada, Drechsel kabı (kabarcıklı kolon) ve çift karıştırmalı akım reaktöründeki NO_x absorpsiyonu sırasında, özellikleri değişik kimyasal maddelerin kullanımı ve etkilerinin gözlenmesi özellikle amaçlanan konulardır. Bu nedenle laboratuvarında kullanılan maddelerin özellikleri bu bölümde verilmiştir.

3.2.1. Gazlar

Çalışmalar sırasında kullanılan gazlar, NO , SO_2 , O_2 , N_2O , N_2 ve havadan oluşup; NO , SO_2 , O_2 , N_2O ve N_2 sıkıştırılmış halde buldukları çelik tüplerde, Messer Griesheim/Frankfurt am Main' den, taşıyıcı gaz olarak kullanılan hava ise laboratuvardaki basınçlı hava hattından temin edilmişlerdir.

NO ve SO_2 gazları standart şartlar altında ($25\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 1 atm basınçta) hava ile karıştırılarak model gaz karışımları oluşturulmuştur. N_2 gazı ise, her çalışmadan önce ve sonra reaktörü, ölçüm cihazlarını ve sistemdeki gaz akım hattını NO_x ' den arındırmak için kullanılmıştır. N_2O gazından, sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı (k_L) değerlerinin bulunmasında; O_2 gazından ise, Beckman 951 A NO_x ölçüm cihazında NO_x ölçümü için gerekli olan O_3 üretiminde yararlanılmıştır.

Basınçlı tüplerden alınan NO , SO_2 , N_2O , N_2 ve O_2 gazları, tüpler üzerindeki basınç düşürücülerle atmosfer basıncına indirilmiştir. Daha sonra NO ve SO_2 gazları, istenen derişim değerine göre bir karıştırma kamarasında, $25\text{ }^\circ\text{C}$ ' de su buharı ile doyurulmuş veya kuru taşıyıcı gaz hava ile (fugasiteler yerine kısmi basınçlar kullanılabilir şekilde) seyreltilmiş ve mol kesri yerine de derişim kullanımı tercih edilmiştir. Havanın su buharı ile doyurulması, 8.5 cm çapında ve 90 cm boyundaki, sıcaklık kontrollü su dolu bir kabarcıklı kolonla sağlanmıştır.



Simgeler:

RV	2,4 pneumatik(havalı) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 elektrikli, kontrol edilebilir vanalar	MZ	Gaz karışma kamarası
FZ	Katı madde girişi	Z	Siklon ayırıcı
TE	Sıcaklık ölçücü	D	Basınç düşürücüler
R	Basınç indirgeyici vanalar	FM	Nem ölçücü
V	Hacimsel akım ölçerler	TERM	Termostat; sıcaklık banyosu
VR	Hacimsel akım ölçerlerin kontrolerleri	P	Pompa
DM	Sayısal ölçüm göstergeleri	A	Analiz cihazları SO ₂ , NO _x , NH ₃ ve N ₂ O için
H3	Üç yollu vana	S	Çok kanallı yazıcı
H4	Dört yollu vana	T	Sıcaklık kontrol cihazı
W	Buzlu soğutucular	Ab	Çeker ocak
K	Soğutucu	F	Gaz filtresi
DK	Kabarcıklı kolon ve yoğunlaştırıcısı	TR	Geçirgen gaz kurutma ünitesi
		DPZ	Çift karıştırılmalı akım reaktörü veya kabarcıklı kolonlar (Şekil 3.1.)

Şekil 3.2. NO_x' in çift karıştırılmalı akım reaktöründe su, çözelti ve katı-sıvı süspansiyonları ile yapılan çalışmalarda kullanılan deney düzeneği.

3.2.3. Katı ve süspansiyonlar

Çalışmalarda kullanılan süspansiyonların hazırlanmasında katı madde olarak başlıca $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve aktif kömür, moleküler elek, zeolit, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve bunların su, NaOH , KMnO_4 ve H_2O_2 çözeltilerindeki süspansiyonları kullanılmıştır.

3.2.3.1. Katı maddeler

NO_x ' in süspansiyonlarla absorpsiyonunda katı madde olarak yaklaşık 1 μm çaplı $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 350-1000 μm ve 2 mm çaplı aktif kömür, 350-1000 μm ve 2 mm çaplı moleküler elek, 2 mm çaplı hidrofob zeolit ve ticari nitelikteki $\text{Al}(\text{OH})_3$ kullanılmıştır. Temel katı madde olarak kullanılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ' in bazı özellikleri Çizelge 3.2.' de ve elektron mikroskobu (Rastelektronmikroskop) ile alınmış fotoğrafları Ek Açıklamalar C' de verilmiştir. Söz konusu bu katı maddeler Merck/Darmstadt şirketinden temin edilmiştir.

Çizelge 3.2. NO_x ' in süspansiyonlarla absorpsiyonunda , katı madde olarak kullanılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ' in özellikleri

Katı madde	Yoğunluk (g/cm^3)	Ortalama büyüklük (μm)	Molekül ağırlığı ($\text{g}/\text{g mol}$)	Çözünürlük ($\text{g Ca}(\text{OH})_2 / 100 \text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	2.16	1	74.09	0.185 $0^\circ\text{C} ; 1 \text{atm}$ 0.077 $100^\circ\text{C} ; 1 \text{atm}$

3.2.3.2. Süspansiyonlar

Drechsel kabı ile NO_x absorpsiyon ortamlarının ve parametrelerinin seçimine yönelik olarak yapılan çalışmalarda 0.1 M NaOH taşıyıcı çözeltisi içerisindeki ayrı ayrı ağırlıkça % 10 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, aktif kömür, moleküler elek, zeolit ve % 5 $\text{Al}(\text{OH})_3$ süspansiyonları kullanılmıştır. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ' in etkisinin araştırılması amacıyla ağırlıkça % 0, 1, 2.5, 5, 7.5, 10 sulu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları ve sıvı fazda oksitleyici madde etkisinin araştırılması amacıyla ise 0.1 M KMnO_4 ve % 10 H_2O_2 taşıyıcı çözeltilerindeki ağırlıkça % 5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları kullanılmıştır. Çift karıştırılmalı akım reaktörü ile $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ' in etkisinin araştırılması için ağırlıkça % 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5, 7.5, 10, 15, 20 sulu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile 0.05, 0.15, 0.25 M KMnO_4 taşıyıcı çözeltilerindeki ağırlıkça % 1, 3 ve 5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları kullanılmıştır.

Süspansiyonlar, ağırlık yüzdesine denk miktarda suyun veya çözeltinin üzerine ultrasonik banyoda, yine ağırlık yüzdesine denk katı maddenin yavaş yavaş eklenmesi ile hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan stok süspansiyonlar, kullanımdan önce hava ile teması kesilmiş 2.5 litrelik renkli cam şişelerde sürekli karıştırılarak muhafaza edilmişlerdir.

Bu süspansiyonların önemli özelliklerinden biri olan viskozite, sıvı tarafı kütle aktarım katsayılarının korelasyonunda kullanılmıştır. Süspansiyonların vizkoziteleri, katı ağırlık yüzdesine (derişimine), ortalama parçacık büyüklüğü, parçacık dağılımı ve şekli gibi parametrelere bağlıdır. Taşıyıcı sıvı özellikleri (akış özelliği ve kimyasal yapı gibi) ve sıvı ile katı arasındaki yoğunluk farkı da diğer etki faktörleridir. Bununla beraber literatürde süspansiyon vizkozitelerinin tahmini hakkında geçerli olacak genel bir korelasyon veya teori mevcut değildir (Oğuz, 1986).

Bu çalışmada süspansiyonların vizkoziteleri eş eksen ölçüm sistemi ve Searla prensibi (Contraves Rheomat 30 kullanım klavuzu, 1979) ile çalışan rotasyon vizkozimetresi (Contraves Rheomat 30) ile ölçülmüştür. İlk olarak ölçüm ünitesi, ceketinden metanol-su karışımı dolaştırılarak ölçümün yapılacağı sıcaklığa (25 °C) getirilmiş ve ölçüm bitimine değin cekte sıcaklık kontroluna devam edilmiştir. Sonra ölçüm ünitesi gövdesi ile ölçüm silindiri arasındaki boşluğa viskozitesi ölçülecek süspansiyon doldurulmuştur. Böylece ölçüm silindirinin, ölçümü yapılacak süspansiyon içerisinde bulunması sağlanmıştır. Daha sonra, ölçüm silindiri bir elektrik motoru ile döndürülmüş ve bu suretle süspansiyon ve ölçüm silindiri arasındaki sürtünmeden dolayı oluşan fren momenti, rheomatın ölçüm kafası tarafından algılanıp bir kontrol ünitesi ile göstericiye aktarılarak, ölçüm değeri alınmıştır. Süspansiyon içerisinde etkili olan kesme hızları (Schergaeffe), ölçüm silindirinin, fren momentinin ve kayma geriliminin bir fonksiyonudur (Contraves Rheomat 30 kullanım klavuzu, 1979). Bu iki büyüklükten çıkılarak vizkozite elde edilmiş ve sonuçlar Ek Açıklamalar D' de verilmiştir. Bir diğer önemli süspansiyon özelliği olan yoğunluk aşağıda verildiği gibi hesaplanabilir.

$$\rho_{\text{süsp}} = x_{\text{katı}} \rho_{\text{katı}} + (1 - x_{\text{katı}}) \rho_{\text{sıvı}} \quad (3.1)$$

3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Analitik Yöntemler.

Deneysel çalışmalarda elde edilen verilerin gerçekten güvenilir olabilmesi, oturmuş ve sağlam ölçüm ve analiz yöntemlerini gerektirir. Bu çalışmanın hemen tamamında, hızlı ve güvenilir sonuçlar elde edebilmek üzere gaz reaktanların derişim ölçümüne ağırlık

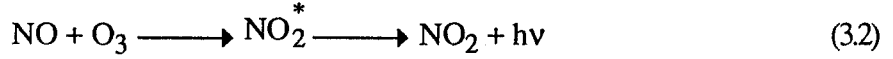
verilmiş ve bu analiz sonuçlarının kontrolü için bir dizi sıvı faz analizi de yapılmıştır. Bu gaz ve sıvı faz analiz yöntemlerine aşağıda kısaca değinilmiştir.

3.3.1. Gaz fazı analiz yöntemleri

Gaz fazı analiz yöntemleri aşağıda görüldüğü gibi, ölçüm yöntemlerinin farklılığı nedeniyle azot oksitleri ve SO₂ olmak üzere iki kısımda incelenmiştir.

3.3.1.1. Azot oksit gazları: NO, NO₂, N₂O

Laboratuvarda hazırlanan hava-NO karışımındaki NO ve NO₂, Şekil 3.2.'deki genel (çok amaçlı) deney düzeneği çıkışında kimyasal ışımaya (chemilümineszenz) ölçüm prensibiyle çalışan Beckman 951 A NO_x analizörüyle sürekli olarak ölçülmüştür. Kimyasal ışımaya prensibi aşağıdaki tepkimeye dayanır.



NO'nun O₃'la oksidasyonu ile NO₂ oluşmakta ve bunun yaklaşık olarak % 10'unu elektrik yüklü NO₂^{*} oluşturmaktadır. Oldukça kararsız olan NO₂^{*} elektrik yükünü hv olarak vererek NO₂'e dönüşmektedir. Foton çarpıştırıcısında (Fotomultiplier) değerlendirilen bu foton (hv) enerjisi, NO derişimi için bir ölçü olmaktadır. Gaz karışımındaki NO₂ ise, özel katalizörlerle ve yaklaşık 650 °C sıcaklıkta ısıl olarak tamamen NO'ya indirgenmekte ve derişimi daha önce NO için belirtildiği gibi ölçülmektedir. Bir NO+NO₂ karışımı NO veya NO_x olarak ölçülmüş, NO₂, NO_x-NO farkından bulunmuştur. Beckman 951 A NO_x ölçüm cihazı, günlük çalışmalara başlamadan önce, kullanılan NO_x derişim aralığına uygun kalibrasyon gazları ile kalibre edilmiştir. Kullanılan NO_x ölçüm cihazı, kalibrasyon tüplerinin etiketlerindeki derişim değerinden en fazla ± %2 değişiklik göstermiş, bu farklılığı gidermek amacıyla kalibrasyon (span-set) yapılmıştır (Beckman 951 A NO_x ölçüm cihazı kullanım klavuzu, 1980). N₂O gazı, kızıl ötesi ışın prensibiyle çalışan Siemens marka N₂O analizörüyle, Siemens N₂O Gasanalysegeraet Ultramat 5E (1988) kullanım klavuzunda belirtildiği gibi ölçülmüştür.

3.3.1.2. Kükürt dioksit gazı: SO₂

Hava-SO₂ karışımındaki SO₂ gazı miktarı, yine kızıl ötesi ışın prensibiyle çalışan Binos marka (Leybold-Heraeus/Hanau, BRD) cihazla belirlenmiştir. Bu cihazın çalışma prensibi kısaca şöyle özetlenebilir.

3.3.2.2. Sıvı numunedeki NO₃⁻ iyonu miktarının tesbiti

Bu amaçla, 250 cm³ hacmindeki bir beher içerisine, NO_x absorpsiyonu sonunda NO₃⁻ iyonu belirlenecek sıvı numuneden (su veya su-Ca(OH)₂ süspansiyonu) 50 cm³ alınmış, ölçümü etkilemesi muhtemel diğer iyonlardan sakınmak amacıyla numune üzerine yaklaşık 10-12 g Amberlit IR 200 iyon değiştirici eklenerek mağnetik karıştırıcıda yarım saat karıştırılmıştır.

Daha sonra bu karışım 100 cm³ hacmindeki bir balon jøjeye filtre edilerek alınmış ve üzerine deiyonize su ilave edilerek hacmi 100 cm³' e tamamlanmıştır. Tekrar bir behere alınan bu berrak çözeltiye 2ml ISA çözeltisi ilave edilmiş ve mağnetik karıştırıcı ile karıştırılırken seyreltik H₂SO₄ ve NaOH çözeltileriyle istenen pH=4.5-5 aralığına getirildikten sonra mV cinsinden okumalar yapılmıştır.

Kalibrasyon doğrusu kullanılarak, okunan bu mV değerlerine karşı gelecek NO₃⁻ iyonu derişimleri belirlenmiş ve bu değerler, yukarıdaki yöntem gözönünde tutularak, seyreltmeden önceki orijinal sıvı numunenin (su veya süspansiyon) NO₃⁻ değerlerine dönüştürülmüşlerdir.

3.4. NO_x Absorpsiyonunda, Absorpsiyon Ortamlarının ve Parametrelerinin Belirlenmesine Yönelik Drechsel Kabında Yapılan Ön Çalışmalar.

Laboratuvarda Drechsel kabında yürütölen çalışmalarda, NO_x absorpsiyonu için, absorpsiyon ortamlarının ve çalışma parametrelerinin uygun seçimi yapılmıştır.

3.4.1. Absorpsiyon ortamlarının belirlenmesi

Absorpsiyon işleminin başarılı olması herşeyden önce uzaklaştırılması istenen gazı iyi çözebilen sıvı ortama bağılıdır. Ayrıca sıvı ortamın ucuz olması, absorpsiyon işleminden sonra yenilenebilmesi, kimyasal absorpsiyon ürünlerinin faydalı veya en azından çevreye zararsız ürünlere dönüştürölmesi de önemli hususlardır.

Bölüm 3.2.1.' de belirtildiği gibi model gaz olarak NO' in hava içerisinde istenilen derişimlerdeki karışımı kullanılmıştır. Yine Bölüm 2.1.1.' de belirtildiği gibi NO' in, özellikle düşük kısmi basınç veya derişimlerinde, taşıyıcı sıvı olarak suyun kullanıldığı absorpsiyon ortamlarındaki çözünürlüğünün azlığı nedeniyle pratik olarak ihmal

edilebilecek miktarda ve fiziksel olarak absorplandığı bilinmektedir. Bu nedenle NO içeriği fazla model gazlarla absorpsiyon işlemlerinde absorpsiyon verimini arttırmak için, NO gazının ya absorplanmadan önce gaz fazında veya absorpsiyonla birlikte sıvı fazda, çözünürlüğü daha fazla olan NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 gibi gazlara oksitlenmesi zorunluluğu ortaya çıkmaktadır (Schrod et al., 1985).

Absorpsiyon işlemine başlamadan önce Drechsel kabı deiyonize su ile iyice yıkanarak kurutulmuş ve akım hattına bağlanarak su banyosu içerisine yerleştirilmiştir. Sonra tüm akım hattı ve Drechsel kabı hava veya N_2 ile sistemde NO_x kalmadığına emin oluncaya kadar (Beckman 951 A model NO_x ölçüm cihazı ile sıfır NO_x ölçüm değeri elde edilinceye kadar) iyice yıkanmıştır. Daha sonra Drechsel kabına 150 cm^3 hacminde taze absorpsiyon ortamı sıvı (isteğe göre su, çözelti veya süspansiyon) konulmuş ve 200 devir/dak hızla karıştırılarak çalışma sıcaklığına gelmesi için beklenilmiştir.

İstenen sıcaklığa ulaşıldığında, atmosferik basıncındaki Drechsel kabından kabarcıklar halinde çalışma koşullarına göre ayarlanmış model gazın geçmesi sağlanmıştır. Gazın reaktörden geçişi sırasındaki NO_x absorpsiyonu nedeniyle, reaktör girişinde ölçülerek set edilmiş derişiminde azalma görülmüş ve reaktör çıkışında ölçülerek Linseis 12 model yazıcı ile sürekli kaydedilen derişim değerinin değişmediği ana kadar absorpsiyon işlemine devam edilmiştir.

Bu çalışmada, NO' in O_3 veya ClO_2 gibi maddelerle gaz fazında oksitlenmesinin tehlikeli ve teknik açıdan daha zor olması nedeniyle, oksitlenme veriminin düşük olmasına rağmen, sıvı fazda oksitlenme esasına dayanan absorpsiyon çalışmalarına önem verilmiştir. Bu amaçla, laboratuvarda oluşturulan model NO_x gazı, Bölüm 3.2.2.2.' de belirtilen asidik karakterli hacimce % 0, 1, 5, 10, 20, 30 H_2O_2 çözeltileri (Baveja et al., 1979), nötral karakterli 0.1 ve 0.5 M KMnO_4 çözeltileri (Teramoto et al., 1977; Sada et al., 1977 a) ve bazik 0.1, 0.5, 1 M NaOH çözeltileri (Sada et al., 1978 a) ile yukarıda belirtildiği gibi absorplanmıştır.

Absorplanması istenen NO_x gazlarının asidik özellik göstermesi nedeniyle, absorplayıcı ortamların belirlenmesinde Bölüm 3.2.2.2.' de verilen NaOH ve Na_2CO_3 ' in su içerisindeki çözeltileri ile 0.1 M NaOH ' in (taşıyıcı sıvı) Na_2CO_3 , KMnO_4 ile karışık çözeltileri de kullanılmıştır. Bunlara ek olarak Bölüm 3.2.2.2.' de belirtildiği gibi hazırlanan 1, 2 ve 3 nolu tampon çözeltiler ve % 10 n-dekan+% 90 tri-n-butilfosfat taşıyıcı sıvıdaki 1 M CuCl_2 çözeltisi kullanılarak absorpsiyon işlemleri yukarıda bahsedildiği gibi yürütülmüştür.

Ayrıca taşıyıcı sıvı olarak 0.1 M NaOH' in kullanıldığı, ağırlıkça % 10 Ca(OH)₂, % 10 aktif kömür, % 10 moleküler elek, % 10 hidrofob zeolit, % 5 Al(OH)₃ içeren ve Bölüm 3.2.3.2.' de açıklandığı gibi hazırlanan süspansiyonlarla NO_x' in absorpsiyonu bu bölümde belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

En tatmin edici NO_x gideriminin Ca(OH)₂ süspansiyonlarında gözlenmesi sonucu, ağırlık yüzdesi % 0, 1, 2.5, 5, 7.5, 10 arasında değişen sulu Ca(OH)₂ süspansiyonları ile absorpsiyon işlemlerine ağırlık verilmiş, uygun süspansiyon derişimi veya derişim aralığı, yapılan çalışmalar sonucunda belirlenmiştir. NO_x son olarak absorpsiyon verimlerini karşılaştırmak amacıyla sıvı fazda oksitleyici özellik gösteren % 10 H₂O₂ ve 0.1 M KMnO₄ taşıyıcı çözeltilerindeki ağırlıkça % 5 Ca(OH)₂ süspansiyonları ile yukarıda anlatıldığı gibi absorplanmıştır.

3.4.2. Absorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi

Bu kısımda, NO_x' in Drechsel kabında ağırlıkça % 5 Ca(OH)₂ içeren sulu süspansiyonlarla absorpsiyonunda parametre olarak, kullanılan model gazın derişimi için 1000, 2100, 4600, 6000, 8000 ppm NO_x, akış hızı için 1.5, 2.5, 3.5, 4.5 Nl/dak ve sıcaklığı için 0, 25, 45, 65, 85 °C değerleri üzerinde durulmuş ve absorpsiyon işlemi Bölüm 3.4.1.' de belirtildiği gibi yürütülmüştür.

3.5. Çift Karıştırmalı Akım Reaktörü İle Yapılan Çalışmalar

Drechsel kabında absorpsiyon ortamlarının ve parametrelerinin belirlenmesine yönelik olarak yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar çift karıştırmalı akım reaktöründe yürütülen çalışmalarda esas alınmıştır. Çalışmalarda öncelikle model gazın bileşimi belirlenmiş sonra gaz ve sıvı faz karıştırma hızları tesbit edilmiştir. Daha sonra izleyici deneyleri ile reaktör performansı araştırılmış ve deneysel veri alımı ve değerlendirilmesi üzerinde durulmuştur. Gaz ve sıvı tarafı kütle aktarım katsayıları tesbit edildikten sonra su, KMnO₄ çözeltileri, Ca(OH)₂ ve Ca(OH)₂/KMnO₄ süspansiyonları ile ilgili çalışmalara geçilmiş, ayrıca arayüzey etkisi ve NO_x-KMnO₄-Ca(OH)₂ sisteminin termodinamiği irdelenmiştir.

3.5.1. Model gazın bileşiminin belirlenmesi

Bölüm 2.1.' de değinildiği gibi, yavaş da olsa NO, derişim, sıcaklık ve süreye bağlı olarak hava içerisindeki O₂ ile tepkimeye girmektedir. Bu nedenle model gazın derişim ve bileşimi, çalışılan sistem ve koşullarda deneysel olarak belirlenmek istenmiştir.

Bu amaçla Bölüm 3.2.1.' de değinildiği gibi taşıyıcı gaz olarak, laboratuvardaki sıkıştırılmış hava hattından 25 °C sıcaklık, 1 atm basınç ve 3 Nl/dak akış hızında sağlanan ve 25 °C sıcaklıkta su buharı ile doyurulmuş hava kullanılmıştır. Basınçlı NO tüpünden sağlanan saf NO ise önce atmosferik basınca düşürülmüş ve daha sonra 500, 750, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000, 10000, 13200, 16400, 19600, 22800, 26000, 29100, 32250 ppm NO_x derişimleri oluşturulacak tarzda hava ile karıştırılmıştır.

Bu şekilde hazırlanan model NO_x gazı, Şekil 3.2.' de verilen sistemdeki yaklaşık 10 m uzunluk ve 0.9 cm iç çaplı teflondan yapılmış akım hattından (NO ile havanın karıştırıldığı nokta ile NO_x ölçüm cihazı arasındaki hat) yaklaşık 15 s sürede akarak Beckman 951 A NO_x ölçüm cihazına gelmiştir. Burada akım hattı başındaki her NO+hava karışımının derişim değeri için hem NO hem de NO_x cinsinden iki okuma yapılmış, aradaki farktan NO₂ derişim değeri elde edilmiştir. Sonra bir diğer NO+hava karışım değerine geçilmiş ve böylece 500-32250 ppm NO aralığı incelenmiştir.

3.5.2. Gaz ve sıvı tarafı karıştırma hızlarının belirlenmesi

Çift karıştırmalı akım reaktörü ile yapılan deneysel çalışmalarda, literatürde kullanılan değerler de gözönünde tutularak, gaz tarafı için karıştırma hızı 650 devir/dak, sıvı tarafı için karıştırma hızı 175 devir/dak seçilmiştir. Sözkonusu bu karıştırma hızı değerlerinin, gaz kısmında girdaplar ve gaz-sıvı arayüzeyinde dalgalanmalar oluşturmayacak değerlerde olmasına özen gösterilmiştir.

Kullanılan bu gaz ve sıvı tarafı karıştırma hızlarının uygunluğu deneysel olarak da kontrol edilmiştir. Bu amaçla Bölüm 3.2.3.2.' de belirtildiği gibi hazırlanan, 0.15 M KMnO₄ taşıyıcı çözeltisi içerisindeki ağırlıkça % 5 lik Ca(OH)₂ süspansiyonu ile aşağıda belirtildiği gibi NO_x absorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

Absorpsiyon işlemine başlamadan önce su banyosu içerisine yerleştirilmiş ve akım hattına bağlanmış olan çift karıştırmalı akım reaktörü deiyonize su ile iyice yıkanmıştır. Sonra tüm akım hattı ve reaktör hava veya N₂ ile sistemde NO_x kalmadığına emin oluncaya kadar (Beckman 951 A model NO_x ölçüm cihazı sıfır NO_x ölçüm değeri gösterinceye kadar) iyice yıkanmıştır. Daha sonra çift karıştırmalı akım reaktörüne 500 cm³ taze absorpsiyon ortamı sıvı (süspansiyon) konulmuş ve çalışma sıcaklığına gelmesi için beklenilmiştir. İstenen sıcaklığa ulaşıldığında, atmosferik basınçtaki reaktörden çalışma koşullarına göre ayarlanmış model NO_x gazının geçmesi sağlanmıştır. Gazın

reaktör girişinde ölçülerek set edilmiş derişiminde, reaktörden geçişi sırasındaki NO_x absorpsiyonu nedeniyle azalma görülmüş ve reaktör çıkışında sürekli ölçülerek Linseis 12 marka yazıcı ile kaydedilen kararlı bir derişim değerine kadar absorpsiyon işlemine devam edilmiştir.

Bu incelemede, önce sıvı tarafı karıştırma hızı 175 devir/dak değerinde sabit tutularak gaz tarafı karıştırma hızı 400, 650, 1000, 1400, 1600 devir/dak değerinde değiştirilmiş, daha sonra gaz tarafı karıştırma hızı 650 devir/dak' da sabit tutularak sıvı tarafı karıştırma hızı 150, 175, 250, 300, 350 devir/dak değerlerinde değiştirilmiştir.

3.5.3. Reaktör performansının izleyici deneyleri ile belirlenmesi

Çift karıştırmalı akım reaktörü düzgün bir arayüzle ayrılmış iki faz (gaz ve sıvı) içermektedir. Bu nedenle izleyici deneyleri aşağıda verildiği gibi her iki faz için ayrı ayrı incelenmiştir.

3.5.3.1. Sıvı fazda akım çalışmaları.

Bu bölümde, çift karıştırmalı akım reaktöründe, sıvı akım karakteristiklerini belirlemek için iki tür izleyici (tracer) analizi gerçekleştirilmiştir.

a) Sürekli çalışma

İlk olarak, reaktörden sürekli sıvı akışı durumunda (5 Nl/dak), miktarı iyi bilinen bir izleyici (tracer; 1 cm^3 doygun KCl çözeltisi) reaktörün hemen girişinde ve reaktöre giren sıvı akımına ani olarak (impulse girişi) injekte edilmiştir. Reaktörde kalış süresi dağılımını (r.t.d.) elde edebilmek için deneysel olarak tesbit edilmiş hücre sabiti $c=0.767 \text{ cm}^{-1}$ olan Platin-Platin hücreli Metrohm EA 1070 model elektrod ve Digi 610 (LF610E) model sayısal göstergeli iletkenlik ölçücü cihaz kullanılmıştır (Metrohm iletkenlik ölçücü E 527 kullanım klavuzu, 1978). İletkenlik μs cinsinden reaktörün hemen çıkışında zamana karşı ölçülerek, Linseis 12 marka çok kanallı yazıcı ile çalışma süresine karşı kaydedilmiştir.

Deneysel verilerin değerlendirilmesinde kullanılmak üzere iki kalibrasyon doğrusundan yararlanılmıştır. Bu amaçla, seyreltik KCl çözeltileri için, standart KCl' in 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1 ve 1 M çözeltileri hazırlanmış ve iletkenlik μs olarak ölçülerek kalibrasyon doğrusu hazırlanmıştır. Derişik KCl çözeltileri için ise literatürden alınmış değerlerle çizilmiş kalibrasyon doğrusu Şekil 3.3.' de verilmiştir. Kalibrasyon doğruları

karişma deneylerinden, 2-3 s veya kariştırma olmadığı durumda çok daha büyük olan kalış sürelerinde ideal tam kariştırma elde edilebileceğini tesbit etmişlerdir. Bu çalışmada gaz fazı kalış süresi yaklaşık 14 s olup, gaz fazı dört kanatlı kariştırıcı ile etkin şekilde kariştırılmıştır. Bu nedenle gaz akımının ideal tam kariştırmalı akış modeline uyduğu söylenebilir.

Gaz fazı için kritik olan diğer bir faktör de arayzeeye bağımlılık gösteren kariştırma etkisidir. Çok hızlı gaz fazı kariştırmaları, arayüzeyde fazla miktarda trblens ve istenmeyen sıvı yüzeyi dalgalanmalarına neden olabilir. Bu etkilerden kaçınmak için Bölüm 3.5.2.' de belirtildiği gibi deneysel olarak da kontrol edilen gaz fazı kariştırma hızı 650 devir/dak olarak alınmış ve böylece düzgün bir gaz-sıvı arayüzeyi elde edilmiştir.

3.5.4. Deneysel verilerin değerlendirilme yöntemi

Absorpsiyon hızı, gaz tarafı için bileşen kütle denkliği yazılarak bulunabilir. Bu durumda absorpsiyon hızı \dot{N} (mol/s) aşağıda görüldüğü gibi verilebilir.

$$\dot{N} = \dot{V}_G^{\text{giren}} \cdot C_i^{\text{giren}} - \dot{V}_G^{\text{çıkan}} \cdot C_i^{\text{çıkan}} \quad (3.3)$$

Absorplanan gaz miktarı, gaz akış hızı yanında ihmal edilebilirse; $\dot{V}_G^{\text{giren}} = \dot{V}_G^{\text{çıkan}} = \dot{V}_G$ ve

$$\dot{N} = \frac{\dot{V}_G}{RT} (P_i^{\text{giren}} - P_i^{\text{çıkan}}) \quad (3.4)$$

yazılabilir. Bölüm 2.3.1.'de değinilen Film modelinde gaz ve sıvı filmi boyunca kütle aktarımı sadece difüzyonla olmakta ve birim zaman ve yzeeye dayalı olarak fiziksel absorpsiyon hızı (akı), Eşitlik 3.5' de görüldüğü gibi verilmektedir. Eğer gaz tarafı kütle aktarım katsayısı k_G biliniyorsa, arayüzey kısmi basıncı (P^*) Eşitlik 3.6.' dan ve eğer absorpsiyon hızı (R), gazın znrlk değerı (C^*), znen gazın sıvı yığınındaki derişimi ve sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı (k_L) biliniyorsa artma faktörü (E), Eşitlik 3.7.' den hesaplanabilir.

$$R = \frac{\dot{N}}{A} = k_G(P_o - P^*) = k_L(C^* - C_o) \quad (3.5)$$

$$P^* = P_o - (R/k_G) \quad (3.6)$$

Kimyasal tepkimeli absorpsiyonda, sıvı filmi genel hız eşitliği aşağıda görüldüğü gibi

$$R = Ek_L(C^* - C_o) \quad (3.7)$$

veya çözünen gaz A, sıvı tepkiyen B ve Bölüm 2.5.4.1.'deki hızlı sözde (pseudo) 1. mertebeden tepkime bölgesi (D) için

$$R_A = E k_L C_A^* = \sqrt{\frac{2}{m+1} D_A k_{m,n} C_A^{*m+1} C_{B_0}^n}$$

$$= \sqrt{\frac{2}{m+1} D_A k_{m,n} H_A^{m+1} C_{B_0}^n P_A^{\frac{m+1}{2}}} \quad (3.8)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik 3.8.'in her iki tarafının logaritması alınır ve ölçülen absorpsiyon hızı (R_A), arayüzey kısmi basıncına (P_A^*) karşı logaritmik olarak grafiğe geçirilirse; paralel doğrular elde edilebilir. Bunların eğiminden b, kesim noktasından a bulunabilir. Bu noktalardan hareketle aşağıda görüldüğü gibi tepkime mertebesi ve hız sabiti dolaylı olarak hesaplanabilir.

$$b = (m+1)/2 \quad (3.9)$$

$$a = 0.5 \log \left[D_A k_{m,n} H_A^{m+1} \left(\frac{2}{m+1} \right) C_{B_0}^n \right] \quad (3.10)$$

Ayrıca değişik derişimdeki sıvı fazın kimyasal girdisi için elde edilen eşit absorpsiyon hızlarından da tepkime derecesi (n) bulunabilir.

$$C_{B_0,1} \neq C_{B_0,2} \quad (3.11)$$

$$R_{A,1} = R_{A,2} \quad (3.12)$$

$$n = \frac{\left[(m+1) \log \left[\frac{P_{A,1}^*}{P_{A,2}^*} \right] \right]}{\left[\log \left[\frac{C_{B_0,2}}{C_{B_0,1}} \right] \right]} \quad (3.13)$$

Hız sabitlerinin sıcaklıkla değişimi, bazı özel haller dışında, doğrudan Arrhenius bağıntısı yardımıyla bulunabilir. Ancak bu çalışmada incelenen sistemlerle ilgili olarak literatürde kinetik hız sabitinin sıcaklıkla değişimine ait bir incelemeye rastlanılmamış olması ilginçtir (Sada et al., 1977 a; Sada te al., 1978 a; Sada et al., 1979 a; Sada et al., 1979 b; Sada et al., 1979 c).

$$k_{m,n} = A_0 \exp \frac{(-E_A)}{RT} \quad (3.14)$$

3.5.5. Kütle aktarım katsayılarının belirlenmesi

Bölüm 2.8.' de değinildiği gibi çift karıştırmalı akım reaktörünün avantajlarından birisi, gaz ve sıvı faz kütle aktarım katsayılarının kolayca belirlenebilmesini sağlamasıdır. Bu katsayılar aşağıda verildiği gibi iki faz için ayrı ayrı incelenmiştir.

3.5.5.1. Gaz tarafı kütle aktarım katsayısının (k_G) belirlenmesi

Gaz absorpsiyonu çalışmalarında gaz tarafı kütle aktarım katsayısı k_G hakkındaki bilgilere ihtiyaç vardır. Gaz yığını içinde ölçülen kısmi basınç P_{A_0} , gaz fazı sınırındaki kısmi basıncın bulunmasında yararlı olmaktadır.

Ani tepkime durumunda $C_{B_0} / C_A^* \gg 1$ olup arayüzey derişiminin (C_A^*) etkisi ihmal edilebilir veya $P_A^* \ll P_{A_0}$ olduğu için $P_A^* = 0$ alınabilir. Böylece Eşitlik 3.15. daha kullanışlı olan Eşitlik 3.16.'a indirgenebilir.

$$R_A = k_G (P_{A_0} - P_A^*) = k_L (C_A^* - C_{A_0}) \quad (3.15)$$

$$R_A = k_G P_{A_0} \quad (3.16)$$

Model gazın çift karıştırmalı akım reaktöründen akış hızı, reaktöre giriş ve çıkış derişimi, gaz-sıvı temas arayüzeyi ve Eşitlik 3.4. ve 3.5. kullanılarak absorpsiyon hızı (R_A) hesaplanabilir. Gazın ölçülen yığın kısmi basıncı (P_{A_0}) ve R_A yardımıyla da k_G değeri Eşitlik 3.16.' dan kolayca elde edilebilir (Blumhofer, 1984; Westermann, 1988).

Gaz tarafı kütle aktarım katsayısının (k_G) belirlenmesinde model ani tepkime olarak SO_2 -NaOH tepkimesi seçilmiştir (Blumhofer, 1984; Westermann, 1988; Sada et al., 1979 c; Teramoto et al., 1977). Bu yaklaşımın geçerli olduğu koşullarda SO_2 , hava ile seyreltilmiş ve değişik NaOH çözeltilerinde absorplanmıştır. Absorpsiyon işlemine başlamadan önce su banyosu içerisine yerleştirilmiş ve akım hattına bağlanmış olan çift karıştırmalı akım reaktörü deiyonize su ile iyice yıkanmıştır. Sonra tüm akım hattı ve reaktör hava veya N_2 ile sistemde SO_2 kalmadığına emin oluncaya kadar (Binos marka SO_2 ölçüm cihazı sıfır SO_2 ölçüm değeri gösterinceye kadar) iyice yıkanmış, çift karıştırmalı akım reaktörüne 500 cm^3 taze absorpsiyon ortamı (NaOH çözeltisi) konularak çalışma sıcaklığına gelmesi için beklenilmiştir. İstenen sıcaklığa ulaşıldığında, atmosferik basınçtaki reaktörden çalışma koşullarına göre ayarlanmış model SO_2 gazının geçmesi sağlanmıştır. Gazın reaktör girişinde ölçülerek set edilmiş derişiminde, reaktörden geçişi

sırasındaki SO₂ absorpsiyonu nedeniyle azalma görülmüştür. Reaktör çıkışında sürekli ölçülerek Linseis 12 marka yazıcı ile kaydedilen kararlı bir SO₂ derişim değerine kadar absorpsiyon işlemine devam edilmiştir.

3.5.5.2. Sıvı tarafı kütle aktarım katsayısının (k_L) belirlenmesi

Sıvı tarafı kütle aktarım katsayısının (k_L) bulunması, sıvı filmi için aşağıdaki eşitlikte yer alan, ölçülebilen absorpsiyon hızı ve artma faktörü değerlerinin bilinmesini gerektirir.

$$R_A = E k_L (C_A^* - C_{A_0}) \quad (3.17)$$

Kimyasal tepkimenin olmadığı durumlarda E=1 dir. Suda çok çözünen N₂O gazının fiziksel absorpsiyonu sonucunda, absorplayıcı ortamda daha önce çözülmüş N₂O' nun da bulunmadığı koşullarda, gaz-sıvı arayüzeyinde veya sıvı filmde çözülmüş olan gaz bileşenin derişimi yanında sıvı yığınının bu gaz bileşen açısından derişiminin, hızlı veya ani tepkimeli sistemlerdekine benzer şekilde ihmal edilebileceği (yani C_{A₀}=0 alınabileceği) söylenebilir. Bu durumda eğer C_A^{*} ve R_A biliniyorsa aşağıdaki eşitlikten k_L kolayca bulunabilir (Blumhofer, 1984; Westermann, 1988).

$$R_A = k_L (C_A^* - C_{A_0}) \quad (3.18)$$

Bu çalışmada, sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı (k_L), saf N₂O' nun sudaki ve su-Ca(OH)₂ süspansiyonlarındaki fiziksel absorpsiyonu (Sada et al., 1977 b, c, d; Sada et al., 1978 a; Sada et al., 1979 c) ile elde edilmiştir. Çalışmalar sırasında absorpsiyon hızı, sıcaklığı ayar ve kontrol edilen çift karıştırmalı akım reaktörüne doldurulmuş ve karıştırılmakta olan 500 cm³ absorplayıcı sıvı ortam ile temas halindeki saf N₂O gazının, atmosferik basınçtaki bir sabun köpüklü akım ölçerde zamana karşı hacim değişimiyle (cm³ N₂O/s) doğrudan belirlenebilmiştir. Bu koşullarda, gaz tarafı arayüzey kısmi basıncı, yüksek gaz derişimi (% 100 N₂O), gaz fazında mükemmel karışma ve N₂O' in su ve sulu Ca(OH)₂ süspansiyonlarında çok iyi çözünmesi nedeniyle gaz yığınınındaki ile aynı varsayılabilmektedir. N₂O' in sıvı yığınınındaki derişiminin ise deneysel çalışmalar sonucunda belirlenen absorpsiyon hızı, sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı ve sıvı filmi kütle denkliği (Eşitlik 3.18.) yardımıyla kolayca bulunabileceği literatürde (Blumhofer, 1984; Westermann, 1988) belirtilmektedir.

SO₂ ve N₂O için belirlenen gaz ve sıvı tarafı kütle aktarım katsayıları aşağıdaki ampirik eşitliklerle herhangi bir i bileşeni cinsine dönüştürülebilmektedir.

olarak saf N₂ ile karıştırılmış ve tekrar su ve ağırlıkça % 5 Ca(OH)₂ içeren sulu süspanسیون ile aşağıda belirtildiği gibi absorplanmıştır.

Su banyosuna yerleştirilmiş bulunan çift karıştırmalı akım reaktörü, her absorpsiyon işleminden önce bir kaç kez deiyonize su ile yıkanmış, ayrıca sistemde kalması muhtemel NO_x' in arındırılması amacıyla tüm akım hattı ve reaktör, Beckman 951 A NO_x ölçüm cihazı sıfır NO_x ölçüm değeri gösterinceye kadar, basınçlı hava veya saf N₂ gazı ile yıkanmıştır (purge). Reaktöre 500 cm³ taze absorplayıcı sıvı doldurulmuş ve bu sıvı faz 175 devir/dak hızla karıştırılarak sıvı ortamın çalışma sıcaklığına gelmesi için yeterli süre (yaklaşık yarım saat) beklenilmiştir. Ayrıca, NO_x girdi derişiminin set edilen değerde kontrolü amacıyla 25 ° C sıcaklık ve atmosferik basınçta NO_x içeren model gaz karışımı önce bir by-pass kanalı ile NO_x ölçüm cihazına sevk edilmiş, daha sonra bu model gaz reaktör içerisinden akacak tarzda yönlendirilmiştir. Reaktörde 650 devir/dak hızla karıştırılan bu gaz karışımının reaktörden çıkış derişimi sürekli ölçülüp kaydedilerek (Linseis 12 marka yazıcıly kaydedici ile) reaktörde absorplanan NO_x gazının hesaplanması sağlanmıştır. İşlemlere NO_x çıkış derişiminde absorpsiyon nedeniyle gözlenen düşme son buluncaya ve kararlı duruma erişilinceye kadar devam edilmiştir. Bir sonraki absorpsiyon işlemi için, reaktördeki sıvı boşaltılıp yukarıda anlatılan absorpsiyon yönteminin başına dönülmüştür.

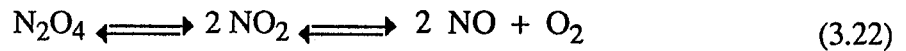
3.6.2. NO_x' in su ile absorpsiyonu

NO_x' in sulu ortamlardaki absorpsiyonunda, çözünmüş NO_x' in suya katılan diğer katı maddeler ve onlardan oluşan iyonlarla tepkimelerinin, hidroliz tepkimeleri ve oluşması mümkün ara ürünlerle birlikte yürümesi, seçilen şartlarda ve deney düzeneğinde bu konunun tekrar araştırılmasını zorunlu kılmıştır. NO_x' in sulu çözeltilerdeki absorpsiyonu, paralel ve seri bir dizi kompleks tepkimeyi içermektedir. Böyle bir durumda azot oksitlerin, sadece suda tepkimeyle kalmayıp aynı anda birbirleriyle gaz fazda da tepkimeye girerek denge oluşturdukları bilinmektedir (Şekil 3.4.) (Blumhofer, 1984; Sherwood and Pigford, 1952; Carberry, 1959; Chilton, 1960).

Bu çalışmada yürütölen deneylerde gaz fazı, taşıyıcı gaz olarak hava, değişik miktarlarda NO ve çalışma sıcaklığındaki su buharını içermektedir. Bölüm 2.1.' de değinildiği gibi, NO derişimine bağılı olarak havadaki O₂ ile yavaş da olsa 3. mertebeden bir tepkimeyle NO₂ vermektedir (Westermann, 1988; Holleman und Wiberg, 1971; Gmelin, 1934).



Bu oksidasyon tepkimesi sıcaklıktan negatif olarak etkilenmekte ve yüksek sıcaklıklarda yön değiştirmektedir. Gaz karışımındaki NO derişiminin <1000 ppm NO olması durumunda, NO' in NO₂' e oksidasyonu çok yavaş olup ihmal edilebilecek düzeydedir (England and Corcoran, 1975). Seshadri et al. (1970), saf gazlarla yaptıkları çalışmalarda, 300 K sıcaklık ve 10⁵ Pa basınçta, dengede % 70 NO ve % 30 NO₂ olduğunu tesbit etmiş ve denge tepkimesini aşağıdaki gibi vermişlerdir.

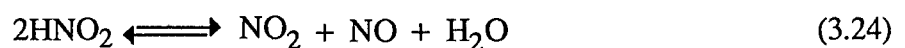
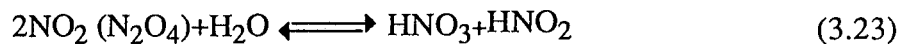


Çizelge 3.3.' de gaz fazda oluşması mümkün olan tepkimeler toplu halde verilmiştir. $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, NO, N₂O₃ ve su buharının olduğu bir gaz karışımında, gaz fazda, HNO₂ ve HNO₃ oluşmakta ve böyle bir karışımında HNO₂, HNO₃, NO₂, N₂O₄ ve N₂O₃, absorpsiyon aktivitesi olan türler olarak sayılabilmektedir. Sıvı fazda ilerleyen tepkimeler aşağıda 3.23-3.26 denklemleri şeklinde sıralanmıştır.

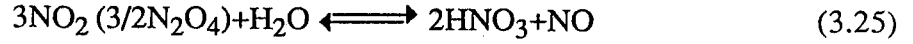
Çizelge 3.3. Su buharı eşliğinde NO_x' in gaz fazındaki tepkimeleri

Tepkime eşitlikleri	25 °C de tepkime denge sabiti		
	formül	değer	çalışmacılar
$2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$	$\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2}$	6.54 atm ⁻¹	Hisatsune, (1961)
$\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$	$\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_3}}{P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{NO}_2}}$	0.5152 atm ⁻¹	Hisatsune, (1961)
$\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HNO}_2$	$\frac{P_{\text{HNO}_2}^2}{P_{\text{NO}} P_{\text{NO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}$	1.4 atm ⁻¹	Nonhebel, (1972)
$3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$	$\frac{P_{\text{HNO}_2}^2 \cdot P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$	0.013 atm ⁻¹	Nonhebel, (1972)

Çözünmüş NO₂/N₂O₄ 'in hidrolizi ve PH<4 iken HNO₂' in parçalanmasını formüllendiren



bağıntıları için toplam tepkime

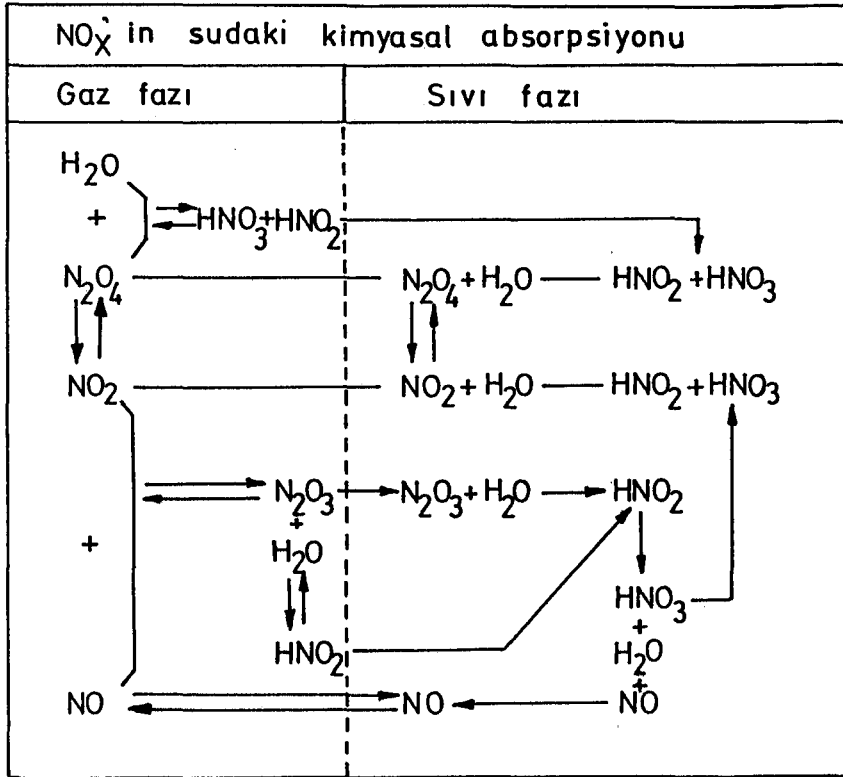


şeklinde gösterilebilir. Çözünmüş N_2O_3 ' in hidrolizi ise



bağıntısı ile ifade edilebilir. NO ' in saf suda sadece fiziksel olarak ve özellikle düşük kısmi basınçlarda çok az çözüldüğü bilinmektedir (Schrod et al., 1985). NO_2 ' in hidroliz sabiti için bazı yazarlar (Nonhebel, 1972) aşağıdaki tarzda bir denge sabiti ifadesi önermişlerdir (Bkz Eşitlik 3.25).

$$K_p = \frac{P_{\text{HNO}_3}^2 P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3 P_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.013 \text{ atm}^{-1} \quad (3.27)$$



Şekil 3.4. NO_x' in su ile kimyasal absorpsiyonu sırasında oluşması muhtemel tepkimeler (Blumhofer, 1984).

Model gazdaki NO_x ' in su içerisindeki absorpsiyonu, derişimine bağlı olarak NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 türleri cinsinden aşağıda incelenmiştir.

3.6.2.1. NO_2 ' in su ile absorpsiyonu

NO_x ' in su ile absorpsiyonu çalışmalarında, bir kaç özel durum dışında, laboratuvarda hazırlanan model gaz içerisindeki NO_x derişimi 500-7000 ppm aralığına kadar cihazların çalışma sınırları gözönünde bulundurularak seyreltilmiş ve böylece model gazın N_2O_4 içeriği bir kaç ppm civarına dışürülebilmiştir (artan sıcaklık ve azalan basınçla hızın NO_2 yönüne kaydığı bilinmektedir). Böylece absorpsiyon mekanizması, NO_2 cinsinden belirlenebilmiş ve NO_2 ' in su ile absorpsiyonu aşağıda belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

Su banyosu içerisinde yerleştirilmiş bulunan çift karıştırmalı akım reaktörü, her absorpsiyon işleminden önce bir kaç defa deiyonize su ile iyice yıkanmış, ayrıca sistemde kalması muhtemel NO_x ' in arındırılması amacıyla tüm akım hattı ve reaktörden Beckman 951 A NO_x ölçüm cihazı, NO_x cinsinden sıfır ölçüm değeri gösterinceye kadar basınçlı hava veya saf N_2 gazı geçirilmiştir. Sonra 500 cm^3 absorplayıcı taze sıvı reaktöre doldurulmuş ve sıvı faz 175 devir/dak hızla karıştırılarak sıvı ortamın çalışma sıcaklığına gelmesi için beklenilmiştir. Ayrıca, NO_x girdi derişiminin set edilen değerde kontrolü amacıyla 25°C sıcaklık ve atmosferik basınçta NO_x içeren model gaz karışımı önce bir by-pass kanalı ile NO_x ölçüm cihazına sevk edilmiş, daha sonra bu model gaz reaktör içerisinde akacak tarzda yönlendirilmiştir. Reaktörde 650 devir/dak hızla karıştırılan bu gaz karışımının reaktörden çıkış derişimi sürekli ölçölüp kaydedilerek (Linseis 12 marka yazıcılu kaydedici ile) reaktörde absorplanan NO_x gazının hesaplanması sağlanmıştır. İşlemlere NO_x çıkış derişiminde absorpsiyon nedeniyle gözlenen dışme son buluncaya ve kararlı duruma erişilinceye kadar devam edilmiştir. Bir sonraki absorpsiyon işlemi için, reaktördeki sıvı boşaltılıp yukarıda anlatılan absorpsiyon yönteminin başına dönülmüştür.

3.6.2.2. N_2O_4 ' in su ile absorpsiyonu

N_2O_4 ' in sudaki absorpsiyonunda, cihazların çalışma sınırları gözönünde bulundurularak model NO_x gazının derişimi 7000-16400 ppm NO_x civarında tutulmuştur. Bu NO_x derişim değerinde N_2O_4 miktarı 25°C sıcaklık ve 1 atm basınç koşullarında izelge 3.3.' de verilen $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ tepkimesindeki denge sabiti kullanılarak

bulunmuştur. Bu model gazın yaklaşık % 10' u N_2O_4 ' den oluşmakta ve N_2O_4 ' in etkin kütle aktarımı, absorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. N_2O_4 ile dengede olan NO_2 derişimi ve absorpsiyona katkısı geri hesaplamayla bulunabilir. Burada N_2O_4 ' in su ile absorpsiyonu, Bölüm 3.6.2.1.' de anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir.

3.6.2.3. N_2O_3 ' in su ile absorpsiyonu

Cihazların çalışma sınırları gözönünde tutularak, N_2O_3 ' in sudaki absorpsiyonu için model gazın derişimi 10000-32250 ppm NO_x civarında tutulmuştur. Böyle bir ortamda N_2O_3 miktarı, 25 °C sıcaklık ve 1 atm basınç koşullarında Çizelge 3.3.' de verilen $NO+NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$ tepkimesindeki denge sabiti kullanılarak bulunmuştur. N_2O_3 ' in su ile absorpsiyonu, Bölüm 3.6.2.1.' de verildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

3.6.3. NO_x ' in su- $Ca(OH)_2$ süspansiyonları ile absorpsiyonu

NO_x ' in su, sulu çözelti ve süspansiyonlarla absorpsiyonu ile ilgili olarak Drechsel kabında yapılan ön çalışma sonuçlarından, daha önce de bahsedildiği gibi sulu $Ca(OH)_2$ süspansiyonlarının çift karıştırmalı akım reaktörü ile yapılacak çalışmalar için kullanılması önerilmiştir.

Bu kısımda ilk olarak, bir karşılaştırma yapabilmek için model NO_x gazı su ve ağırlıkca % 5 $Ca(OH)_2$ içeren sulu süspansiyonla absorplanmıştır. Süspansiyonlarla NO_x absorpsiyonunda katı madde derişiminin etkisi araştırılmış, bu amaçla süspansiyondaki $Ca(OH)_2$ miktarı ağırlıkca % 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5, 7.5, 10, 15, 20 değerinde değiştirilerek çalışılmıştır. Yine NO_x ' in % 5 $Ca(OH)_2$ süspansiyonları ile absorpsiyonunda, model gaz hazırlanışında kullanılan havanın su buharı ile doyurulup doyurulmadığı durumda absorpsiyon hızına etkisi araştırılmıştır. Daha sonra çift karıştırmalı akım reaktöründe NO_x ' in % 5 $Ca(OH)_2$ süspansiyonlardaki absorpsiyon hızına gaz akış hızı ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Son olarak katı yüzdesi ile absorpsiyon hızı ve ara yüzey kısmi basıncının derişimi üzerinde durulmuştur. Ayrıca absorpsiyon hızı, şimdiye kadar kullanılan gaz analizi yöntemi dışında Bölüm 3.3 2.' de belirtilen sıvı analizi ile de belirlenmiştir. Bu bölümdeki tüm absorpsiyon işlemleri de Bölüm 3.6.2.1.' de belirtildiği gibi yürütülmüştür.

3.6.4. NO_x' in KMnO₄ çözeltileri ile absorpsiyonu

Bölüm 3.4' de Drechsel kabında NO_x absorpsiyonu üzerine yapılan ön çalışmalarda, sıvı fazda nispeten yüksek oksitleyici özellik ve aktiflik gösteren H₂O₂ ve KMnO₄ kullanılmıştır. Çift karıştırmalı akım reaktörü ile ileride yapılacak olan çalışmalar için KMnO₄ önerilmiştir.

KMnO₄' in 0.01, 0.1, 0.25 M derişimindeki sulu çözeltileri Bölüm 3.2.2.2.' de bahsedildiği gibi hazırlanmıştır. Hava içerisinde 500-10000 ppm derişim aralığında hazırlanan model NO_x gazı, bu KMnO₄ çözeltilerinde Bölüm 3.6.2.1.' de anlatıldığı gibi absorplanmıştır.

3.6.5. NO_x' in KMnO₄-su-Ca(OH)₂ süspansiyonları ile absorpsiyonu

Çalışmanın bu bölümünde, NO_x' in KMnO₄ taşıyıcı çözeltilerindeki Ca(OH)₂ süspansiyonları ile absorpsiyonu üzerinde durulmuş ve öncelikle KMnO₄ taşıyıcı çözeltilerinin derişim etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla çift karıştırmalı akım reaktöründe, 2000 ppm NO_x derişimindeki model gaz Ca(OH)₂ derişiminin (% 0, 1, 5) parametre olarak alındığı 0.01, 0.05, 0.15, 0.25 M KMnO₄ derişimli taşıyıcı çözeltilerindeki Ca(OH)₂ süspansiyonları ile Bölüm 3.6.2.1.' de belirtildiği gibi absorplanmıştır.

Süspansiyon derişiminin etkisinin araştırılmasına yönelik olarak 2000 ppm NO_x derişimindeki model gaz, KMnO₄ taşıyıcı çözeltilerinin (0.05, 0.15, 0.25 M) parametre olarak alındığı KMnO₄ taşıyıcı çözeltilerindeki ağırlıkca % 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 Ca(OH)₂ süspansiyonları ile Bölüm 3.6.2.1.' de açıklandığı gibi absorplanmıştır.

Yapılan bu çalışmalar ışığında tepkime mertebesi ve kinetiğine yönelik olarak 0.05, 0.15, 0.25 M KMnO₄ taşıyıcı çözeltilerine, özellikleri Bölüm 3.2.3' de verilen katı Ca(OH)₂' in ağırlıkca % 1, 3 ve 5 olacak şekilde eklenmesi ile absorpsiyon ortamı olarak yeni süspansiyonlar elde edilmiştir. Hava ile NO' in karıştırılması ile oluşturulan 500-7000 ppm NO_x derişimindeki model gaz, Bölüm 3.6.2.1.' de belirtildiği gibi yukarıda özelliği verilen KMnO₄/Ca(OH)₂ süspansiyonları ile çift karıştırmalı akım reaktöründe absorplanmıştır.

Ayrıca model NO_x gazının KMnO₄ taşıyıcı çözeltilerindeki bazik Ca(OH)₂ süspansiyonları ile kimyasal absorpsiyonu sırasında oluşan denge tepkimesindeki aktivasyon enerjisinin bulunabilmesine ve söz konusu bu sisteme sıcaklığın etkisinin

araştırılabilmesine yönelik olarak 500-7000 ppm NO_x derişimindeki model gaz 0.15 M KMnO_4 taşıyıcı çözeltilisindeki ağırlıkça % 5 Ca(OH)_2 süspansiyonu ile Bölüm 3.6.2.1.' de belirtildiği gibi absorplanmıştır.

3.6.5.1. Gaz-sıvı temasında arayüzeyin etkisi

Bu çalışmayla NO_x ' in, çift karıştırmalı akım reaktöründe su, çözeltili ve Ca(OH)_2 esaslı süspansiyonlarla absorpsiyonu sırasındaki gaz-sıvı arayüzeyinin değiştirilmesiyle, absorpsiyon hızına ve tepkime kinetiğine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır.

Bu amaçla 86.7 mm çapında ve 1 mm kalınlığındaki diskler (fleksiglass) üzerine % 7, % 13, % 22 ve % 42 yüzey açıklığı olacak şekilde 6 mm çaplı delikler açılarak gaz-sıvı arayüzeyi değiştirilebilmiş ve bu dairesel disklerin tam gaz-sıvı arayüzeyinde köpük (sytropor) dubalarla yüzmesi sağlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çift karıştırmalı akım reaktöründe NO_x , 0.15 M KMnO_4 taşıyıcı çözeltilisindeki ağırlıkça % 5 Ca(OH)_2 süspansiyonu ile Bölüm 3.6.2.1.' de belirtildiği gibi absorplanmıştır.

3.6.5.2. Termodinamik özelliklerden ΔS° ve ΔH° 'ın belirlenmesi

NO_x ' in, 0.15 M KMnO_4 taşıyıcı çözeltilisinde ağırlıkça % 5' lik Ca(OH)_2 içeren süspansiyonlarla absorpsiyonundaki tepkime için temsili denge sabiti bu tepkimenin Gibbs serbest enerjisine bağlı olduğundan, serbest enerjinin hesaplanmasını sağlayan entropi ve entalpi değişimlerinin bulunması gerekmiştir. Bu amaçla Şekil 3.1.b.' de verilen laboratuvar ölçekteki bir kabarcıklı kolon reaktör (290 mm uzunluk ve 20 mm çapında) kullanılmıştır.

Bir su banyosuna yerleştirilmiş olan bu reaktöre $\text{KMnO}_4/\text{Ca(OH)}_2$ süspansiyonundan 25 cm³ alınmış ve çalışma sıcaklığına gelmesi için beklenilmiştir. İstenen sıcaklık $\pm 1^\circ\text{C}$ hassasiyetle sağlandıktan sonra kullanılan model gaz (NO/hava), kabarcıklı kolon reaktörde bulunan poröz cam (fritted glass) dağıtıcı aracılığı ile kabarcıklar halinde süspansiyon içinden geçirilerek aşağıda belirtildiği gibi absorplanmıştır.

Çalışmaya başlamadan önce 2000 ppm NO_x ' e ayarlanan model gaz derişimi süspansiyon içerisinden geçişi sırasında absorpsiyon ve kimyasal tepkime nedeniyle azalmaya başlamıştır. Model gaz derişimi, başlangıç anından ($t=0$) itibaren çalışmanın sonuna dek Beckman 951 A NO_x ölçüm cihazı ile belirlenmiş, ölçüm cihazına bağlı

kaydedicinin kağıt akış hızı 100 mm/saat olarak ayarlanmış, Linseis 12 marka yazıcı ile sürekli kaydedilmiştir.

Çalışmaya, süspansiyonun NO_x gazını tutamadığı veya kimyasal tepkimenin durduğu ana kadar devam edilmiş ve buna kaydedicinin çizdiği eğrinin herhangi bir t anında; $t=0$ anındaki değer ile aynı hat üzerine gelip gelmediğinin gözlenmesiyle karar verilmiştir. Bu şekilde $t=0$ ve $t=t$ süreleri içinde elde edilen eğrinin altındaki alan, absorplanan ve kimyasal tepkimeyle tüketilen NO_x ' in çalışılan koşullardaki bir ölçüsü olmaktadır. Denge sabitinin sıcaklıkla değişiminin elde edilmiş yöntemi Ek Açıklamalar G' de verilmiştir.

4. DENEYSEL BULGULAR

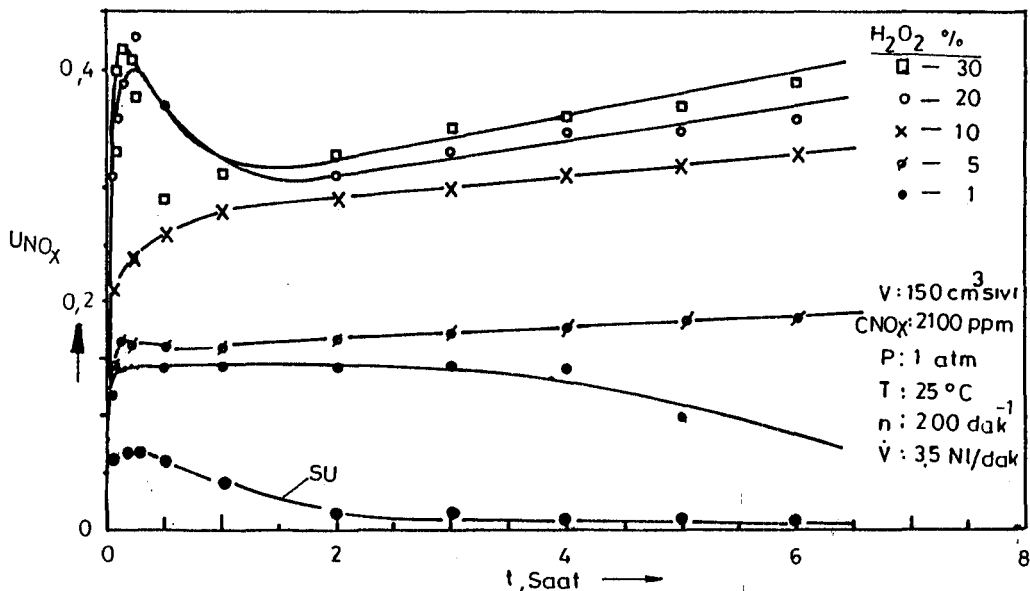
Bu bölümde Drechsel kabı (kabarçıklı kolon) ve çift karıştırmalı akım reaktörü ile yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular verilmiştir.

4.1. NO_x Absorpsiyonunda, Absorpsiyon Ortamlarının ve Parametrelerinin Belirlenmesine Yönelik Olarak Drechsel Kabında Yapılan Ön Çalışma Sonuçları

Bu bölümde NO_x absorpsiyonunda, uygun absorpsiyon ortamlarının ve parametrelerinin (sıcaklık, model gaz derişimi ve akış hızı gibi) seçimi için laboratuvarında Drechsel kabı ile yürütülen çalışmalardan elde edilen veriler NO_x cinsinden absorpsiyon verimine (U_{NO_x}) dönüştürülerek kullanılmıştır.

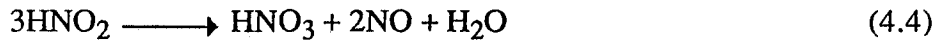
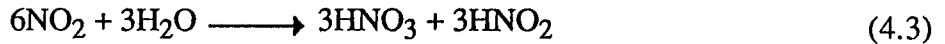
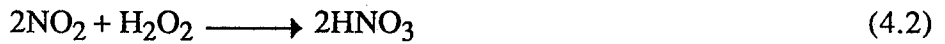
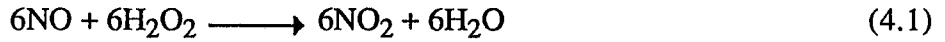
4.1.1. Absorpsiyon ortamlarının belirlenmesi

Bölüm 3.4.1.' de değinildiği gibi NO_x önce sıvı fazda oksitleyici özellik gösteren H₂O₂' in hacimce % 1-30' luk çözeltilerinde absorplanmıştır. Absorpsiyon sırasında 150 cm³ sıvı hacmi, 25°C sıcaklık, 1 atm toplam basınç, 3.5 Nl/dak gaz akış hızı, 2100 ppm NO_x gaz derişimi, yaklaşık 200 devir/dak sıvı karıştırma hızı koşulları kullanılmıştır. Alınan deney verileri, NO_x cinsinden absorpsiyon verimine dönüştürülmüş ve çalışma süresine (t) karşı absorpsiyon verimleri (U_{NO_x}), taşıyıcı sıvıdaki (su) absorpsiyonu da içerecek tarzda Şekil 4.1' de verilmiştir.

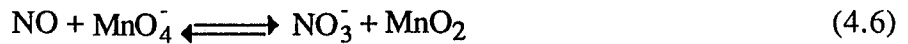


Şekil 4.1. NO_x' in Drechsel kabında, H₂O₂ çözeltileri ile absorpsiyonu.

Şekil 4.1.' de görüldüğü gibi, hacimce % 1 ve 5' lik H_2O_2 çözeltileriyle deiyonize suya göre iki katı NO_x giderim verimi elde edilmiştir. H_2O_2 ' in % 20 ve 30 çözeltileriyle önce yaklaşık 0.4 civarında absorpsiyon verimi elde edilmiş, sonra bu verim hızla yaklaşık 0.3 civarına düşmüştür. Ancak genelde % 5, 10, 20 ve 30 H_2O_2 çözeltilerinde çalışma süresiyle yavaş da olsa bir artış gözlenmiştir. Ticari nitelikteki % 20-30' luk H_2O_2 çözeltileriyle dahi yaklaşık 0.35 civarında bir giderme verimi elde edilebilmiştir. Ancak aşağıda Eşitlik 4.1.-4.5. şeklinde tepkimeleri verilen bu tür çözeltiler NO_x giderimi için pahalı olabileceğinden ve ayrıca saf H_2O_2 ' in asidik karakterli, seyreltik H_2O_2 çözeltilerinin nötral olması nedeniyle ve düşük pH değerlerinde (pH<4) Eşitlik 4.4. deki tepkime uyarınca nitroz asitin (HNO_2) parçalanarak NO vermesi söz konusu olduğundan H_2O_2 çözeltileri ileride yapılacak çalışmalar için önerilmemiştir(Bkz. Bölüm 2.9.1.).



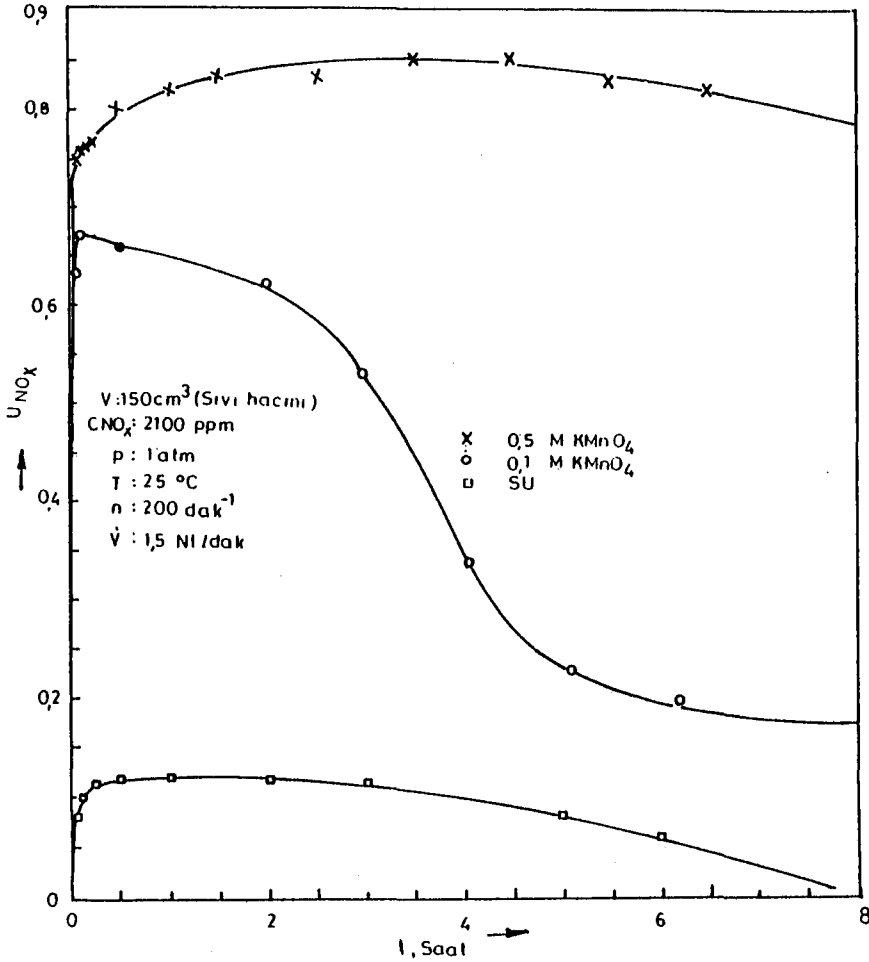
NO_x , sıvı fazda oksitleyici özellik gösteren ve nötral ortamda Eşitlik 4.6. uyarınca (Sada et al., 1977 a; Teramoto et al., 1977) tepkimeye giren $KMnO_4$ ' in 0.1 ve 0.5 M' lık sulu çözeltileri ile de Bölüm 3.4.1.' de değinildiği gibi absorplanmış, absorpsiyonda 1.5 Nl/dak. gaz akış hızı ile yukarıda belirtilen çalışma koşulları kullanılmış ve sudaki (taşıyıcı sıvı) absorpsiyonu da içeren sonuçlar Şekil 4.2.' de verilmiştir.



Şekil 4.2.' den görüldüğü gibi absorpsiyon verimi, 0.1 M $KMnO_4$ çözeltilisinde suya göre 6 kat artmış ve yaklaşık 3 saat sonra hızla düşmüştür. $KMnO_4$ ' in 0.5 M' lık çözeltilisinde ise verim 0.85 değerine ulaşmış ve çalışma süresiyle oldukça kararlı kalmıştır. Çalışmanın sonuna doğru çözeltilinin rengi permanganat renginden kahverengiye (oluşan MnO_2 nedeniyle) dönüşmüştür. Buna göre, NO_x ' in absorpsiyonunda maliyeti azaltmak için sıvı fazda oksitleyici aktif madde ve kimyasal girdi olarak düşük derişimlerdeki $KMnO_4$ çözeltileri (0.1 M $KMnO_4$) çift karıştırmalı akım reaktörü ile yapılan daha sonraki çalışmalar için önerilmiştir.

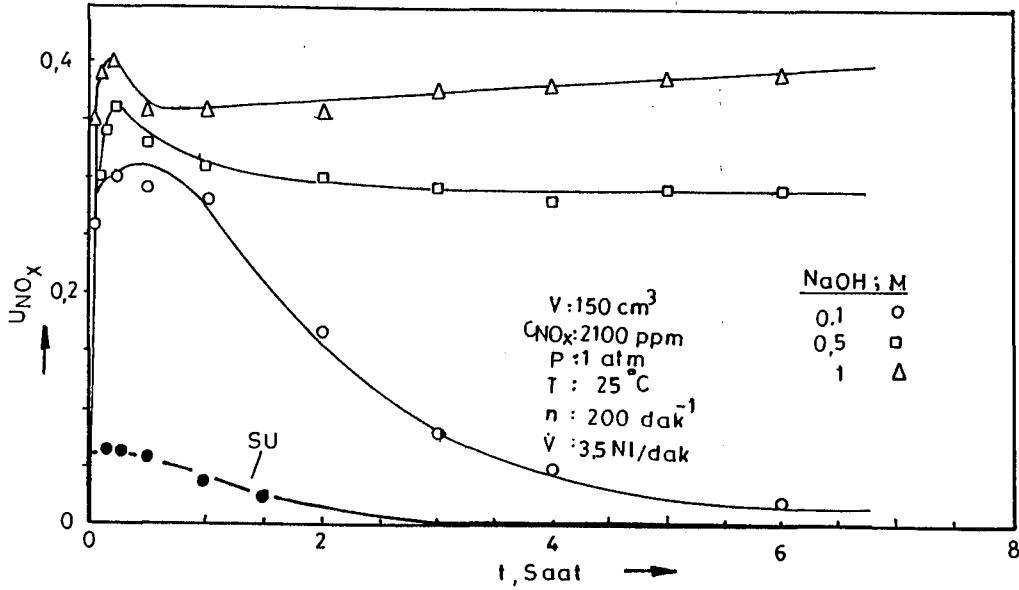
Asidik karakterli model NO_x gazı Eşitlik 4.7. uyarınca (Chambers and Sherwood, 1937; Wendel and Pigford, 1958) tepkimeye giren $NaOH$ ' in sudaki 0.1, 0.5 ve 1 M çözeltilerinde Bölüm 3.4.1.' de belirtildiği gibi absorplanmıştır. Absorpsiyonda gaz akış

hızı 3.5 Nl/dak olmak üzere yine bu bölümde daha önce belirtilen deney koşulları kullanılmış ve deiyonize sudaki absorpsiyonu da içeren sonuçlar Şekil 4.3.' de çalışma koşulları ile birlikte verilmiştir.



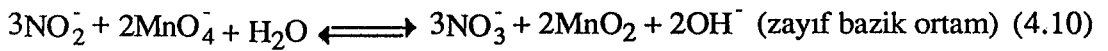
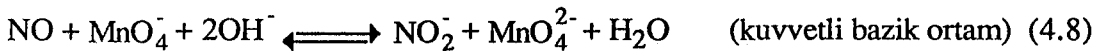
Şekil 4.2. NO_x' in Drechsel kabında, KMnO₄ çözeltileri ile absorpsiyonu.

Şekil 4.3.' de görüldüğü gibi absorpsiyon verimi, 0.1 M NaOH için yaklaşık 0.3; 0.5 M NaOH için 0.35 ve 1 M NaOH için 0.4 değerine ulaşmıştır. NaOH' in 0.1 M derişimli çözeltisi hariç, diğerlerinde çalışma süreleriyle oldukça kararlı NO_x giderme verimleri elde edilmiştir. Suyu göre NO_x giderme veriminin yaklaşık 5 kat arttığı gözlenmiş, NaOH ile NO_x absorpsiyonunun ileride çift karıştırılmalı akım reaktörü ile yapılacak çalışmalar ve atık gazlardan NO_x gidermek için uygun olabileceği söylenmiştir. Ancak kararlı bir NO_x giderimi için ≥ 0.5 M NaOH çözeltileri gerekmekte, bu da maliyeti artırıcı unsur olabilmektedir.



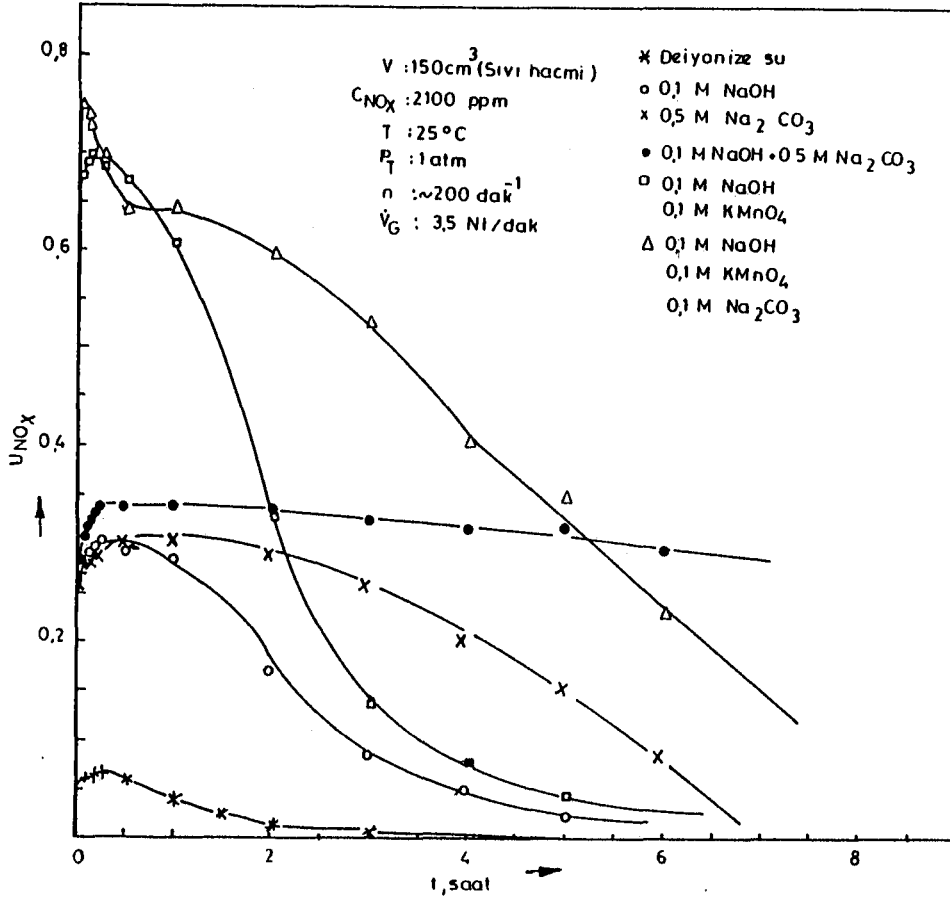
Şekil 4.3. NO_x'in Drechsel kabında, NaOH çözeltileri ile absorpsiyonu.

NO_x, yine absorpsiyon ortamlarının seçimine yönelik olarak 0.5 M Na₂CO₃ çözeltisi ve 0.1 M NaOH çözeltisinin taşıyıcı sıvı olarak kullanıldığı ve Bölüm 3.2.2.2.' de belirtildiği gibi hazırlanan 0.1 M NaOH+0.5 M Na₂CO₃, 0.1 M NaOH+0.1 M KMnO₄ ve 0.1 M NaOH+0.1 M KMnO₄+0.1 M Na₂CO₃ karışık çözeltileri ile Bölüm 3.4.1.' de belirtildiği gibi absorplanmıştır. NO, KMnO₄ ile kuvvetli bazik ortamda Eşitlik 4.8., zayıf bazik ortamda Eşitlik 4.9. ve 4.10. uyarınca (Sada et al., 1977 a; Teramoto et al., 1977) tepkimeye girmiştir. Gaz akış hızının 3.5 NI/dak ve diğer koşulların bu bölümde belirtilenlerle aynı olduğu çalışmaların, deiyonize su ve taşıyıcı sıvı (0.1 M NaOH)'daki absorpsiyonunu da içeren sonuçları Şekil 4.4.'de çalışma koşulları ile birlikte verilmiştir.



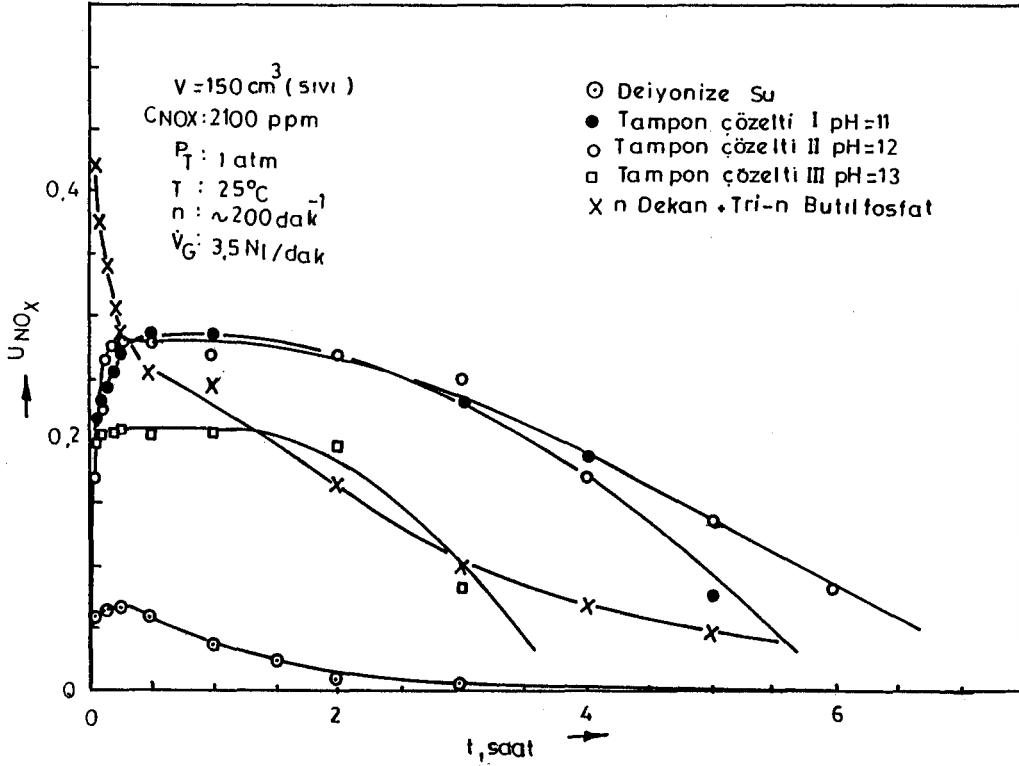
Şekil 4.4.'den de görüldüğü gibi NO_x cinsinden absorpsiyon verimi, 0.1 M NaOH ve 0.5 M Na₂CO₃ çözeltileri için yaklaşık 0.30 değerine ulaşmıştır. Taşıyıcı sıvı olarak 0.1 M NaOH' in kullanıldığı 0.5 M Na₂CO₃ çözeltisi için yaklaşık 0.35 değerine ulaşan giderme verimi zamanla oldukça kararlılık göstermiştir. Yine 0.1 M NaOH taşıyıcı çözeltisi ve sıvı fazda oksitleyici madde olarak da 0.1 M KMnO₄' in alındığı durumda giderme verimi 0.7 ve 0.1 M KMnO₄+0.1 M Na₂CO₃ karışık çözeltisi için 0.75 değerine

ulaşmıştır. Söz konusu giderme verimleri, 0.1 M KMnO_4 çözeltisi için hızla azalırken, 0.1 M $\text{KMnO}_4+0.1$ M Na_2CO_3 çözeltisi için nisbeten daha yavaş azalmıştır. Burada da ortamın 2 kat artan bazikliği rol oynamış ve KMnO_4 ' in etkisi bir kez daha kendini göstermiştir.



Şekil 4.4. NO_x ' in Drechsel kabında, 0.5 M Na_2CO_3 çözeltisi, 0.1 M NaOH taşıyıcı sıvıdaki 0.5 M Na_2CO_3 , 0.1M KMnO_4 , 0.1 M $\text{KMnO}_4+0.1$ M Na_2CO_3 çözeltileri ile absorpsiyonu.

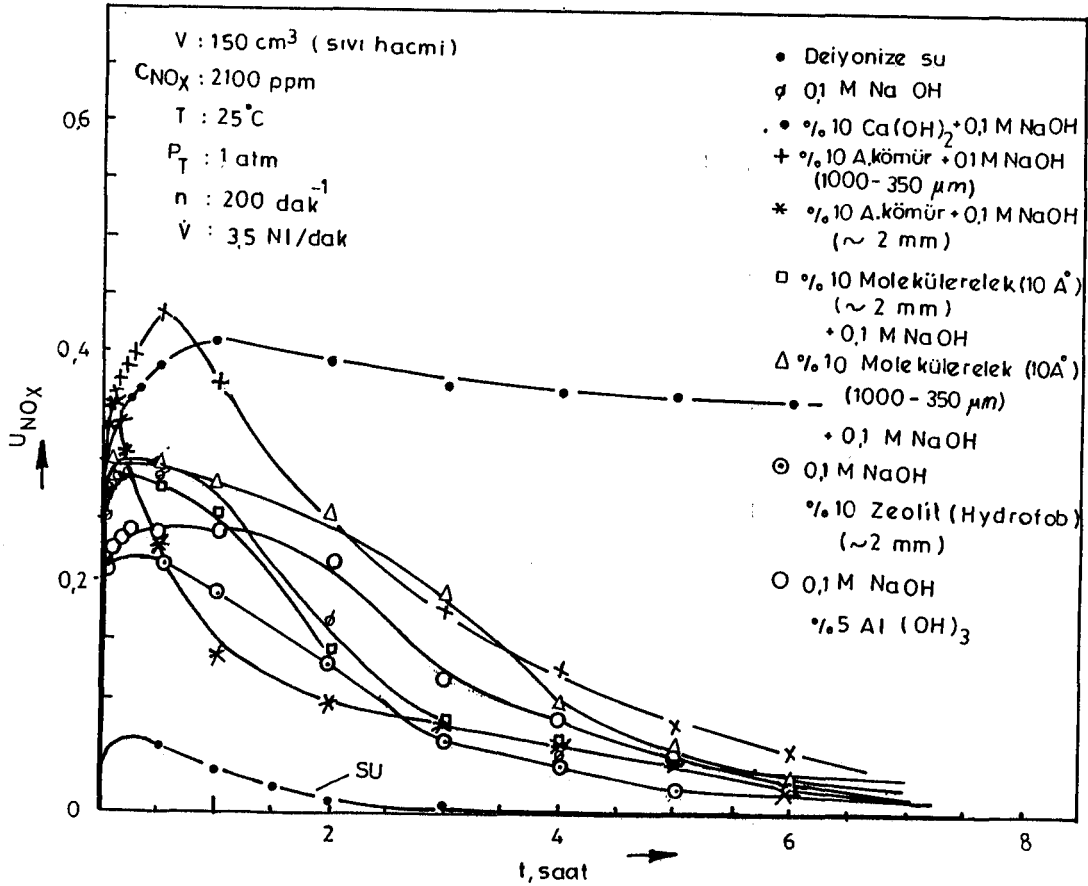
Absorpsiyon ortamlarının seçiminde, özellikle ortamın pH değerinin daha kararlı olduğu ve Bölüm 3.2.2.2.' de belirtildiği gibi hazırlanan üç ayrı tampon çözelti (tampon çözelti 1 (pH=11), tampon çözelti 2 (pH=12) ve tampon çözelti 3 (pH=13)), absorpsiyon sırasında çözelti kaybının minimum olduğu ve NO' in nispeten daha iyi çözüldüğü % 10 n-Dekan+% 90 Tri-n-butilfosfat/1 M CuCl_2 çözeltileri ile NO_x , Bölüm 3.4.1.' de belirtildiği gibi absorplanmıştır. Gaz akış hızının 3.5 Nl/dak olarak alındığı ve diğer koşulların bu bölümde daha önce kullanılanlarla aynı olduğu çalışmalardan elde edilen sonuçlar, deiyonize sudaki absorpsiyonu da içerecek şekilde çalışma süresine (t) karşı verim olarak Şekil 4.5.' de verilmiştir.



Şekil 4.5. NO_x ' in Drechsel kabında, üç ayrı tampon çözelti (pH=11, pH=12 ve pH=13) ve % 10 n-Dekan+% 90 Tri-n-butilfosfat taşıyıcı sıvıdaki 1 M CuCl_2 çözeltisi ile absorpsiyonu.

Şekil 4.5.' de görüldüğü gibi, tampon çözeltilerle absorpsiyon veriminde fazla bir artış görülmeyip, maksimum 0.275 değerine ulaşılabilmiştir. Ayrıca %10 n-Dekan+%90 Tri-n-butilfosfat taşıyıcı çözeltilerindeki 1M CuCl_2 ile yaklaşık 0.43 giderme verimine ulaşılmış, daha sonra verim çalışma süresi ile hızla düşmüştür.

NO_x ' in absorpsiyonu yine Bölüm 3.4.1.' de belirtildiği gibi 0.1 M NaOH' in taşıyıcı sıvı olarak alındığı, ağırlıkça % 10 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\geq 510 \mu\text{m}$), % 10 Aktif kömür (350-1000 μm ve 2 mm parçacık çapında), % 10 moleküler elek (10Å) (350-1000 μm ve 2 mm parçacık çapında), % 10 Hydrofob Zeolit (yaklaşık 2 mm parçacık çapında) ve %5 $\text{Al}(\text{OH})_3$ içeren süspansiyonlarla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada 3.5 Nl/dak gaz akış hızı ve bu bölümdeki diğer çalışmalarda kullanılan koşullarla işlemler yapılmış olup, sonuçlar deiyonize su ve taşıyıcı sıvıdaki (0.1 M NaOH) absorpsiyonu da içerecek tarzda Şekil 4.6.' da verilmiştir.

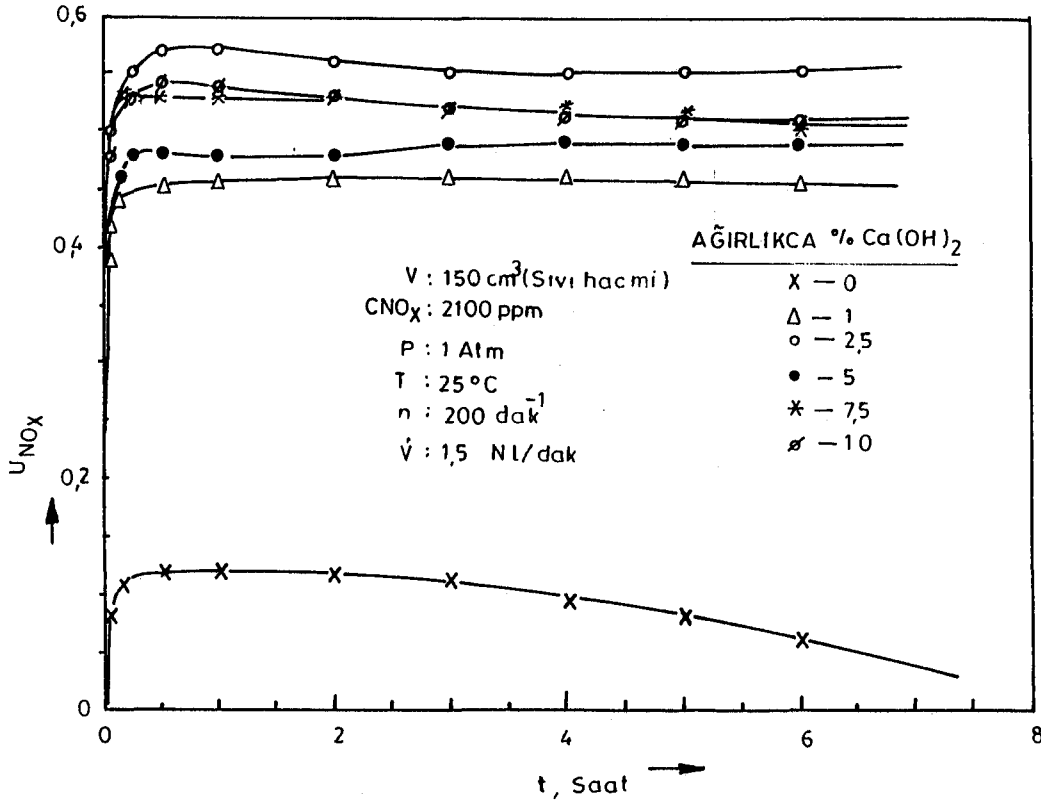
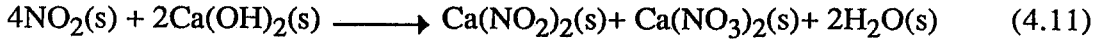


Şekil 4.6. NO_x ' in Drechsel kabında, 0.1 M NaOH taşıyıcı sıvıdaki süspansiyonlarla absorpsiyonu.

Şekil 4.6.' dan görüldüğü gibi, 0.1 M NaOH içerisindeki, ağırlıkça % 10 Aktif kömür süspansiyonunda yaklaşık 0.475 NO_x giderme verimine ulaşılmış, yaklaşık 1 saat sonra bu verim hızla düşüş göstermiştir. NaOH' in 0.1 M' lık çözeltisi içerisindeki ağırlıkça % 10 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonunda ise yaklaşık 0.45 NO_x giderme verimine ulaşılmış ve bu verim çalışma süresiyle nispeten kararlı sayılabilecek bir gidiş göstermiştir. Diğer 0.1 M NaOH çözeltisi içerisindeki, katılardan oluşan süspansiyonlarda ise, 0.2-0.3 arasında değişen giderme verimleri elde edilmiştir.

Buradan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonlarının, atık gazlardan SO_2 ' in absorpsiyonunda olduğu gibi NO_x absorpsiyonu için de kullanılacağı, hatta SO_2 ve NO_x ' in birlikte giderilebileceği görülmüştür. Bunun üzerine, su- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları ile Eşitlik 4.11. uyarınca tepkimeye giren NO_x gazı absorpsiyonuna çalışılmış ve bu amaçla ağırlıkça % 1-10 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları kullanılmıştır. Bu kısımda, diğer çalışma koşulları sabit tutularak yalnızca gaz akış hızı 1.5 Nl/dak alınmak suretiyle deneyler

yapılmış, sonuçlar Şekil 4.7.' de verilmiştir.

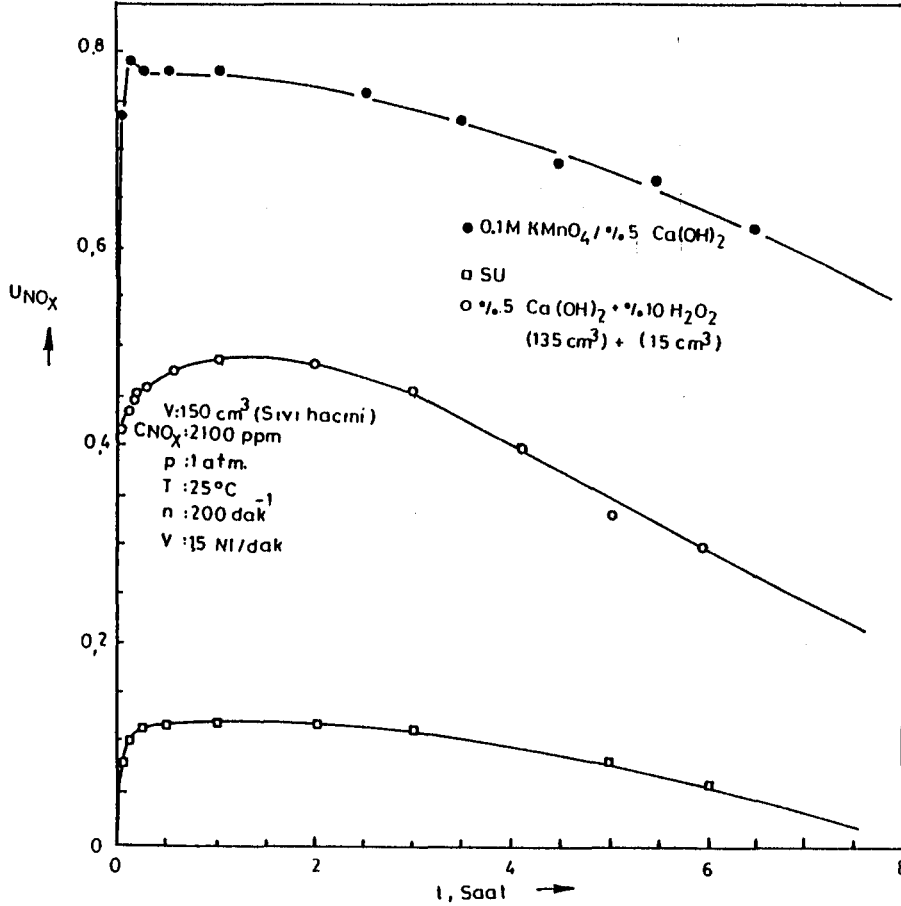


Şekil 4.7. NO_x' in Drechsel kapında, su-Ca(OH)₂ süspansiyonları ile absorpsiyonu.

Şekil 4.7.' den de görüldüğü gibi, Ca(OH)₂ süspansiyonları ile elde edilen giderme verimi suya göre 4-5 katı kadar büyüktür. Ağırlıkça % 1 Ca(OH)₂ süspansiyonu için yaklaşık 0.45, % 2.5 Ca(OH)₂ süspansiyonu için yaklaşık 0.55 ve % 5, 7.5, 10 Ca(OH)₂ süspansiyonları için ise yaklaşık 0.5 giderme verimi elde edilmiş, giderme verimlerinin çalışma süresi (t) ile oldukça sabit kaldığı gözlenmiş böylece çift karıştırmalı akım reaktörü ile ileride yapılacak olan NO_x absorpsiyonu ile ilgili çalışmalarda, absorpsiyon ortamı olarak su-Ca(OH)₂ süspansiyonları önerilmiştir.

Absorplayıcı sıvı faz ortamlarında (su, çözelti veya süspansiyon) bulunan oksitleyici maddeler (H₂O₂, KMnO₄, NaClO₂ gibi), az da olsa fiziksel olarak çözülmüş NO' in sıvı fazda azotun yüksek oksitlerine (NO₂, N₂O₄, N₂O₃ gibi) oksitlenmesi dolayısı ile, absorpsiyon veriminin artmasına yardımcı olmaktadır. Bu nedenle bir karşılaştırma yapabilmek için sıvı fazda oksidasyon özelliği gösteren, 15 cm³ H₂O₂ (% 30)+135 cm³ % 5 Ca(OH)₂ ve 0.1 M KMnO₄+% 5 lik Ca(OH)₂ süspansiyonlarıyla Bölüm 3.4.1.' de belirtildiği gibi absorpsiyon çalışmalarına devam edilmiştir. Deneylerde bu bölümde daha

önce belirtilen çalışma koşullarıyla birlikte 1.5 NI/dak gaz akış hızı kullanılmış ve deiyonize sudaki absorpsiyonu da içeren sonuçlar Şekil 4.8.' de verilmiştir.

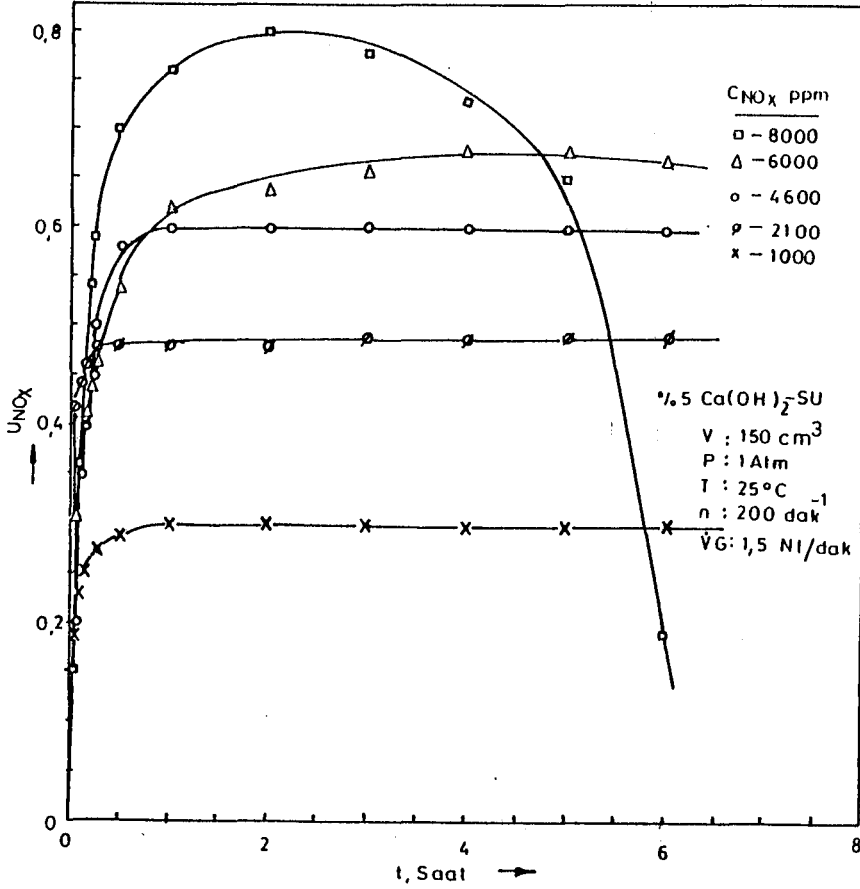


Şekil 4.8. NO_x' in Drechsel kabında, 0.1 M KMnO₄/% 5 Ca(OH)₂ ve 15 cm³ H₂O₂ (% 30) +135 cm³ % 5 Ca(OH)₂ süspansiyonlarında absorpsiyonu.

Şekil 4.8.' den de görüldüğü gibi sıvı fazda oksidasyon özelliği gösteren ve tepkimeye giren KMnO₄, H₂O₂' e göre daha etkindir. Bu nedenle ileride çift karıştırmalı akım reaktörü ile yapılacak olan NO_x' in Ca(OH)₂ süspansiyonları ile absorpsiyonuna yönelik çalışmalarda, sıvı faz oksitleyicisi ve tepkiyen olarak KMnO₄ önerilmiştir.

4.1.2. Absorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi

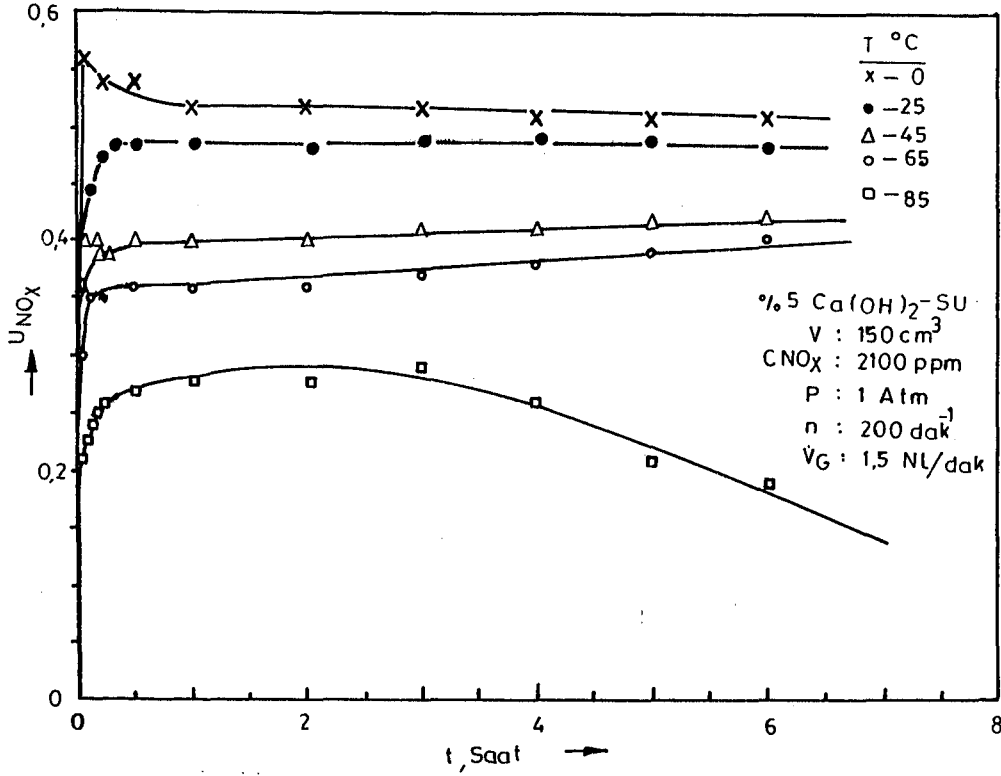
Bu bölümde model gazın NO_x cinsinden derişim aralığı, çalışma sıcaklığı ve gaz akış hızı belirlenmiştir. Bu amaçla NO_x, ağırlıkça % 5 Ca(OH)₂ sulu süspansiyonu ile 150 cm³ sıvı hacmi, 25 °C sıcaklık, 1 atm toplam basınç, 1.5 NI/dak gaz akış hızı, yaklaşık 200 devir/dak sıvı karıştırma hızı ve model gazın 1000, 2100, 4600, 6000, 8000 ppm NO_x değerindeki koşullarda ve Bölüm 3.4.1.' de belirtildiği gibi absorplanmış, sonuçlar Şekil 4.9.' da verilmiştir.



Şekil 4.9. NO_x' in Drechsel kabında, ağırlıkça % 5 Ca(OH)₂ sulu süspansiyonları ile 1000; 2100; 4600; 6000; 8000 ppm NO_x derişimlerinde absorpsiyonu.

Çalışma süresine (t) karşı NO_x cinsinden absorpsiyon veriminin grafiğe geçirildiği Şekil 4.9.' da verilen deney sonuçlarından, 1000 ppm NO_x için 0.3, 2100 ppm NO_x için 0.48, 4600 ppm NO_x için 0.6, 6000 ppm NO_x için maksimum 0.68 ve 8000 ppm NO_x için maksimum 0.8 verim elde edilmiştir. Diğerlerinde sabit kalan giderme verimi, 8000 ppm NO_x' de yaklaşık 4 saat sonra hızla düşüş göstermiştir. Buradan çift karıştırmalı akım reaktörü için ileride yapılacak olan çalışmalarda model gaz derişiminin 500-7000 ppm NO_x aralığında uygun olabileceği önerilmiştir.

Sıcaklıkla ilgili çalışmalarda NO_x, ağırlıkça % 5 Ca(OH)₂ içeren sulu süspansiyonlarla, 150 cm³ sıvı hacmi, 2100 ppm NO_x gaz derişimi, 1.5 Nl/dak gaz akış hızı, 1 atm basınç, yaklaşık 200 devir/dak sıvı karıştırma hızı koşullarında 0, 25, 45, 65, 85 °C sıvı ortam sıcaklıklarında ve Bölüm 3.4.1.' de belirtildiği gibi absorplanmış, sonuçlar Şekil 4.10.' da verilmiştir.

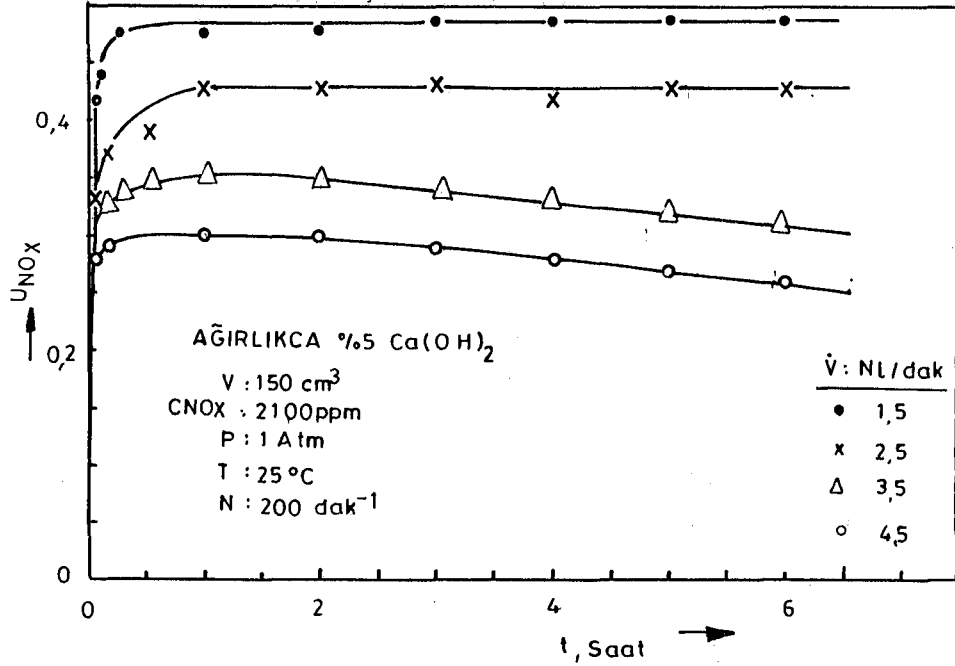


Şekil 4.10. NO_x ' in Drechsel kabında, su içerisinde ağırlıkça % 5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları ile 0, 25, 45, 65, 85 °C sıcaklıklarda absorpsiyonu.

Şekil 4.10.' dan görüldüğü gibi, maksimum NO_x giderme verimi 0.53 değeri ile 0 °C ve minimum giderme verimi yaklaşık 0.30 değeri ile 85 °C de elde edilmiştir. Sıvı sıcaklığının 45 ile 65 °C olduğu değerlerde ise birbirine yakın (yaklaşık 0.40) NO_x giderme verimi elde edilmiştir. Çalışmada uygulanan 25 °C sıcaklıkta, yaklaşık 0.48 gibi bir giderme verimine ulaşılmıştır. Bu nedenle çift karıştırmalı akım reaktörü ile yapılacak olan çalışmalarda, teknik koşullar da gözönünde bulundurularak 25 °C sıcaklığın uygun olduğu düşünülmüştür.

Akım hızı ile ilgili çalışmalarda, NO_x , ağırlıkça % 5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sulu süspansiyonlarıyla bu bölümde daha önce verilen çalışma koşullarında Bölüm 3.4.1.' de belirtildiği gibi absorplanmış, sonuçlar Şekil 4.11.' de verilmiştir.

Şekil 4.11.' den görüldüğü gibi, gaz akış hızının 1.5 NI/dak değerinde yaklaşık 0.48, 2.5 NI/dak için 0.425, 3.5 NI/dak için 0.35 ve 4.5 NI/dak için 0.3 NO_x giderme verimleri elde edilmiştir. Ancak çift karıştırmalı akım reaktörü ile yapılan deneylerde, literatürde kullanılan gaz tarafı akış hızları 20-122 cm^3/s arasında değişmekte, bu akış hızları ise reaktördeki ortalama kalış sürelerinin 23-5 s arasında değişmesini sağlamaktadır (Sada et al., 1977 c; Sada et al., 1979; Sada et al., 1981; Sada et al., 1983; Hikita et al,



Şekil 4.11. NO_x' in Drechsel kabında, ağırlıkça % 5 Ca(OH)₂ içeren sulu süspansiyonları ile 1.5; 2.5; 3.5; 4.5 NI/dak gaz akış hızında absorpsiyonu.

1975; Charpentier, 1981; Westermann, 1988; Blumhofer, 1984). Bu nedenle literatür değerleri arasında yer alan ve kullanılan çift karıştırmalı akım reaktöründe yaklaşık 14 s kalış süresi sağlayacak olan 3 NI/dak (50 cm³/s) gaz akış hızı bu çalışmadaki absorpsiyon prosesleri için esas alınmış, böylece çift karıştırmalı akım reaktörlerinin kullanıldığı mevcut literatür verileri ile karşılaştırma yapılabilmesi sağlanmıştır.

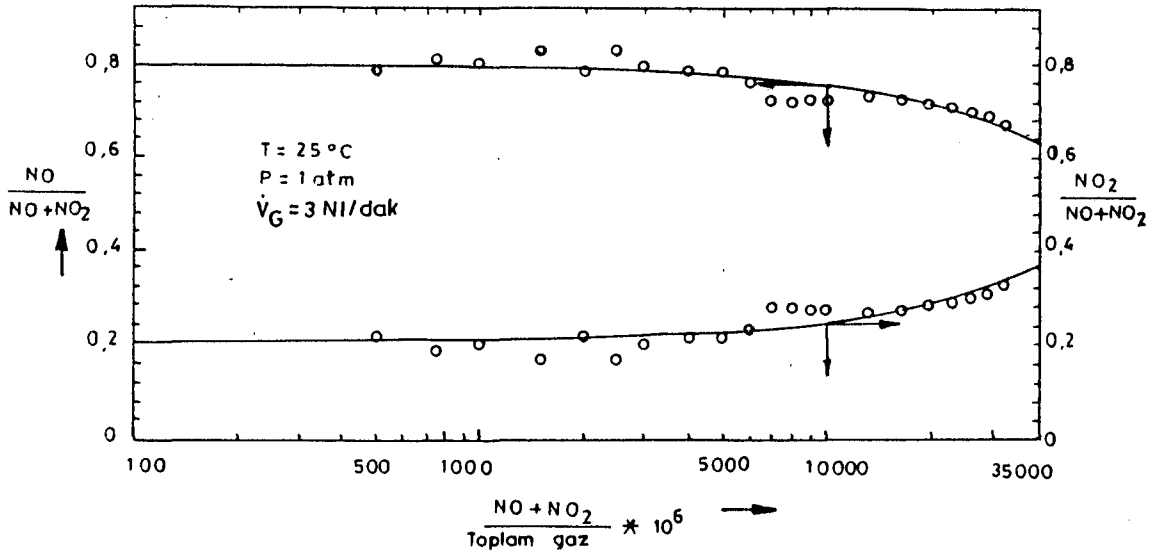
4.2. Çift Karıştırmalı Akım Reaktörü İle Yapılan Çalışmaların Sonuçları

Bu bölümde çift karıştırmalı akım reaktöründe, model gazın bileşiminin, gaz ve sıvı tarafı karıştırma hızlarının, izleyici deneyleri ile reaktör performansının ve kütle aktarım katsayılarının belirlenmesi üzerine yürütülen çalışma sonuçları verilmiştir.

4.2.1. Model gazın bileşiminin belirlenmesi

Laboratuvarda 25 °C sıcaklık ve 1 atm toplam basınçta saf NO ve su buharı ile doyurulmuş havanın 500-32250 ppm NO_x derişim aralığında karıştırılmasıyla hazırlanan model gazın bileşimi Beckman 951 A NO_x ölçüm cihazı ile NO, NO₂ ve NO_x cinsinden Bölüm 3.5.1.' de belirtildiği gibi belirlenmiştir. Deney sonuçları Şekil 4.12.' de görüldüğü gibi NO/(NO+NO₂) ve NO₂/(NO+NO₂) şeklinde grafiğe geçirilmiştir.

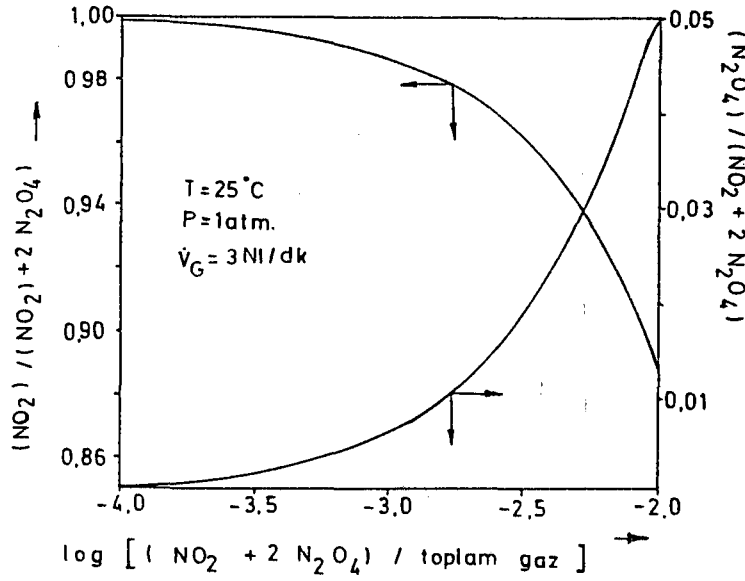
Şekil 4.12.' den görüldüğü gibi 10.000 ppm NO+NO₂ için model gaz yaklaşık % 75 NO ve % 25 NO₂' den oluşmaktadır. Model gaz derişim aralığının 500-5000 ppm NO_x olduğu durumda NO ile O₂ arasındaki tepkime hızı oldukça yavaş olup 5000-32500 ppm arasında ise tepkime hızlanmaktadır. Özellikle yüksek NO_x derişimlerinde nispeten fazla miktarda NO₂ oluşması nedeniyle, dimeri N₂O₄ de önem kazanmaktadır. Bu nedenle $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ tepkimesinin denge sabiti ile 25 °C sıcaklık ve 1 atm basınç koşullarında N₂O₄ miktarı hesaplanmış ve Şekil 4.13.' de görüldüğü gibi NO₂/(NO₂+2N₂O₄) ve N₂O₄/(NO₂+2N₂O₄) grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.13.' den görüldüğü gibi söz konusu çalışma şartlarında 10000 ppm NO₂+2N₂O₄ derişiminde yaklaşık % 5 N₂O₄ ve % 95 NO₂ bulunmuştur. Benzer işlemler daha yüksek NO_x derişimleri için Sherwood et. al. (1975) tarafından gerçekleştirilmiş, sonuçlar gidişin benzer olduğunu göstermiştir.



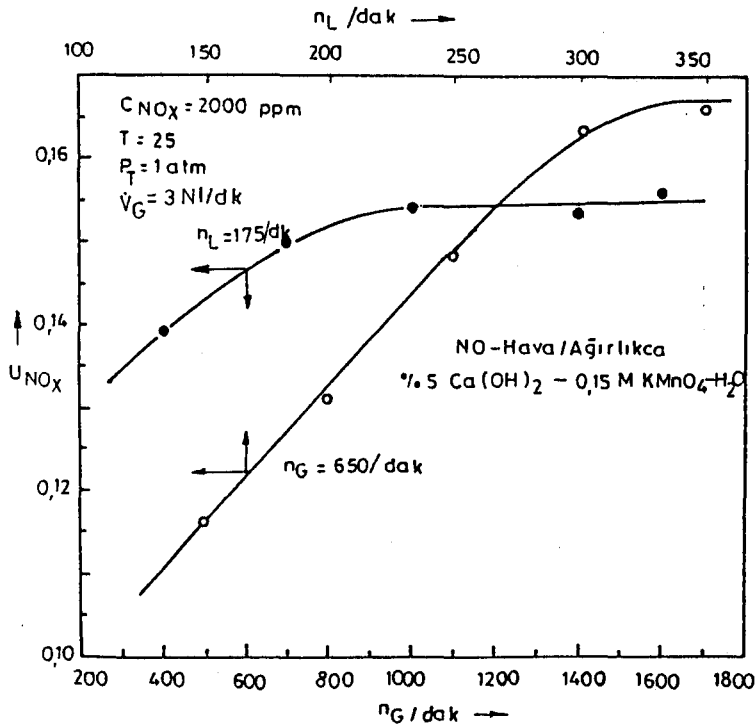
Şekil 4.12. Laboratuvarda hazırlanan model NO_x gazının NO ve NO₂ cinsinden bileşimi.

4.2.2. Gaz ve sıvı tarafı karıştırma hızlarının belirlenmesi

Gaz ve sıvı fazı karıştırma hızlarının belirlenmesine yönelik olarak 25 °C sıcaklık, 1 atm basınç, 3 Nl/dak gaz akış hızı, 2000 ppm NO_x gaz derişimi koşullarındaki model gaz 0.15 M KMnO₄ taşıyıcı sıvıdaki ağırlıkça % 5 Ca(OH)₂ süspansiyonu ile Bölüm 3.5.2.' de belirtildiği gibi absorplanmıştır. Yapılan çalışmalardan elde edilen veriler absorpsiyon verimine dönüştürülmüş ve Şekil 4.14.' de gaz (n_G) ve sıvı (n_L) karıştırma hızlarına karşı NO_x giderme verimi grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.13. Laboratuvar ortamında hazırlanan model NO_x gazının NO₂ ve N₂O₄ cinsinden bileşimi.



Şekil 4.14. Gaz ve sıvı tarafı karıştırma hızlarının seçimi.

Şekil 4.14.' den görüldüğü gibi, sabit sıvı karıştırma hızında (n_L=175 devir/dak) NO_x giderme verimi ile 400-800 devir/dak gaz karıştırma hızları arasında sıkı bir bağımlılık gözlenmiş, 800-1600 devir/dak arasındaki gaz karıştırma hızlarında ise hemen hemen hiç bağımlılık gözlenmemiştir. Yine şekilden de görüldüğü gibi sabit gaz

karıştırma hızında ($n_G=650$ devir/dak) ve 150-300 devir/dak arasındaki sıvı karıştırma hızlarında, NO_x giderme verimi ile sıvı karıştırma hızı arasında sıkı bir bağımlılık gözlenirken, 300-350 devir/dak sıvı karıştırma hızında ise gözlenen bağımlılık önemli değildir. Çift karıştırmalı akım reaktörleri ile ilgili literatürlerde (Sada et al., 1977 d; Sada et al., 1979 c; Yadav and Sharma, 1979; Sada et al., 1981; Hikita et al., 1975; Blumhofer, 1984; Westermann, 1988) gaz karıştırma hızları 500-800 devir/dak, sıvı karıştırma hızları ise 130-250 devir/dak değerleri arasında değişim göstermektedir. Özellikle sıvı ve gaz fazlarında, söz konusu bu literatür değerleri de gözönünde bulundurularak, düzgün gaz-sıvı arayüzeyini bozacak girdap, titreşim vb. gibi etkilerden kaçınmak üzere, sıvı karıştırma hızı 175, gaz karıştırma hızı 650 devir/dak olarak alınmıştır.

4.2.3. Reaktör performansının izleyici deneyleri ile belirlenmesi

Bu bölümde çift karıştırmalı akım reaktöründe, sıvı fazda sürekli ve yarı kesikli olarak doymun KCl çözeltileri ile gerçekleştirilen izleyici deneylerinin sonuçları verilmiştir.

4.2.3.1. Sıvı fazda akım çalışmaları

Bölüm 3.5.3.1.' de bahsedildiği gibi sıvı fazda akım çalışmaları, izleyici (tracer) olarak doymun KCl çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıvı faz içerisine injekte edilen izleyicinin miktarı yine sıvı fazda iletkenlik ölçümleri ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların değerlendirilebilmesi için biri seyreltik (deneysel olarak belirlenen) diğeri derişik (literatürden temin edilen-Bölüm 3.5.3.1.) bölgelerde olmak üzere iki kalibrasyon doğrusu kullanılmıştır. Bunlardan seyreltik bölge için olanı Çizelge 4.1.'de ve KCl çözeltilerinin derişimine (C mol/l) karşı iletkenlik (G μ s) değerleri ise Şekil 4.15.' de verilmiştir.

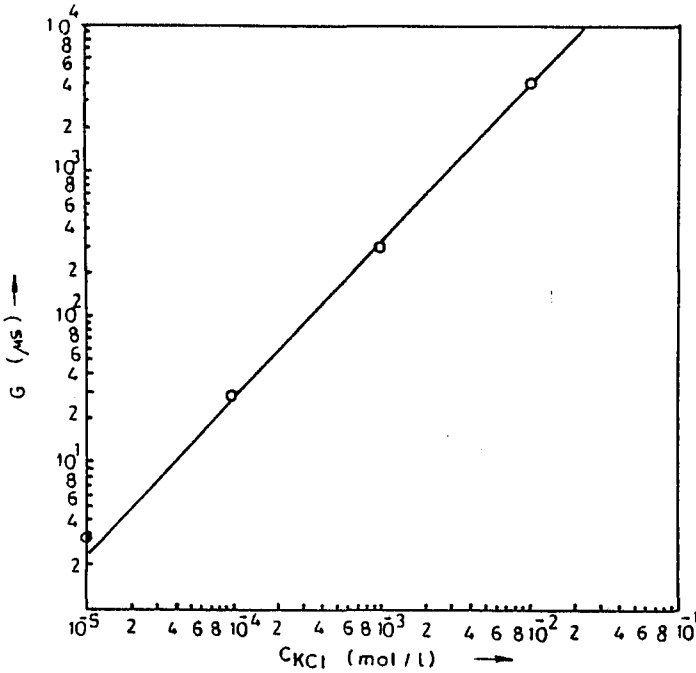
a) Sürekli çalışma

Bölüm 3.5.3.1.a.' da belirtildiği gibi $\dot{V}_L=5.0\pm 0.2$ Nl su/saat sıvı akış hızı, $V_L=550\pm 20$ cm³ sıvı hacmi, $n_L=175$ devir/dak sıvı karıştırma hızı, $V_{izleyici}=1$ cm³ doymun KCl çözeltisi (tracer) hacmi koşullarında gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen veriler, kalibrasyon doğruları da kullanılarak değerlendirilmiş ve sonuçlar çalışma süresine (t) karşı izleyici derişimi (C) olarak Şekil 4.16.' da, çalışma süresine (t) karşı t E(t) olarak Şekil 4.17.' de, çalışma süresine (t) karşı F(t) olarak Şekil 4.18.' da, t/\bar{t} e karşı C/C₀

olarak Şekil 4.19.' de ve \bar{t} ' e karşı $\ln(1-C/C_0)$ olarak Şekil 4.20.' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. KCl' in sulu seyreltik çözeltilerinin 25 °C sıcaklıkta ölçülmüş iletkenlik değerleri

Çözeltiler	Deiyonize su	0.0001 M KCl çözeltisi	0.001 M KCl çözeltisi	0.01 M KCl çözeltisi	0.1 M KCl çözeltisi	1 M KCl çözeltisi	Doygun KCl
İletkenlik μs	3 - 4	28 - 30	198 - 200	1230 - 1353	10880 - 11220	145.7610 ³	ölçülemedi.



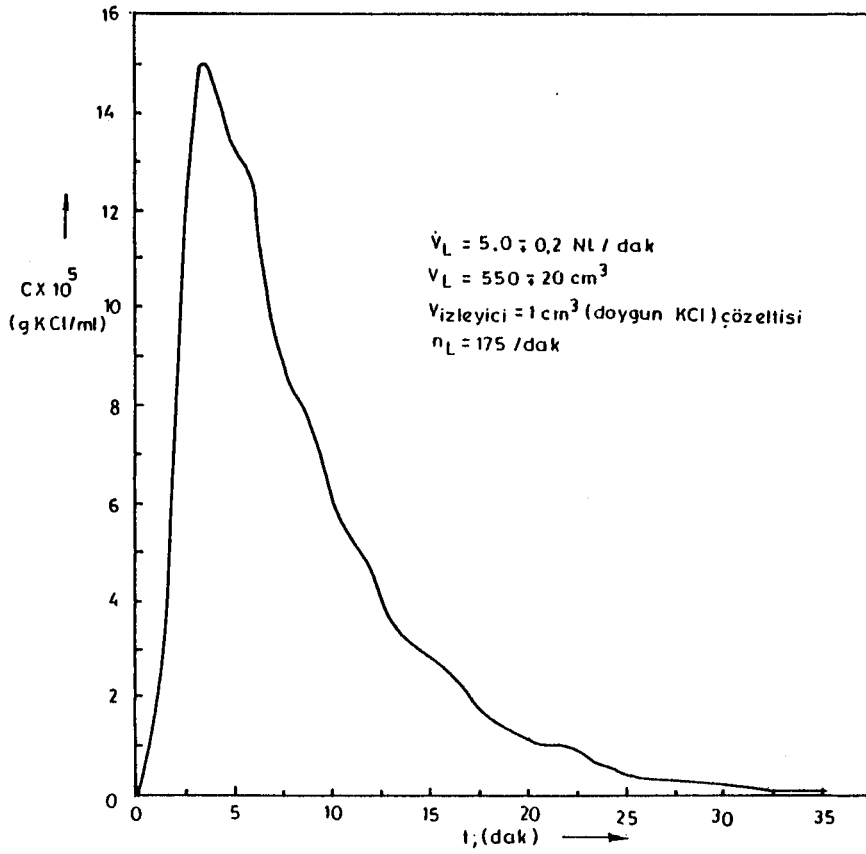
Şekil 4.15. Sulu KCl çözeltileri (seyreltik bölge) için kalibrasyon doğrusu.

Şekil 4.16.' deki eğrinin altında kalan alandan $Q = \int_0^{\infty} Cdt$ bağıntısı uyarınca

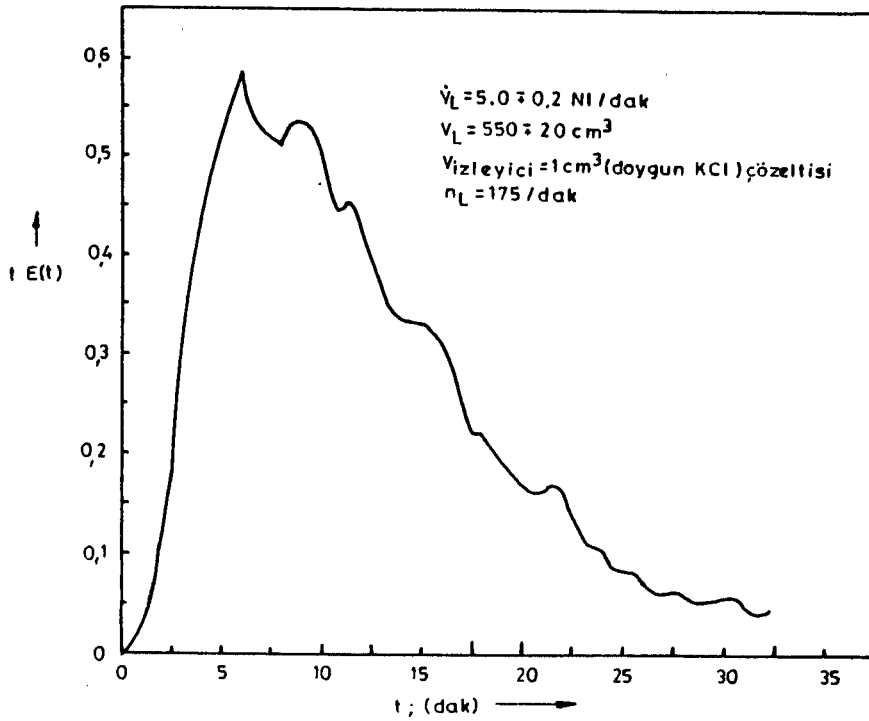
$Q = 7.8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{gKCl}}{\text{ml}} \text{ s}$ olarak bulunmuştur. Şekil 4.17.' deki eğrinin altındaki alandan ise

$\bar{t} = \int_0^t t E(t) dt$ bağıntısı uyarınca reaktörde kalma süresi $\bar{t} = 487.5 \text{ s}$ olarak ve Şekil 4.18.'

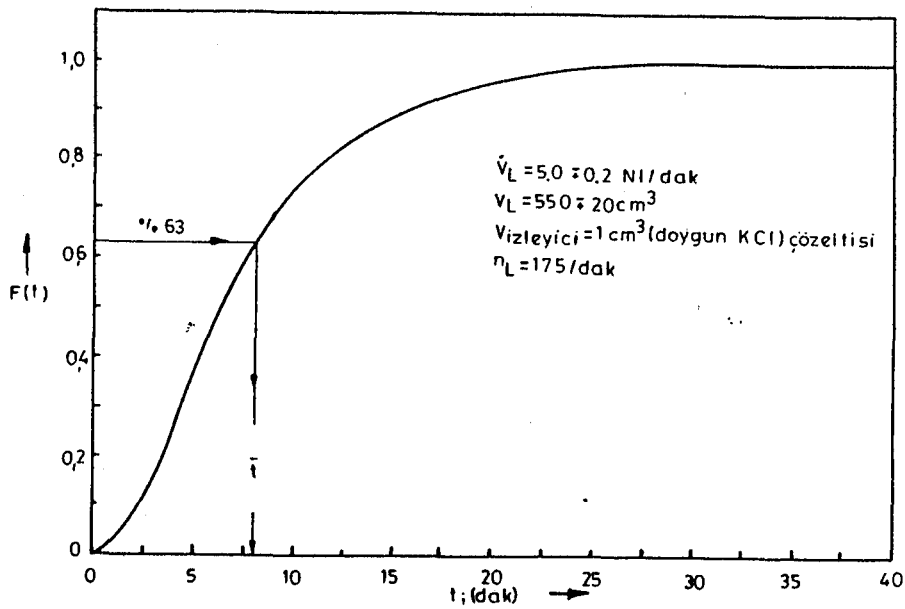
daki eğrinin ordinat değerinin % 63' ünden apsisine inildiğinde, reaktörde kalma süresi $\bar{t} = 485 \text{ s}$ olarak elde edilmiştir.



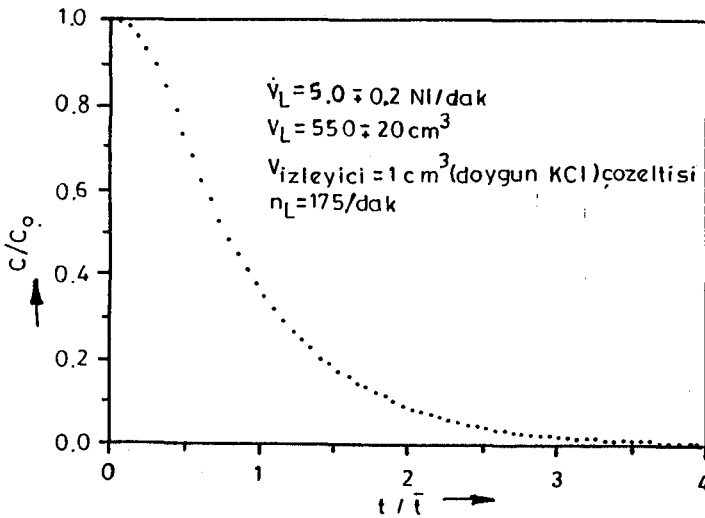
Şekil 4.16. Çift karıştırılmalı akım reaktöründe, sıvı fazı izleyici çalışmalarındaki Q eğrisi.



Şekil 4.17. Çift karıştırılmalı akım reaktöründe, sıvı fazı izleyici çalışmalarında t E(t) eğrisi.



Şekil 4.18. Çift karıştırılmalı akım reaktöründe, sıvı fazı izleyici deneylerindeki F eğrisi.



Şekil 4.19. Çift karıştırılmalı akım reaktöründe, sıvı fazı izleyici deneyinde $C/C_0-t/\bar{\tau}$ eğrisi.

Şekil 4.19. bir impulse girişi için tipik cevap eğrisini göstermekte olup, ölü bölge (0.62) ve by-pass (önemsiz) değerlerinin hesaplanmasında Şekil 4.20.' den faydalanılmıştır (Ek Açıklamalar C ve D).

b) Yarı kesikli çalışma

Çalışmalar $V_L=550\pm 20 \text{ cm}^3$ sıvı hacminde, $V_{\text{izleyici}}=0.5 \text{ cm}^3$ (doygun KCl çözeltisi) izleyici hacminde, $n_L=100; 150; 200; 250; 300; 350$ devir/dak sıvı karıştırma hızı

Lineer regresyon analizi sonunda ise: karışma zamanı $(t, s) = 52.41 \cdot 1000 / (n_L \cdot 1/\text{dak}) + 11.35$ şeklinde sıvı karıştırma hızının bir fonksiyonu olarak bulunmuştur. Çift karıştırmalı akım reaktörü ile gerçekleştirilen deneyler sırasında kullanılan sıvı fazı karıştırma hızı ($n_L = 175$ devir/dak) için yaklaşık 311 s' lik bir karıştırma süresi elde edilmiştir. Sıvı fazın sürekli akışı durumunda yapılan izleyici çalışmaları sonucunda elde edilen reaktörde kalma süreleri ($\bar{t} = 485$ s), kesikli sıvı fazın karıştırma süresi ($t = 311$ s) ile karşılaştırıldığında, karıştırma zamanının reaktörde kalma zamanından küçük olması nedeniyle, deneylerde kullanılan çift karıştırmalı akım reaktörünün oldukça iyi karıştırıldığı söylenebilir.

4.2.4. Kütle aktarım katsayılarının belirlenmesi

Burada Bölüm 3.5.5.1. ve 3.5.5.2.' de bahsedilen gaz tarafı kütle aktarım katsayısı (k_G) ve sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı (k_L)' nin bulunmasına yönelik olarak gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları verilmiştir.

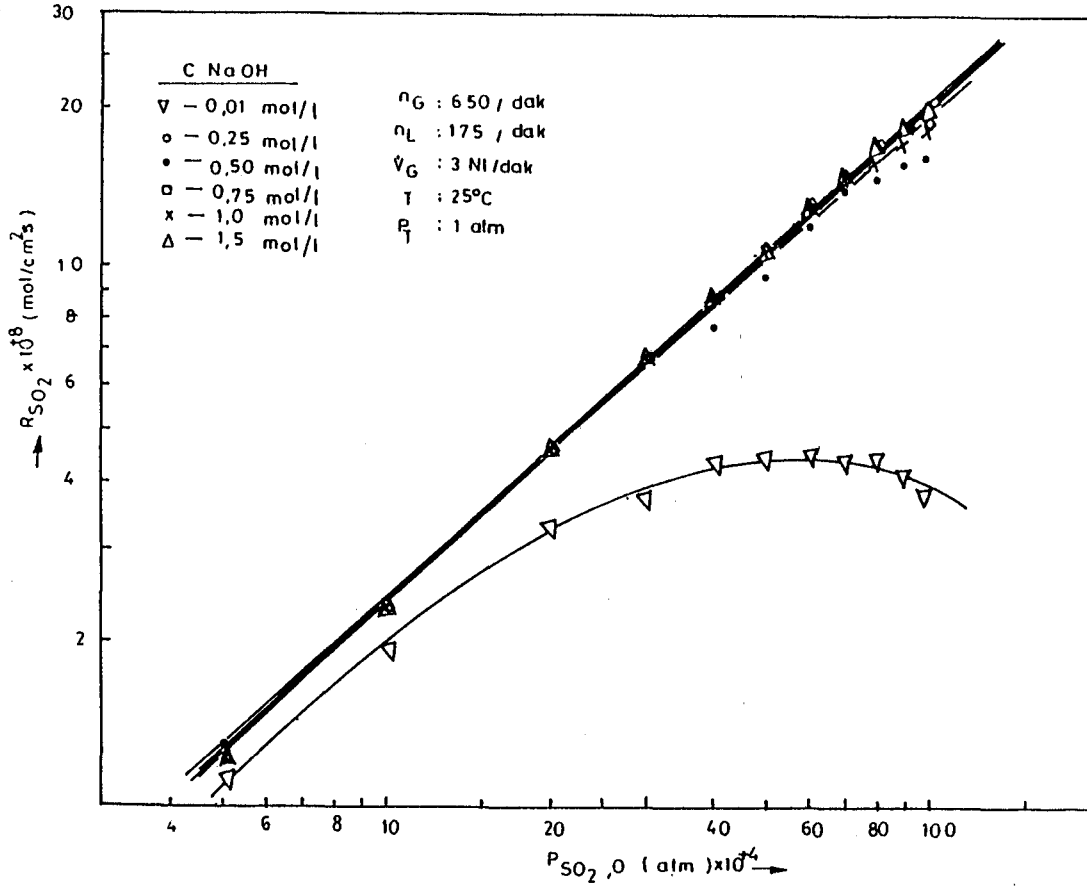
4.2.4.1. Gaz tarafı kütle aktarım katsayısı k_G ' nin belirlenmesi

Gaz tarafı kütle aktarım katsayısının (k_G) belirlenmesinde ilk olarak, 25 °C sıcaklık ve 1 atm basınçta, saf SO₂ ve hava 500-10000 ppm SO₂ derişim aralığında karıştırılarak model SO₂ gazı hazırlanmıştır. Sonra söz konusu bu model gaz 3 Nl/dak gaz akış hızı, 650 devir/dak gaz ve 175 devir/dak sıvı karıştırma hızı koşulları ve 0.01; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0; 1.5 M NaOH' in sulu çözeltileri ile çift karıştırmalı akım reaktöründe, Bölüm 3.5.4.1.' de belirtildiği gibi absorplanmıştır. Bu absorpsiyon çalışmalarından ve SO₂ ile NaOH arasındaki ani tepkimeden yararlanılarak elde edilen deneysel veriler toplam gaz akış hızı, reaktördeki gaz giriş ve çıkış derişimleri, Eşitlik 3.4., 3.5. ve 3.16. kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar, logaritmik skalada SO₂' in yığın kısmi basıncına karşı SO₂ cinsinden absorpsiyon hızı (R_{SO_2}) tarzında grafiğe geçirilerek Şekil 4.22.' de verilmiştir.

Şekil 4.22.' den görüldüğü gibi 0.01 M NaOH çözeltisi hariç diğerlerinden elde edilen veriler bir doğru üzerinde bulunmuşlardır. Bu sonuçlar Eşitlik 3.16. uyarınca ani tepkimeyi doğrulayan niteliktedir. Model SO₂ gazının 7000-10000 ppm SO₂ aralığındaki yüksek derişim değerlerinde doğru üzerindeki noktalarda dağılma gözlenmiştir.

Yine NaOH çözeltilerinin derişiminin gaz tarafı kütle aktarım katsayısı üzerine etkisinin araştırılmasına yönelik olarak yukarıdaki çalışma koşulları kullanılarak SO₂, 0.5

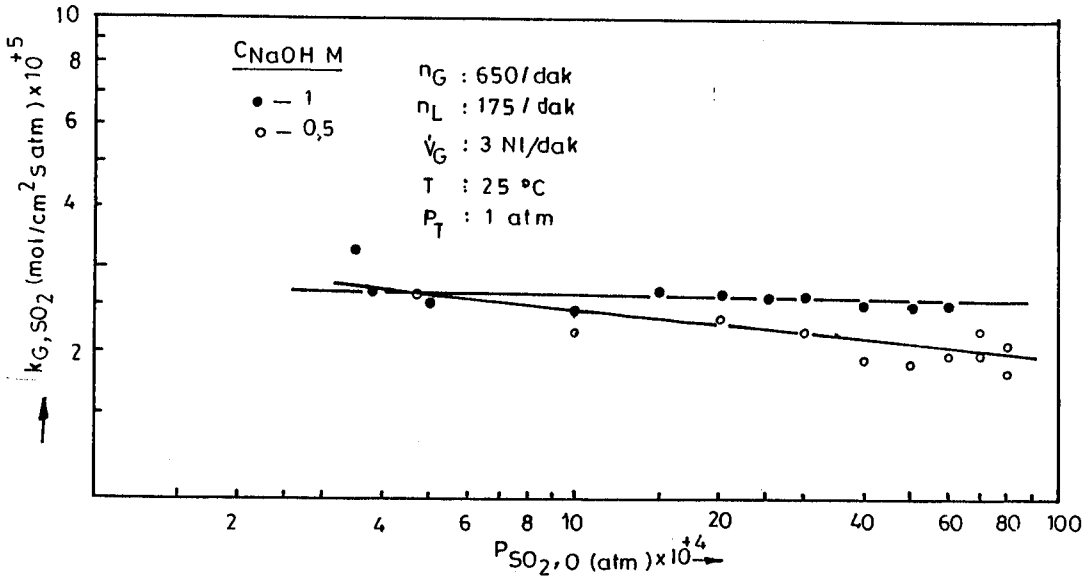
ve 1 M NaOH sulu çözeltileri ile absorplanmış ve elde edilen sonuçlar logaritmik skalada $P_{SO_2,0}$ 'e karşı $k_G \cdot SO_2$ şeklinde grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.23.' de verilmiştir.



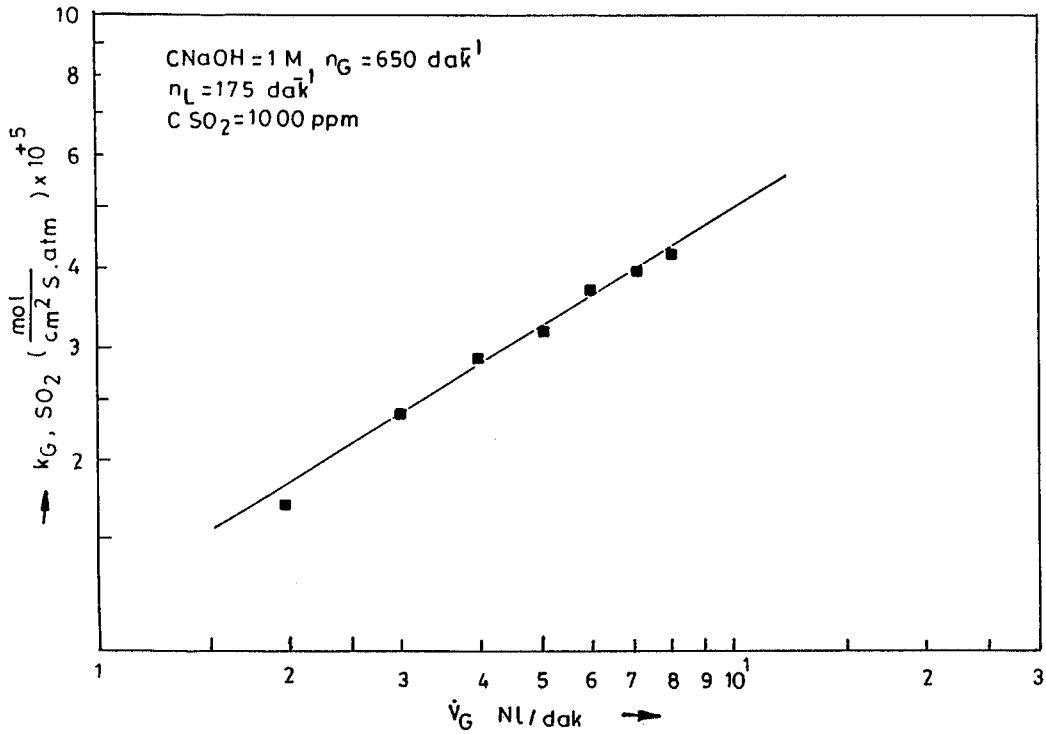
Şekil 4.22. SO_2 'in çift karıştırılmalı akım reaktöründe, NaOH çözeltileri ile absorpsiyonu.

Şekil 4.23.'de görüldüğü gibi, 1 M NaOH çözeltileri için çalışma koşullarında, gaz tarafı kütle aktarım katsayısı (k_G) ile model gazın yığın derişimi ($P_{SO_2,0}$) arasında Eşitlik 3.16.' da verilen ve ani tepkimeyi doğrulayan düzgün bir doğru elde edilmiştir. Diğer taraftan model SO_2 gazının artan derişimleri ile 0.5 M NaOH çözeltilerinde, gaz tarafı kütle aktarım katsayısı ve model gaz yığın derişimi arasında bağımlılık gözlenmiştir. Bu nedenle k_G ile ilgili olarak yürütülecek diğer çalışmaların, 1 M NaOH çözeltileri ile daha sağlıklı olacağı sonucuna varılmıştır.

Daha sonra, 25 °C sıcaklık, 1 atm basınç, 650 devir/dak gaz, 175 devir/dak sıvı karıştırma hızında ve 2; 3; 4; 5; 6; 7; ve 8 NI/dak gaz akış hızında, 1000 ppm SO_2 derişimindeki model SO_2 gazı, 1 M NaOH sulu çözeltisi ile Bölüm 3.5.5.1.' de değinildiği gibi absorplanmış ve elde edilen veriler logaritmik skalada V_G 'e karşı $k_G \cdot SO_2$ olarak Şekil 4.24.' de verilmiştir.

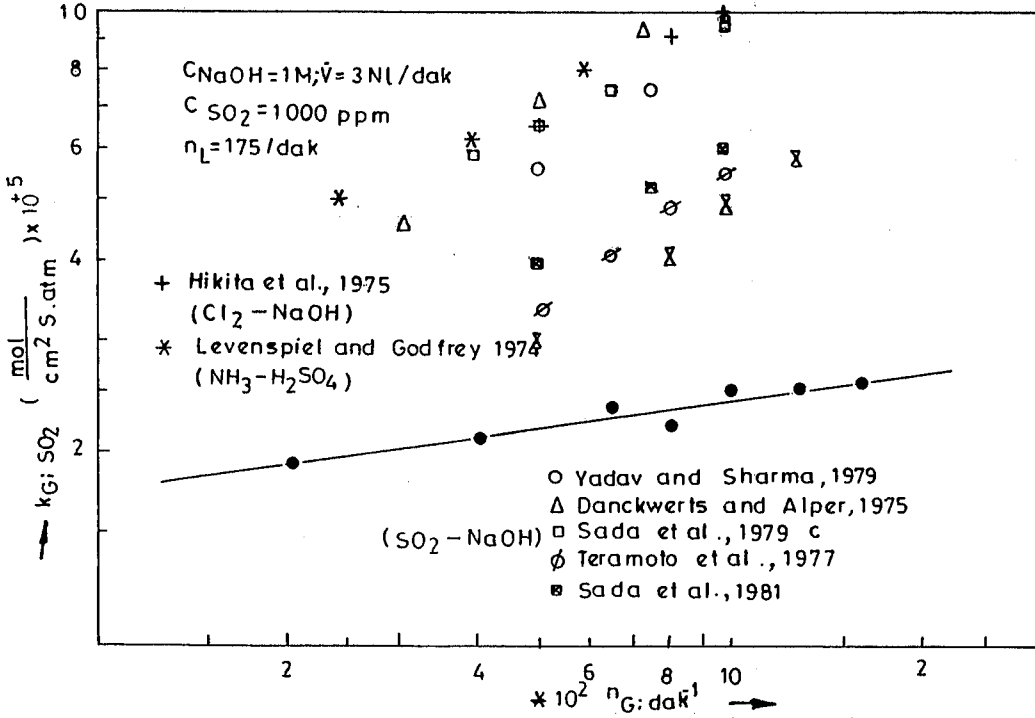


Şekil 4.23. SO_2 'in 0.5 ve 1 M NaOH çözeltileri ile absorpsiyonunda, k_{G,SO_2} - $P_{\text{SO}_2,o}$ ilişkisi.



Şekil 4.24. Gaz tarafı kütle aktarım katsayısının (k_G), gaz akış hızı (\dot{V}_G) ile değişimi.

Ayrıca yine 25 °C sıcaklık, 1 atm basınçta, 175 devir/dak sıvı karıştırma hızı ve 3 NI/dak gaz akış hızında ve 200, 400, 650, 800, 1000, 1300, 1600 devir/dak gaz karıştırma hızlarında, 1000 ppm SO_2 , 1 M NaOH ile absorplanmış ve elde edilen veriler logaritmik skalada n_G 'e karşı k_{G,SO_2} olarak Şekil 4.25.'de grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.25. Gaz tarafı kütle aktarım katsayısının (k_G), gaz tarafı karıştırma hızı (n_G) ile değişimi.

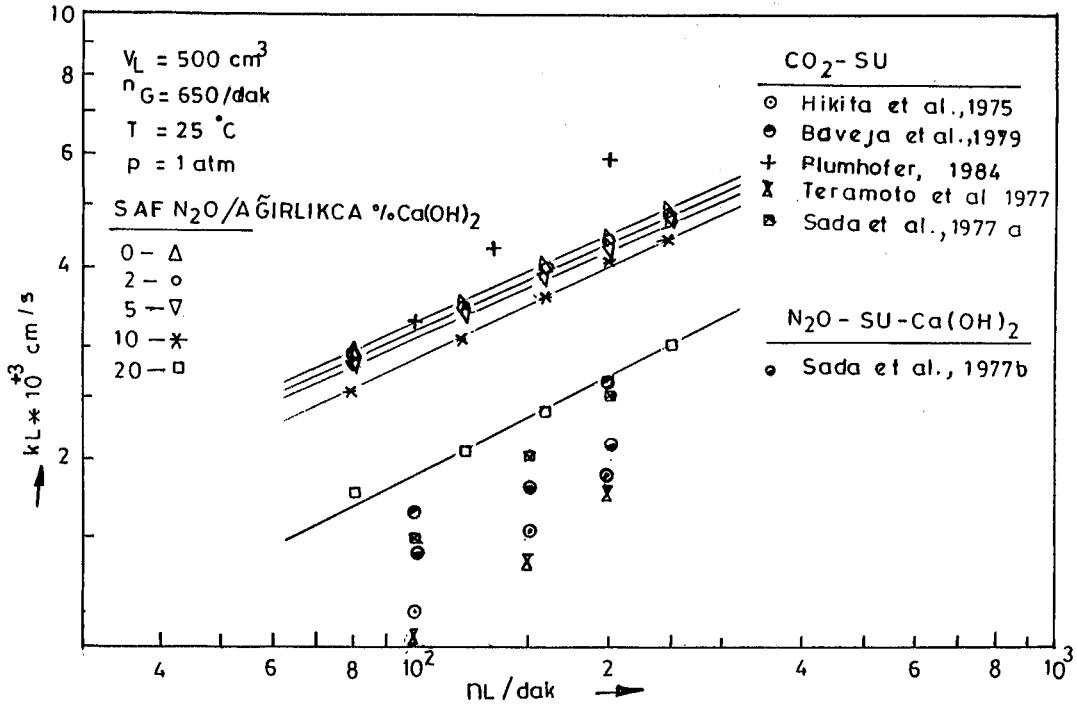
Şekil 4.24.' de görüldüğü gibi $k_G \cdot SO_2$ ile \dot{V}_G arasında sıkı bir bağımlılık tespit edilirken, Şekil 4.25.' de k_G ile n_G arasında az bir bağımlılık gözlenmiştir. Bütün bu sonuçlardan hareketle, gaz akış hızı \dot{V}_G Nl/dak, karıştırma hızı n_G devir/dak ile k_G arasında üstel olduğu tahmin edilen bir bağıntı, Minitab 2 paket programı (Minitab, 1982) kullanılarak aşağıdaki gibi bulunmuştur.

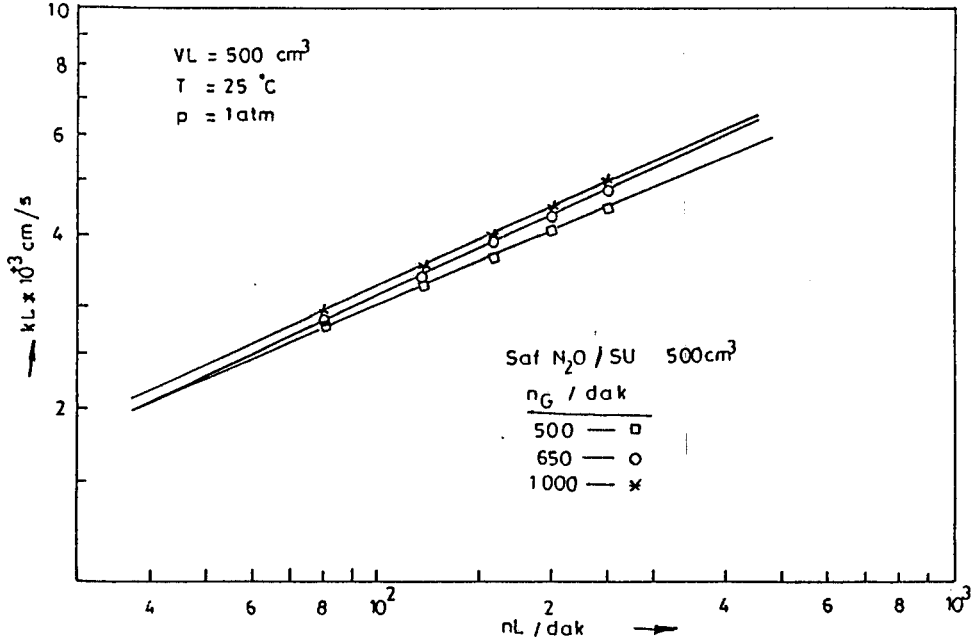
$$k_G = 4.5901 \cdot 10^{-6} (n_G)^{0.13524} (\dot{V}_G)^{0.66146} \quad (4.12)$$

4.2.4.2. Sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı k_L ' nin belirlenmesi

Sıvı tarafı kütle aktarım katsayısının (k_L) belirlenebilmesine yönelik olarak, 25 °C sıcaklık, 1 atm basınç, 500 cm³ sıvı hacmi, 650 devir/dak gaz, 80, 120, 160, 200, 250 devir/dak sıvı karıştırma hızı koşullarında saf N₂O gazı, su ve ağırlıkça % 2, 5, 10, 20 Ca(OH)₂ sulu süspansiyonları ile çift karıştırmalı akım reaktöründe Bölüm 3.5.4.2.' de değinildiği gibi fiziksel olarak absorplanmıştır. Elde edilen deneysel veriler, Eşitlik 3.18. kullanılarak değerlendirilmiş ve bu değerlendirmede kullanılan N₂O' in sudaki doygunluk

derişimi (C_A^*) literatürden ($C_{N_2O}^*=56.7 \text{ cm}^3 \text{ N}_2\text{O}/100 \text{ cm}^3 \text{ su}; 25 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}; \text{Weast}, 1974-1975$) alınmıştır. Suda fiziksel olarak çok çözünen N_2O gazının sıvı yığınınındaki derişiminin ihmal edilebileceği ($C_{A0}=0$) koşullar (Bkz. Bölüm 3.5.5.2.) esas alınarak elde edilen bulgular n_L - k_L grafiği şekline dönüştürülerek, Şekil 4.26.' da logaritmik skala ile gösterilmiştir.





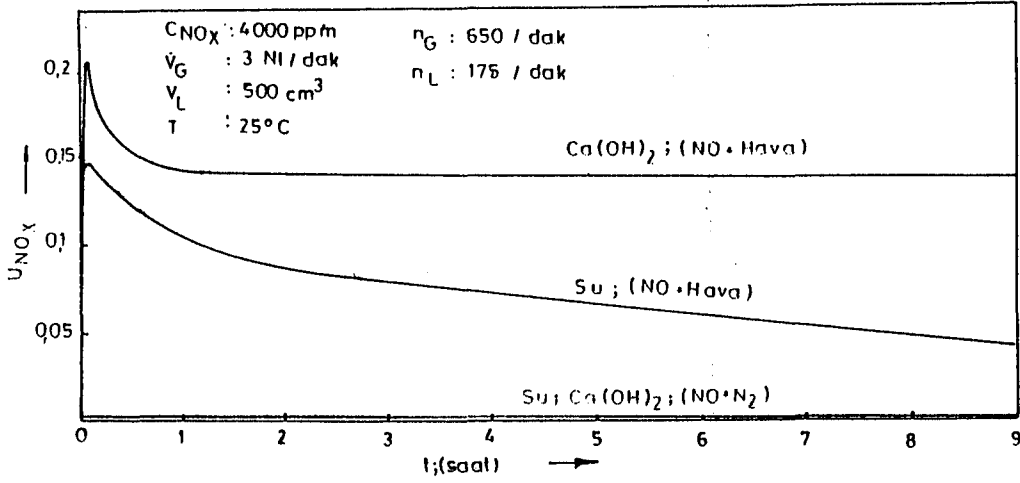
Şekil 4.27. Sıvı tarafı kütle aktarım katsayısının (k_L), gaz tarafı karıştırma hızının (n_G) parametre olarak alındığı çalışmalarda, sıvı tarafı karıştırma hızı (n_L) ile değişimi.

Şekil 4.27.' den görüldüğü gibi, k_L ile n_L arasında sıkı bir bağımlılık gözlenmiştir. Gaz tarafı karıştırma hızı 1000 devir/dak ile 650 devir/dak değerlerinde hemen hemen eşit k_L değerleri, 500 devir/dak değerinde ise yaklaşık % 10 daha küçük k_L değerleri elde edilmiştir. Buradan, değişen gaz tarafı karıştırma hızı ile k_L değerlerinde büyük bir bağımlılık gözlenmediği söylenebilir. Eşitlik 3.18. den elde edilen k_L değerleri ile sıvı tarafı karıştırma hızı (n_L) ve süspansiyonlardaki % katı madde derişimi arasındaki üstel bağıntı Minitab 2 paket programı (Minitab, 1982) kullanılarak bulunmuştur. Benzer ilişki katı madde yüzdesi yerine süspansiyon vizkoziteleri alınarak da oluşturulabilir (Bkz. Ek Açıklamalar D).

$$k_L = 3.2591 \cdot 10^{-4} (n_L)^{0.46481} (\text{süspansiyonda \% katı})^{-0.0198} \quad (4.13)$$

4.3. NO_x ' in Çift Karıştırmalı Akım Reaktöründe Absorpsiyonu İle İlgili Çalışma Sonuçları

Çift karıştırmalı akım reaktörleri diğer reaktörlerle karşılaştırıldığında, düşük NO_x derişimlerdeki model gazın su ile absorpsiyonunda, geometriden kolayca belirlenebilen gaz-sıvı temas yüzeyi nedeniyle literatüre uyumlu sonuçlar vermektedir. Buna karşılık yüksek NO_x derişimlerdeki model gazın su ile absorpsiyonunda, çift karıştırmalı akım



Şekil 4.28. Çift karıştırmalı akım reaktöründe, NO+hava ve NO+N₂ gaz karışımlarının deiyonize su ve ağırlıkça % 5 Ca(OH)₂ sulu süspansiyonları ile absorpsiyonu.

Böylece model gaz hazırlanışında, taşıyıcı gaz olarak hava yerine N₂ alınmasıyla NO' in NO₂' e oksitlenmesi önlenmiş, NO' in özellikle su ve su-Ca(OH)₂ süspansiyonları ile gerçekleştirilen deneysel çalışma koşullarında ihmal edilebilecek düzeyde absorplandığı bir kez daha deneysel olarak kanıtlanmıştır. Bu nedenle NO_x' in su ve su-Ca(OH)₂ süspansiyonları ile absorpsiyonu sırasında, NO gazından gelecek etkinin işlemleri basitleştirmesi nedeniyle ihmal edilmesinin büyük bir hata kaynağı olmadığı sonucuna varılmıştır.

4.3.2. NO_x' in su ile absorpsiyonu

Çalışmalar sırasında, NO' in suda ihmal edilebilecek düzeyde ve fiziksel olarak çözüldüğü deneylerle belirlenmiş (Bölüm 4.3.1.) ve elde edilen sonuçlar literatür (Schrod et al., 1985) verilerini doğrulamıştır. NO_x' in su ile absorpsiyonun ilerleyişine NO₂, N₂O₄ ve N₂O₃ bileşenleri dışında oluşabilen diğer bileşenlerin (nitrik ve nitroz asit buharları gibi) etkileri gözönüne alınmamıştır. $2NO_2 (N_2O_4) + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + HNO_2$ tepkimesi N₂O₄' e göre hızlı 1. mertebeden, NO₂' e göre 2. mertebeden; $N_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_2$ tepkimesi ise N₂O₃' e göre hızlı 1. mertebededir (Weisweiler und Blumhofer, 1983; Blumhofer, 1984; Deiss, 1986; Sherwood et al., 1975; Carberry, 1976).

Kimyasal ve fiziksel kütle aktarım özelliklerini içeren Hatta sayısı Eşitlik 2.84.' de verilmiştir. Ha>3 olması durumunda (Şekil 2.12.'de Bölge C ve D), bu eşitlikteki sıvı tarafı hidrodinamik etkiler ihmal edilebilmektedir. Tepkime hız sabiti k' nın Çizelge 4.3.'

de verilen deneysel değerleri ve Çizelge 4.2. yardımıyla hesaplanan Hatta sayısı değerleri, $P_{NO_2}^* = 10^{-4}$ atm' de NO_2 için $Ha=52.9$, N_2O_4 için $Ha=6.4$ ve N_2O_3 için $Ha=3.7$ olarak elde edilmiştir. Böyle bir durumda sıvı tarafı karıştırma hızından ve k_L ' den bağımsız absorpsiyon hızı

$$R = \left(H P_{NO_x}^* \right)^{\frac{m+1}{2}} \left(\sqrt{\frac{2}{m+1} k_m D} \right) \quad (4.14)$$

eşitliği ile verilebilir (Blumhofer, 1984; Weisweiler und Blumhofer, 1983; Westermann, 1988). Bu eşitlikten hareketle NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 için absorpsiyon hızları aşağıdaki bağıntılar yardımıyla elde edilebilir.

$$R_{NO_2} = \left(P_{NO_2}^* H_{NO_2} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{2}{3} k_2 D_{NO_2}} \quad (4.15)$$

$$R_{N_2O_4} = P_{N_2O_4}^* H_{N_2O_4} \sqrt{k_1 D_{N_2O_4}} \quad (4.16)$$

$$R_{N_2O_3} = P_{N_2O_3}^* H_{N_2O_3} \sqrt{k_1 D_{N_2O_3}} \quad (4.17)$$

Toplam gaz akış hızı, gazın çift karıştırmalı akım reaktörüne giriş ve çıkış derişimleri, gaz-sıvı temas arayüzeyi, Eşitlik 3.4. ve 3.5. kullanılarak bu üç madde için absorpsiyon hızı (R); Eşitlik 4.12., 3.19. ve 3.6. yardımıyla arayüzey kısmi basıncı (P^*) elde edilmiş ve $\log P_{NO_2}^*$ e karşı $\log R_{NO_2}$, $\log P_{N_2O_4}^*$ e karşı $\log R_{N_2O_4}$ ve $\log R_{N_2O_3}^*$ e karşı $R_{N_2O_3}$ grafiğe geçirilmek suretiyle $\sqrt{\frac{2}{3} k_2 D_{NO_2} H_{NO_2}^3}$, $H_{N_2O_4} \sqrt{k_1 D_{N_2O_4}}$ ve $H_{N_2O_3} \sqrt{k_1 D_{N_2O_3}}$ terimleri bulunabilmiştir (Bkz. Çizelge 4.2.)

4.3.2.1. NO_2 ' in su ile absorpsiyonu

Toplam 500-7000 ppm NO_x derişimli bir karışımında, düşük NO_x bölgesinde NO_x ' in yaklaşık % 20' si (100 ppm), yüksek NO_x bölgesinde NO_x ' in yaklaşık % 25' i (1750 ppm) NO_2 ' den oluşur (Bölüm 4.2.1.). NO_2 gazı ile dengede olan dimeri N_2O_4 ise karşılıklı olarak 0.1-20 ppm N_2O_4 derişim aralığındadır. Bu nedenle deneysel çalışma sırasında ve az da olsa oluşabilecek diğer deneysel hatalar yanında bu derişim aralığındaki N_2O_4 ' in etkisi ihmal edilebilecek düzeydedir. Bu yaklaşımla model NO_x gazının her ne kadar NO , NO_2 ve hava karışımı olduğu kabul ediliyorsa da bu bölümdeki

Çizelge 4.2. NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 ' in kimyasal absorpsiyonda kullanılan kütle aktarım sabitleri

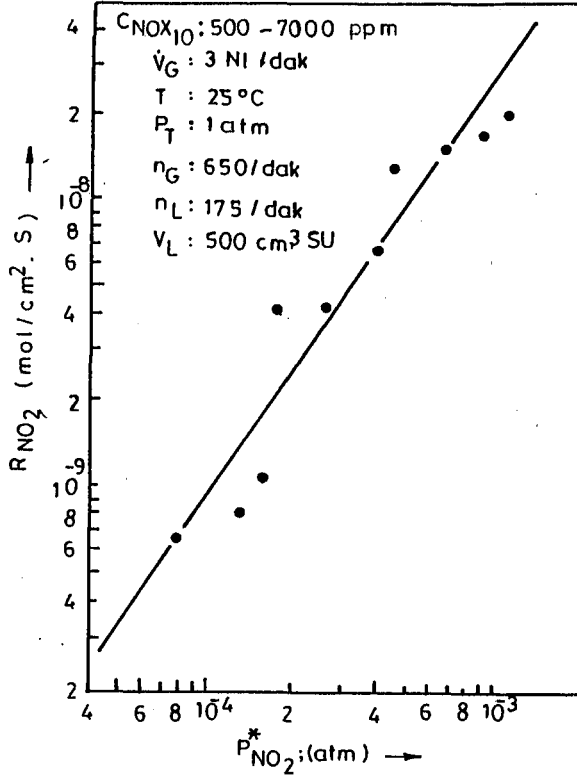
Bileşen	Sabitler	Kaynak
NO_2	$H_{\text{NO}_2\text{-su}} = 4.04 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \text{ atm}$ $D_{\text{NO}_2\text{-su}} = 2.16 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ $D_{\text{NO}_2\text{-hava}} = 0.1823 \text{ cm}^2/\text{s}$ $k_{\text{G NO}_2\text{-hava}} = 3.024 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \text{ atm s}$	Andrew and Hanson, 1961 Wilke and Chang, 1955; Eşitl. 2.151 Gilliland, 1934; Eşitl. 2.157. Eşitlik 4.1.; Eşitlik 3.19.
N_2O_4	$H_{\text{N}_2\text{O}_4\text{-su}} = 2.947 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 \text{ atm}$ $D_{\text{N}_2\text{O}_4\text{-su}} = 1.41 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ $D_{\text{N}_2\text{O}_4\text{-hava}} = 0.1292 \text{ cm}^2/\text{s}$ $k_{\text{G N}_2\text{O}_4\text{-hava}} = 2.404 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \text{ atm s}$	Weisweiler und Blumhofer, 1983 Wilke and Chang, 1955; Eşitl. 2.151 Gilliland, 1934; Eşitl. 2.157. Eşitlik 4.1.; Eşitlik 3.19.
N_2O_3	$H_{\text{N}_2\text{O}_3\text{-su}} = 0.69 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 \text{ atm}$ $D_{\text{N}_2\text{O}_3\text{-su}} = 1.56 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ $D_{\text{N}_2\text{O}_3\text{-hava}} = 0.1412 \text{ cm}^2/\text{s}$ $k_{\text{G N}_2\text{O}_3\text{-hava}} = 2.55 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \text{ atm s}$	Markovits et al., 1981 Wilke and Chang, 1955; Eşitl. 2.151 Gilliland, 1934; Eşitl. 2.157. Eşitlik 4.1.; Eşitlik 3.19.

hesaplamalarda kolaylık sağlaması nedeniyle NO_2 -hava karışımı şeklinde olduğu gözönüne alınmıştır. Model NO_x gazının su içerisindeki tepkimesi aşağıda verildiği gibi düşünülmüş ve tepkimenin hızlı ve sözde (pseudo) m. mertebeden olduğu varsayılmıştır.



Çift karıştırılmalı akım reaktöründe, 500-7000 ppm derişim aralığındaki model NO_x gazı su ile Bölüm 3.6.2.1.' de belirtildiği gibi absorplanmıştır. Toplam gaz akış hızı, model NO_x gazının reaktöre giriş ve çıkış derişimleri, çalışılan sıcaklık ve Eşitlik 3.4. ile 3.5. yardımıyla NO_2 cinsinden absorpsiyon hızı (R_{NO_2}) ve Eşitlik 4.12., 3.19. ve 3.6. yardımıyla arayüzey kısmi basıncı ($P_{\text{NO}_2}^*$) bulunmuş, sonuçlar Şekil 4.29.' da çalışma koşulları ile birlikte verilmiştir.

$\log R_{\text{NO}_2}$ ile $\log P_{\text{NO}_2}^*$ arasında yapılan lineer regresyon analizi sonucunda NO_2 için bu çalışmadan bulunan mertebe ve hız sabiti değerleri, yine çalışma kapsamında incelenen N_2O_4 ve N_2O_3 bileşenleri ile birlikte Çizelge 4.3.' de topluca verilmiştir. Ayrıca bu çalışmada elde edilen hız sabitinin değeri Çizelge 4.4.' de mevcut diğer literatür verileri ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.29.Çift karıştırmalı akım reaktöründe, NO₂' in su ile absorpsiyonu.

Çizelge 4.3. NO_x' in su ile absorpsiyonundan elde edilen bulgular

Bileşen	b*	m	a**	r ⁺	k ^k (cm ³ /mol s)
NO ₂	1.441	1.882	-3.2957	0.97	7.9 10 ¹⁰
N ₂ O ₄	5.81 10 ⁻⁵	1	6.84 10 ⁻¹⁰	0.95	27.5 (s ⁻¹)
N ₂ O ₃	8.452 10 ⁻⁶	1	6.81 10 ⁻¹¹	0.98	9.6 (s ⁻¹)

* Bu değer NO₂ için $\frac{m+1}{2}$, N₂O₄ için $H_{N_2O_4-su} \sqrt{k_1 D_{N_2O_4-su}}$ ve N₂O₃ için $H_{N_2O_3-su} \sqrt{k_1 D_{N_2O_3-su}}$ şeklindedir.

** Bu değer NO₂ için $\log \sqrt{\frac{2}{m+1} k_m D_{NO_2-su} H_{NO_2-su}^{m+1}}$, N₂O₄ ve N₂O₃ için direk kendisidir.

+ Regresyon katsayısı

Çalışmalar sırasında reaktörde oluşması muhtemel su buharı, hesaplamalarda gözönüne alınmamıştır. Ayrıca deneyler sırasında çift karıştırmalı akım reaktörüne giren ve çıkan model NO_x gazı derişim ölçümlerinde NO derişimi cinsinden bir değişiklik

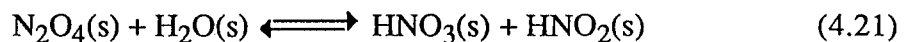
Çizelge 4.4. NO₂ 'nin sudaki hidrolizi için literatürde karşılaşılan tepkime sabiti değerleri

Çalışmacılar	$k_2 \cdot 10^{-10}$ (cm ³ / mol . s)
Takeuchi et al. , (1977)	7.4
Sada et al. , (1979 a)	5.0
Sada et al. , (1979 c)	30.9
Lee and Schwarz , (1981)	10.0
Grätzel et al. , (1969)	6.5
Komiyama and Inoue , (1980)	4.2
Weisweiler and Blumhofer , (1983)	4.0
Bu çalışmada	7.9

gözlenmemiştir (Bölüm 4.3.1.). Böylece söz konusu çalışma koşullarında, model gazın su buharı ile doyurulması işleminden kaynaklanan ve yine çift karıştırmalı akım reaktöründe oluşması muhtemel su buharı ile NO₂ arasında, NO verecek şekilde dikkate alınabilecek bir tepkimenin oluşmadığı söylenebilir.

4.3.2.2. N₂O₄' in su ile absorpsiyonu

Model gazdaki NO_x' in kısmi basıncı 10⁻² atm civarında bulunduğu, literatürden elde edilen deneyimlerle, N₂O₄ absorpsiyon hızı belirlenebilmektedir (Weisweiler and Deiß, 1980; Wendel and Pigford, 1958; Gerstacker, 1961). N₂O₄' in sudaki absorpsiyonunda aşağıda verilen tepkimeler gözönüne alınmış ve tepkimenin hızlı ve sözde (pseudo) 1. mertebeden olduğu varsayılmıştır.



Çift karıştırmalı akım reaktöründe, NO_x' in yüksek derişimlerindeki birkaç deneysel çalışma sırasında, reaktörün gaz fazı kısmının duvarında damla şeklinde yoğunlaşmalar gözlenmiş ve böylece gaz-sıvı arayüzeyine ek ve tahmin edilmesi oldukça zor olan bir yüzey oluşmuştur. Ayrıca söz konusu bu çalışmalar sırasında, reaktör çıkışında Beckman 951 A model cihazıyla sürekli olarak ölçülen gaz derişiminde NO cinsinden % 5-10 artış gözlenmiştir. Böyle bir durumda Çizelge 3.3.' de verilen tüm tepkimelerin aynı anda

yürüdüğü düşünülmüştür. Bahsedilen bu tür gözlemler, NO_x cinsinden ölçülen tüm diğer bileşenlerin derişimlerinin hesaplanmasında, $P_{\text{N}_2\text{O}_4}^*$ şeklindeki arayüzey kısmi basıncının belirlenmesinde güçlükler neden olmuştur.

Bu nedenle sadece N_2O_4 cinsinden arayüzeydeki kısmi basıncın ($P_{\text{N}_2\text{O}_4}^*$) ve N^{+4} , dört değerlikli azot olmak üzere absorpsiyon hızının bulunmasında aşağıdaki yaklaşımlar yapılmıştır.

- Kütle aktarımında sadece NO_2 ve N_2O_4 gözönüne alınmıştır.
- Gaz filmi içinde NO_2 ve N_2O_4 doğrusal bir derişim dağılımı göstermektedir.
- NO ' in hava içerisindeki 7000-16400 ppm NO_x derişim aralığında yaklaşık olarak % 25-26 NO_2 (1750-4250 ppm) bulunmakta (Bölüm 4.2.1), bununla dengede olan dimeri N_2O_4 ' in derişimi ise 20-180 ppm N_2O_4 aralığında olmaktadır.
- N_2O_4 ' in bu derişim aralığında, $\text{N}_2\text{O}_3 \leq 10$ ppm olduğundan N_2O_3 derişimi ihmal edilebilecek düzeydedir.

Bu kabullerin ışığında dört değerlikli azot cinsinden toplam absorpsiyon hızı ($R_{\text{N}^{+4}}$), Eşitlik 4.23.' den 4.27.' e kadar olanların birlikte çözümüyle elde edilebilir.



$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} / P_{\text{NO}_2}^2 = K_p = 6.54 \text{ atm}^{-1} \text{ (Hisatsune, 1961).} \quad (4.23)$$

$$R_{\text{NO}_2}^{\text{gaz}} = k_{G,\text{NO}_2} (P_{\text{NO}_2,0} - P_{\text{NO}_2}^*) \quad (4.24)$$

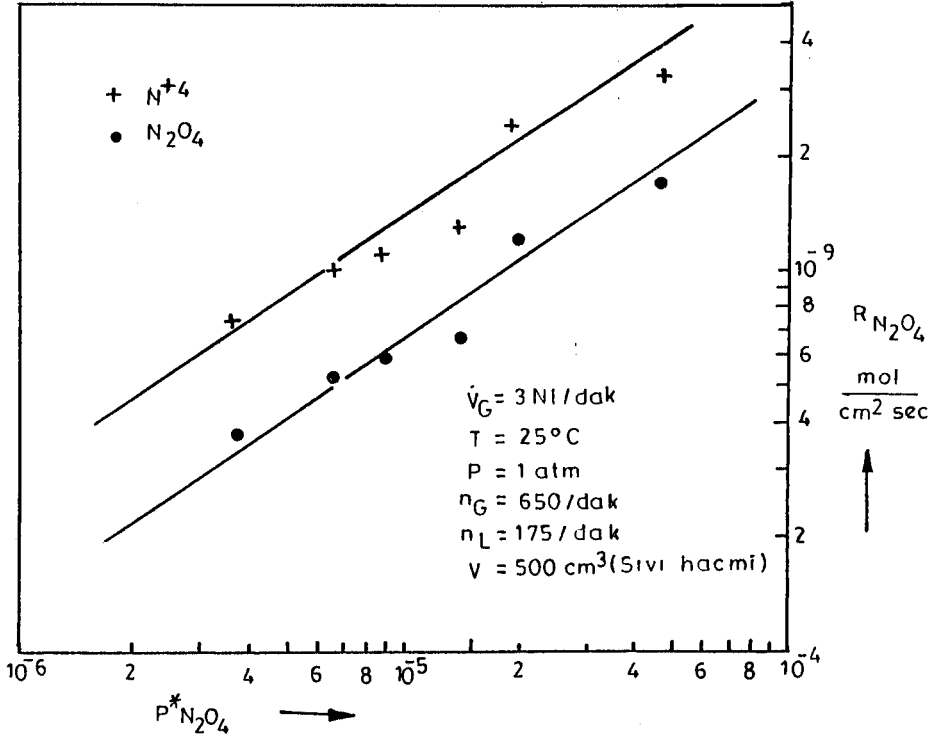
$$R_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{gaz}} = k_{G,\text{N}_2\text{O}_4} (P_{\text{N}_2\text{O}_4,0} - P_{\text{N}_2\text{O}_4}^*) \quad (4.25)$$

$$R_{\text{N}^{+4}} = R_{\text{NO}_2}^{\text{gaz}} + 2 R_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{gaz}} = \frac{\dot{V}_G}{RT} \left[(P_{\text{NO}_2}^{\text{giren}} - P_{\text{NO}_2}^{\text{çıkan}}) + 2 (P_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{giren}} - P_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{çıkan}}) \right] \quad (4.26)$$

$$R_{\text{N}^{+4}} = 2 R_{\text{N}_2\text{O}_4} \quad (4.27)$$

Ayrıca toplam absorpsiyon hızı ($R_{\text{N}^{+4}}$), Eşitlik 4.27.' da verildiği gibi N_2O_4 cinsinden yazılabilmektedir. Bu bilgiler ışığında ve Bölüm 3.6.2.2.' de belirtildiği gibi 7000-16400 ppm NO_x derişim aralığındaki model gaz su ile absorplanmıştır. Toplam gaz akış hızı, model gazın reaktöre giriş ve çıkış derişimleri ve Eşitlik 3.4. ile 3.5. kullanılarak N_2O_4 cinsinden absorpsiyon hızı ($R_{\text{N}_2\text{O}_4}$); Eşitlik 4.12., 3.19. ve 3.6. yardımıyla da arayüzey kısmi basıncı ($P_{\text{N}_2\text{O}_4}^*$) elde edilmiş, deneysel sonuçlar $\log R_{\text{N}_2\text{O}_4}$ ve $\log R_{\text{N}^{+4}}$

değerleri $\log P_{N_2O_4}^*$ 'e karşı grafiğe geçirilerek Şekil 4.30.' da deney koşulları ile birlikte verilmiştir. N_2O_4 için bu çalışmada varsayılan hızlı 1. mertebe tepkime ve R_{N+4} ile $P_{N_2O_4}^*$ arasında yapılan doğrusal regresyon analizi sonucunda grafikten hesaplanan hız sabiti değerleri, daha önce NO_2 açısından bahsedilen Çizelge 4.3.' de belirtilmiştir. Çizelge 4.5.' de $H\sqrt{k_1 D}$ cinsinden literatürde rastlanan değerlerle olan bir karşılaştırma görülmektedir.



Şekil 4.30. Çift karıştırmalı akım reaktöründe, N_2O_4 ' in su ile absorpsiyonu.

Reaktör camında damla şeklindeki yoğunlaşmadan dolayı oluşan ek yüzey dikkate alındığında absorpsiyon hızları dolayısı ile b değeri biraz düşecektir. Ayrıca y eksenindeki pozitif kesme, hesaplamalarda gözönüne alınmayan NO , N_2O_3 , HNO_3 , HNO_2 bileşenlerinden ileri gelebilir.

4.3.2.3. N_2O_3 ' in su ile absorpsiyonu

Bölüm 3.6.2.3.' de belirtilen tarzda 10000-32250 ppm NO_x derişim aralığındaki model gaz su ile absorplanmıştır. Bu model gazın çalışma koşullarında N_2O_3 cinsinden derişim aralığı, Eşiklik 4.28.' daki denge tepkimesi uyarınca ve denge sabiti $K_p = 0.5152 \text{ atm}^{-1}$ (Hisatsune, 1961) yardımıyla bulunmuştur. Sözde (pseudo) 1. mertebe olduğu kabul edilen N_2O_3 ' in su ile absorpsiyonunda hüküm süren tepkime Eşitlik 4.29. ile verilmiştir.

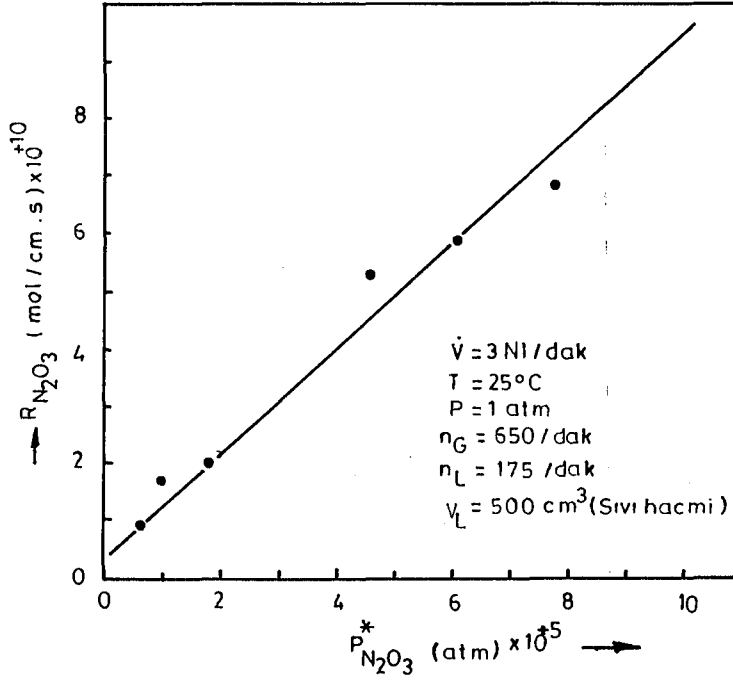
Çizelge 4.5. N_2O_4 ' in sudaki absorpsiyonunda literatürde karşılaşılan $H (k_1D)^{1/2}$ değerleri

Çalışmacılar	$H (k_1D)^{1/2} \cdot 10^5$ (mol / cm ² . s. atm)
Wendel and Pigford, (1958)	5.8
Dekker et al., (1959)	11.0
Corriveau, (1971)	5.7
Kameoka and Pigford, (1977)	6.9
Gerstacker et al., (1961)	10.0 - 11.0
Weisweiler and Deiß, (1980)	4.9
Weisweiler and Blumhofer, (1983)	10.8
Bu çalışmada (N^{+4})	5.81
Bu çalışmada (N_2O_4)	2.9



N_2O_3 cinsinden absorpsiyon hızları ($R_{N_2O_3}$), model NO_x gazının çift karıştırılmalı akım reaktörüne giriş ve çıkış derişimlerinin ölçülmesi, toplam gaz akış hızının bilinmesi ve Eşitlik 3.4. ve 3.5.' in kullanılması sonucu hesaplanmıştır. Arayüzey kısmi basıncı ($P_{N_2O_3}^*$) ise bilinen absorpsiyon hızı, gaz tarafı kütle aktarım katsayısı yardımıyla Eşitlik 4.12., 3.19. ve Eşitlik 3.6.' den bulunabilmiştir. Elde edilen deney sonuçları, kısmi basınca karşı absorpsiyon hızı olarak Şekil 4.31.' de çalışma koşulları ile birlikte verilmiştir. N_2O_3 için bu çalışmada, 1. mertebeden hızlı tepkime varsayımı ve $R_{N_2O_3}$ ile $P_{N_2O_3}^*$ arasında gerçekleştirilen lineer regresyon analizi sonunda, grafikten hesaplanan hız sabiti değeri, daha önce verilen Çizelge 4.3.' de eğim (b) ve kesim noktası (a) değerleri ile birlikte gösterilmiştir. Bir karşılaştırma yapabilmek için literatürde rastlanan bir kaç $H\sqrt{k_1D}$ değeri Çizelge 4.6.' da verilmiştir.

Karşılaştırmadan da görüldüğü gibi, bu çalışmada bulunan $H\sqrt{k_1D}$ değeri ve dolayısıyla tepkime hız sabiti oldukça küçüktür. Buna çok düşük model NO_x gazı derişiminin neden olduğu sonucuna varılmıştır. Model NO_x gazının % 0.75-0.70 NO ve



Şekil 4.31. Çift karıştırmalı akım reaktöründe, N_2O_3 ' in su ile absorpsiyonu.

Çizelge 4.6. N_2O_3 ' in sudaki absorpsiyonunda literatürde karşılaşılan $H(k_1D)^{1/2}$ değerleri

Çalışmacılar	$H(k_1D)^{1/2}$ (mol/cm ² s atm)
Hofmeister und Kohlhas, (1965)	$3.3 \cdot 10^{-4}$
Comiveau, (1971)	$1.59 \cdot 10^{-4}$
Deiss, (1986)	$2.9 \pm 0.8 \cdot 10^{-4}$
Bu çalışmada	$8.452 \cdot 10^{-6}$

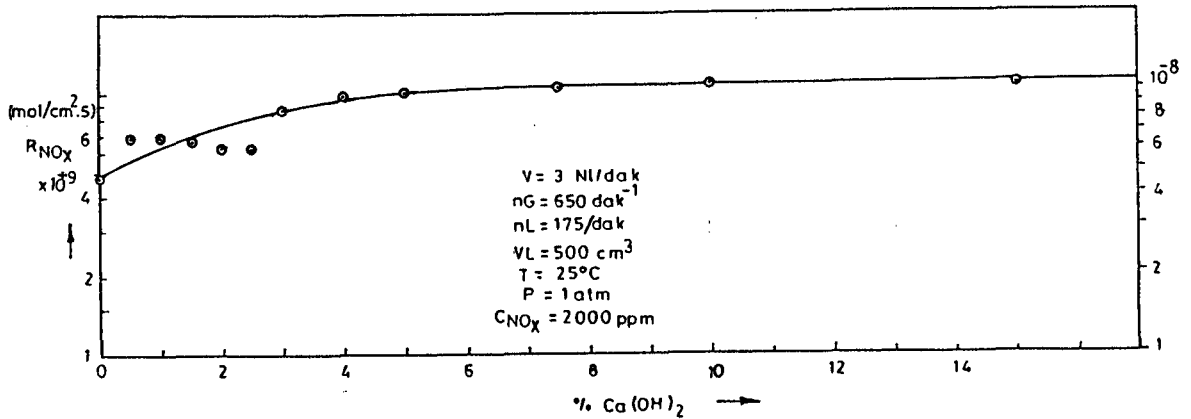
% 0.25-0.30 NO_2 derişimi aralığı ile gaz fazında yeteri kadar N_2O_3 ve böylece N_2O_3 ' in suda absorpsiyonunu karakterize edecek ortam elde edilememiştir. Buna rağmen sonuçlar, ileride yapılacak çalışmalar için bir fikir kaynağı olabileceği düşüncesiyle bu çalışma kapsamına alınmıştır.

4.3.3. NO_x ' in su- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları ile absorpsiyonu

Giriş ve amaç bölümü ile Bölüm 2.9.' da değinildiği gibi literatürde NO_x ' in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları ile absorpsiyonuna oldukça az rastlanmaktadır. Bunlardan birinde Sada et al.(1979 c), N_2 gazı ile saf NO_2 ' in seyreltilerek oluşturulduğu model

NO_x gazı çift karıştırmalı akım reaktöründe, sulu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları ile absorplanmıştır. Bu çalışmacılar hızlı, sözde (pseudo) m. mertebe varsayımı ile gerçekleştirdikleri çalışmalarında, NO_2 ile $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları arasındaki tepkime için tepkime mertebesini ($m=2$) ve tepkime hız sabitini ($k_2=5.0 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3/\text{mol s}$) elde etmişlerdir. Buradan absorplayıcı ortamdaki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in NO_2 absorpsiyonuna bir etkisi olmadığı ve bu nedenle su ile NO_2 arasındaki hidroliz tepkimesinin ortamda hakim olduğu sonucuna varmışlardır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ve yukarıda verilen literatür değeri karşılaştırıldığında bir birine oldukça yakınlık görülmektedir. Buna karşın Bölüm 4.1.1.' de verilen, Drechsel kabında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları ile absorpsiyon ortamlarının seçimine yönelik çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve çift karıştırmalı akım reaktöründe $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeren sulu süspansiyon çalışmalarından görüldüğü gibi absorpsiyon hızındaki artış oldukça önemlidir.

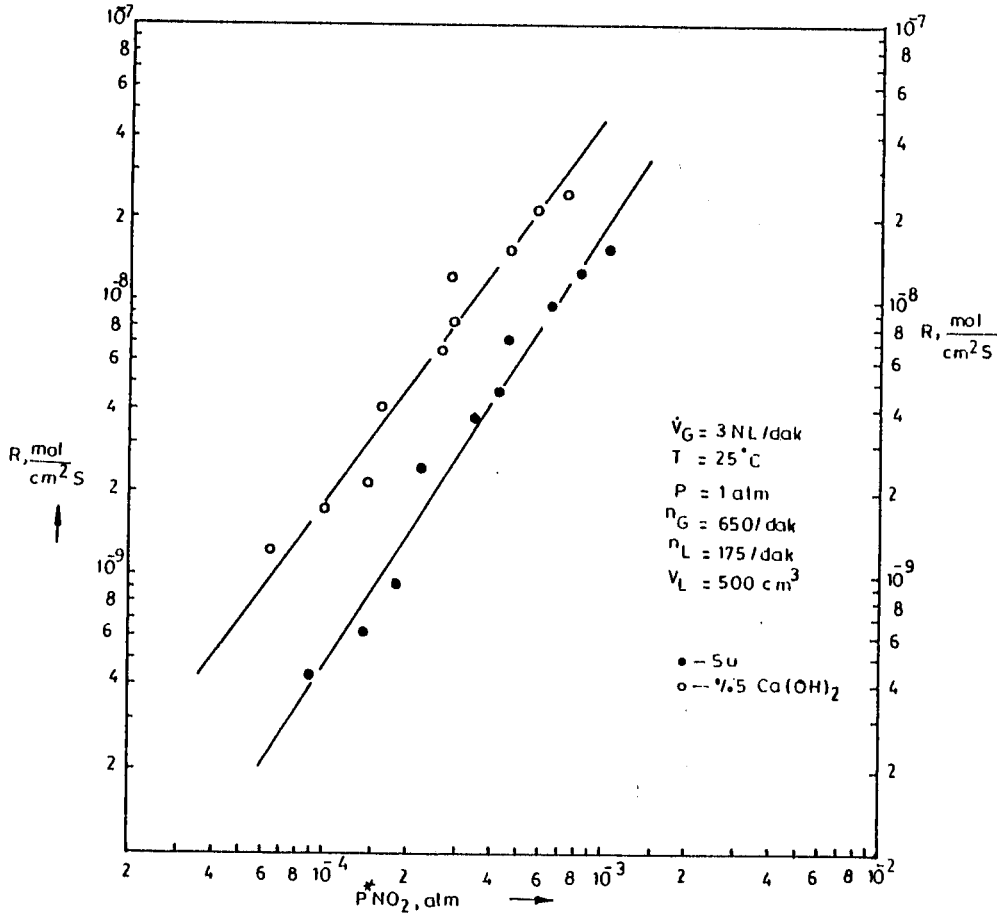
Bölüm 3.6.3.' de belirtilen şekilde 2000 ppm NO_x derişimindeki model gaz, ağırlıkça % 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5, 7.5, 10, 15, 20 sulu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları ile absorplanmış ve elde edilen veriler yarı logaritmik skalada % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ' e karşı NO_2 cinsinden absorpsiyon hızı olarak Şekil 4.32.' de çalışma koşulları ile birlikte verilmiştir.



Şekil 4.32. NO_x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, değişen % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ derişimli süspansiyonları ile absorpsiyonu.

Şekil 4.32.' den de görüldüğü gibi NO_x absorpsiyon hızı, ağırlıkça % 5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ derişimine kadar % 0-2 arasında hızlı ve % 2-5 arasında yavaş olmak üzere artmış ve daha sonra sabit kalmıştır. Bu nedenle çift karıştırmalı akım reaktöründe $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları ile yapılan diğer çalışmalarda maksimum ağırlıkça % 5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ derişiminin kullanılmasına özen gösterilmiştir.

NO_x ' in su ve ağırlıkça % 5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonu ile absorpsiyonu Bölüm 3.6.3.' de belirtildiği gibi 500-7000 ppm NO_x içeren gaz karışımı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Bölüm 3.5.4.' de belirtildiği gibi değerlendirilerek logaritmik skalada arayüzey kısmi basıncına karşı absorpsiyon hızı olarak çalışma koşulları ile birlikte Şekil 4.33.' de verilmiştir.



Şekil 4.33. NO_x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, su ve ağırlıkça % 5 sulu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonunda absorpsiyonu.

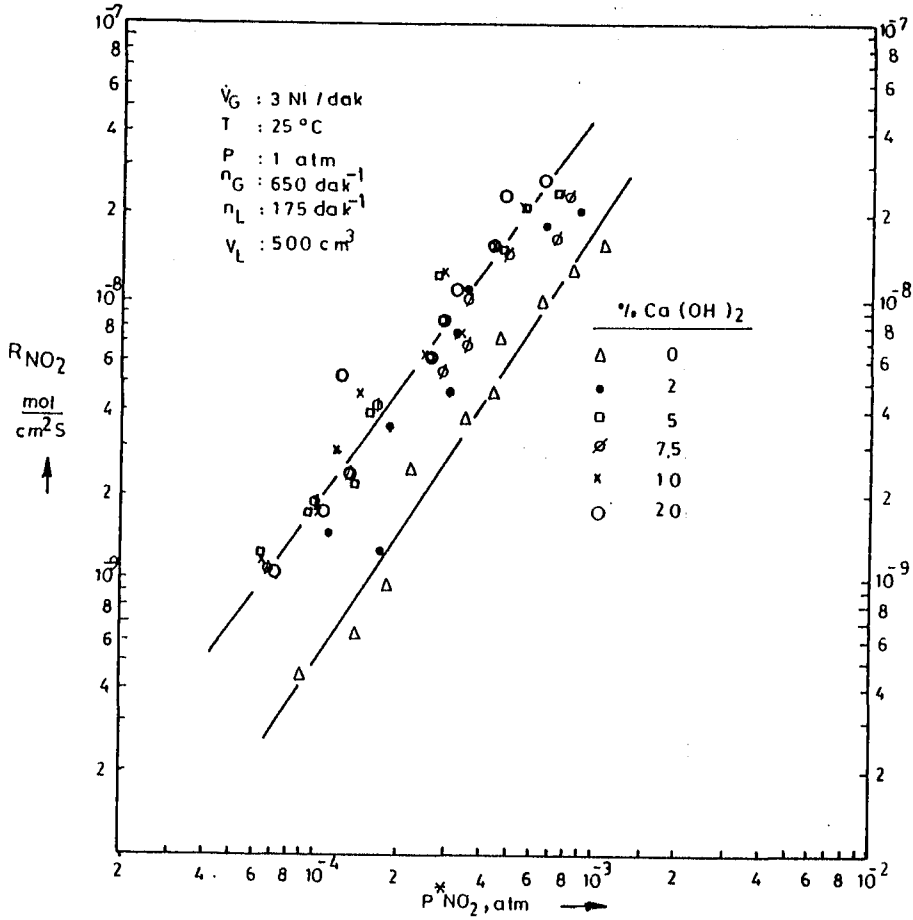
Şekil 4.33.' den de görüldüğü gibi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonu ile elde edilen absorpsiyon hızı suya nazaran artış göstermiştir. Ağırlıkça % 5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeren süspansiyonlarla yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar kullanılarak $\log R_{\text{NO}_2}$ ile $\log P_{\text{NO}_2}^*$ arasında lineer regresyon analizi gerçekleştirilmiş, sonuçta eğim, $b=1.398$, y eksenini kesim noktası, $a=-3.1482$ ve korelasyon katsayısı $r=0.999$ olarak bulunmuştur. Buradan tepkime mertebesi $m=1.8$ ve Eşitlik 2.151.' den sudaki yayınlılık katsayısı $D_{\text{NO}_2\text{-su}} = 2.16 \cdot 10^{-5}$ (Wilke and Chang, 1955), literatürden sudaki Henry sabiti H_{NO_2} -

$s_u=4.05 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³ atm (Andrew and Hanson, 1961) değerleri elde edilmiştir. Ca(OH)₂' in sudaki çözünürlüğünün az olması nedeniyle, NO₂' nin sudaki yayınlılık sabiti ve Henry sabiti değerleri Ca(OH)₂ süspansiyonları için de geçerli olduğu kabul edilerek deney verileri yardımıyla hız sabiti $k_{1,8}=6.57 \cdot 10^{10}$ cm³/mol s şeklinde elde edilmiştir.

Yine Bölüm 3.6.3.' de belirtildiği gibi, çift karıştırmalı akım reaktöründe, 500-7000 ppm NO_x derişimindeki model gaz ağırlıkça % 0, 2, 5, 7.5, 10, 20 sulu Ca(OH)₂ süspansiyonları ile absorplanmış ve sonuçlar Şekil 4.34.' de çalışma koşulları ile birlikte verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi ağırlıkça % 2 ile % 20 derişimleri arasındaki Ca(OH)₂ süspansiyonları için oldukça dağınık ve içiçe deneysel veriler elde edilmiştir. Bu nedenle söz konusu verilerin yoğun olduğu bölgelerden bu noktaları en iyi şekilde temsil eden tek bir doğru geçirilmesi uygun görülmüştür. Ağırlıkça % 5 Ca(OH)₂ içeren süspansiyonlar için çizilen doğrunun bu amaç için oldukça uygun olduğu tesbit edilmiştir. Böylece deiyonize su ve süspansiyonlar olmak üzere iki aynı doğru çizilmiş, Ca(OH)₂ süspansiyonları ile olan absorpsiyon artışı burada bir kez daha açıkça kendini göstermiştir.

Ağırlıkça % 5 Ca(OH)₂ içeren süspansiyonlar için elde edilen $\log R_{NO_2}$ ve $\log P_{NO_2}^*$ noktaları arasında daha önce yapılan lineer regresyon analizi sonucunda tepkime mertebesi $m=1.8$ ve hız sabiti $k_{1,8}=6.57 \cdot 10^{10}$ cm³/mol s olarak elde edilmiştir. Dikkat edilirse bu tepkime mertebesi ve hız sabiti, yine daha önce Bölüm 4.3.2.1.' de NO₂' in su ile absorpsiyonu sırasında bulunan tepkime mertebesi $m=1.882$ ve $k_{1,882}=7.9 \cdot 10^{10}$ cm³/mol s' e oldukça yakındır. Buradan NO_x' in Ca(OH)₂' in sulu süspansiyonları ile absorpsiyonunun su ile olan absorpsiyonuna benzetilebileceği söylenebilir de Ca(OH)₂ süspansiyonları ile olan çalışmalarda gözlenen absorpsiyon hızındaki artış oldukça önemlidir.

Bölüm 3.6.3.' de belirtildiği gibi çalışmalar sırasında laboratuvarında hazırlanan model NO_x gazındaki taşıyıcı gaz (hava) daima sıcaklık kontrolü yapılan su dolu bir kolondan kabarcıklar halinde geçirilerek su buharı ile doyurulmuş ve NO ile karıştırılmıştır. Böylece söz konusu model gazın gerçek bir atık gaza benzetilmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalarda, su buharının etkisinin araştırılması amacıyla çift karıştırmalı akım reaktöründe ağırlıkça % 5 sulu Ca(OH)₂ süspansiyonunda 500 cm³ sıvı hacminde ve 500-10000 ppm NO_x derişim aralığındaki model gaz absorplanmış, sonuçlar logaritmik skalada NO₂ arayüzey kısmi basıncına karşı absorpsiyon hızı olarak Şekil 4.35.' de çalışma koşulları ile birlikte verilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi, taşıyıcı gazın (hava)

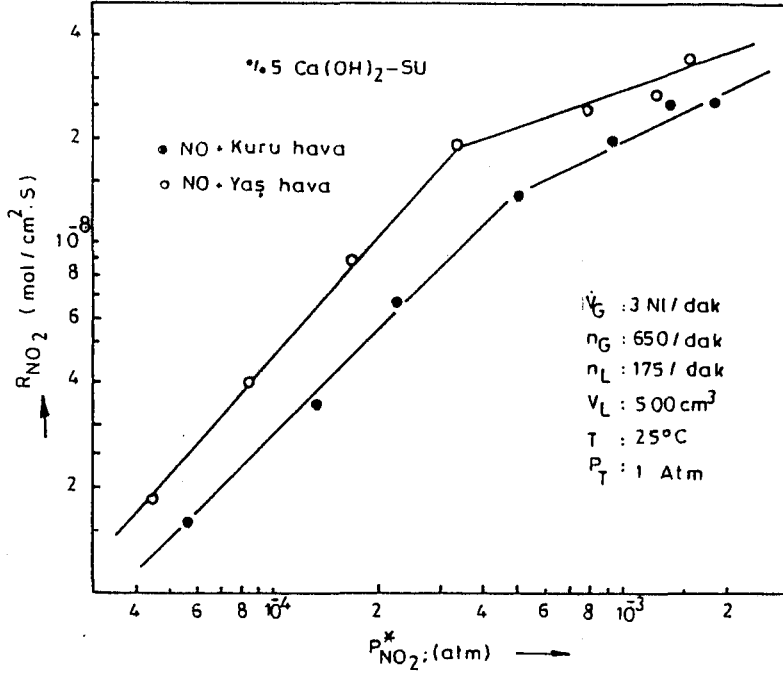


Şekil 4.34. NO_x ' in çift karıştırılmalı akım reaktöründe, değişen ağırlıkça % sulu Ca(OH)_2 süspansiyonu ile absorpsiyonu.

su buharı ile doyurulması ile hazırlanan model gazda absorpsiyon hızı kuru havaya göre artış göstermiştir. Bu sonuca Çizelge 3.3.' de belirtilen gaz fazı tepkimelerinin neden olduğuna; dolayısıyla absorpsiyona NO_2 yanında N_2O_4 , N_2O_3 gazları ile HNO_3 ve HNO_2 buharlarının da katkılarının olabildiğine karar verilmiştir (Blumhofer, 1984; Wiesweiler und Blumhofer, 1983; Sherwood et al., 1975). Ayrıca doğrularda görülen kırılma o noktadan itibaren artan NO_x derişimi nedeniyle tepkime mertebesinin değişmesi şeklinde yorumlanmıştır.

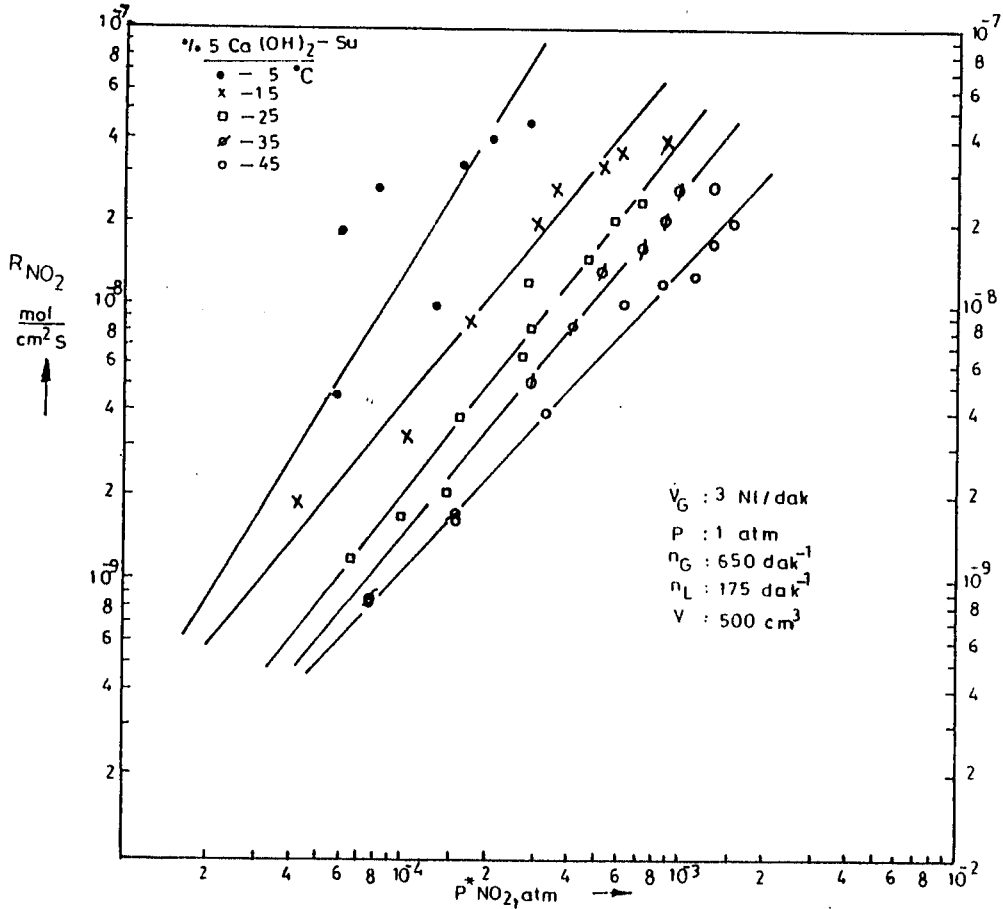
Atık gazdaki SO_2 , Ca(OH)_2 süspansiyonları ile 50-80 °C sıcaklık aralığında yıkanarak CaSO_3 ve CaSO_4 şeklinde uzaklaştırılabilmektedir (Reh, 1987/1988; Richter, 1984; Merlet und Gilardone, 1984). Böyle bir yıkama işleminde, SO_2 ile birlikte atık gazda bulunması mümkün NO_x ' in absorpsiyonunda, sıcaklığın öneminin araştırılması da gerekmektedir. Bu nedenle Bölüm 3.6.3.' de belirtildiği gibi ağırlıkça % 5 sulu Ca(OH)_2 süspansiyonları ile 5, 15, 25, 35, 45 °C sıcaklık aralığında, 500-10000 ppm NO_x

derişimindeki model gaz absorplanmış, elde edilen sonuçlar Şekil 4.36.' da çalışma koşulları ile birlikte verilmiştir.



Şekil 4.35. NO_x' in çift karıştırılmalı akım reaktöründe, % 5 Ca(OH)₂ süspansiyonu ile absorpsiyonunda, taşıyıcı gazdaki (hava) su buharının önemi.

Şekil 4.36.' dan da görüldüğü gibi maksimum absorpsiyon hızı 5 °C sıcaklıkta, minimum absorpsiyon hızı 45 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Düşük NO₂ derişimlerinde 25 °C ile 45 °C sıcaklık aralığında bir birine yakın absorpsiyon hızları elde edilmiş; yüksek NO₂ derişimlerinde ise beklenildiği gibi söz konusu bu sıcaklık aralığında absorpsiyon hızındaki artış daha belirgin olmuştur. Noktalarda belirli bir NO₂ derişiminden sonra görülen dağılma, o noktadan itibaren tepkime mertebesinin değiştiği şeklinde yorumlanmıştır. Sıcaklığın 5 ile 15 °C olduğu deney verilerinde oldukça dağılma gözlenmiş, buna model gazın çalışılan bu sıcaklık değerine kadar yeterince soğutulamamasının neden olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca logR_{NO₂} ile logP_{NO₂}* arasında gerçekleştirilen lineer regresyon analizi sonuçları toplu halde Çizelge 4.7.' de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi, NO_x ile sulu Ca(OH)₂ süspansiyonları arasındaki tepkime için 5 °C' den 45 °C' e kadar artan sıcaklıkla 2.095 den 1.7' e azalan tepkime mertebesi ve buna bağlı olarak 4.75 10¹⁴' den 2.89 10⁹ cm³/mol s'a azalan tepkime hız sabiti değerleri elde edilmiştir.



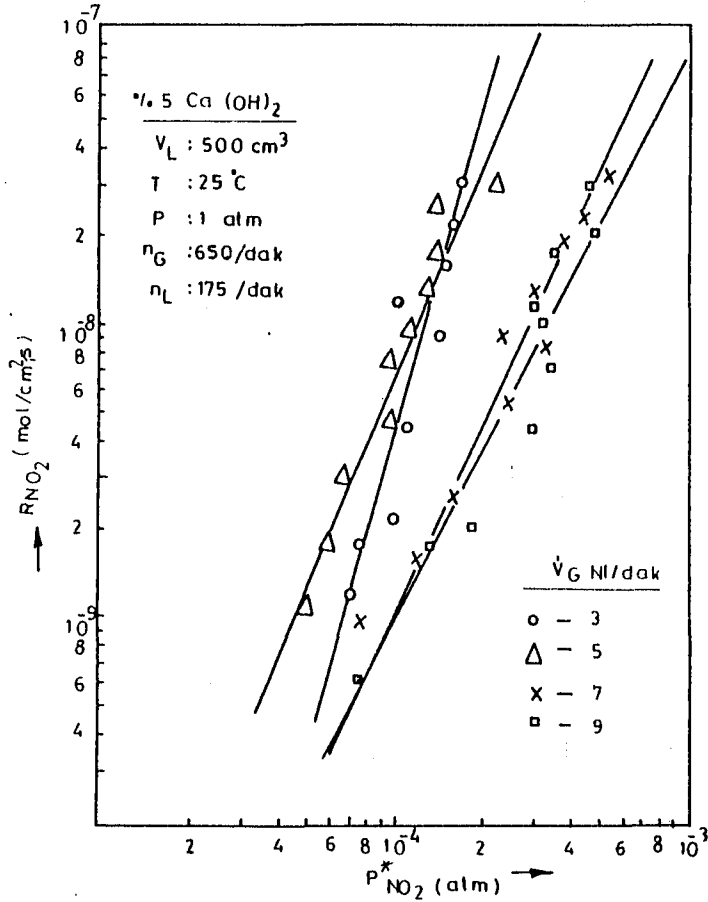
Şekil 4.36. NO_x'in çift karıştırılmalı akım reaktöründe, ağırlıkça % 5 sulu Ca(OH)₂ süspansiyonu ile absorpsiyonunda sıcaklığın önemi.

Model NO_x gazının çift karıştırılmalı akım reaktöründen akış hızı etkisinin araştırılması amacıyla 3, 5, 7, 9 Nl/dak gaz akış hızı koşullarında 500-7000 ppm NO_x derişim aralığındaki model NO_x gazı ağırlıkça % 5 sulu Ca(OH)₂ süspansiyonları ile Bölüm 3.6.3.' de belirtildiği gibi absorplanmış ve sonuçlar Şekil 4.37.' de çalışma koşulları ile birlikte verilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi 3 ile 5 Nl/dak gaz akış hızında bir birine yakın ve 7 ile 9 Nl/dak gaz akış hızında, yine bir birine yakın olmak üzere iki ayrı doğru grubu elde edilmiştir. Düşük gaz akış hızında, gazın reaktörde kalma süresi diğer bir deyişle gaz-sıvı temas süresi büyümekte buna bağlı olarak absorpsiyon hızı da artmaktadır.

Çizelge 4.7. NO_x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, ağırlıkça %5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeren sulu süspansiyonlar ile absorpsiyonunda hız sabitinin sıcaklıkla değişimi

Parametre T (°C)	a	m	b	r	$D_{\text{NO}_2\text{-su}}$ (cm^2/s)	$H_{\text{NO}_2\text{-su}}$ ($\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ atm}$)	k ($\text{cm}^3/\text{mol s}$)
5	-1.75	2.095	1.548	0.98	$1.348 \cdot 10^{-5}$	$5.8 \cdot 10^{-5}$	$4.75 \cdot 10^{14}$
15	-2.74	1.834	1.417	0.99	$1.724 \cdot 10^{-5}$	$4.9 \cdot 10^{-5}$	$4.37 \cdot 10^{11}$
25	-3.10	1.80	1.40	0.99	$2.16 \cdot 10^{-5}$	$4.04 \cdot 10^{-5}$	$8.20 \cdot 10^{10}$
35	-3.37	1.77	1.384	0.98	$2.72 \cdot 10^{-5}$	$3.45 \cdot 10^{-5}$	$2.17 \cdot 10^{10}$
45	-3.70	1.70	1.34	0.99	$3.32 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$2.89 \cdot 10^9$

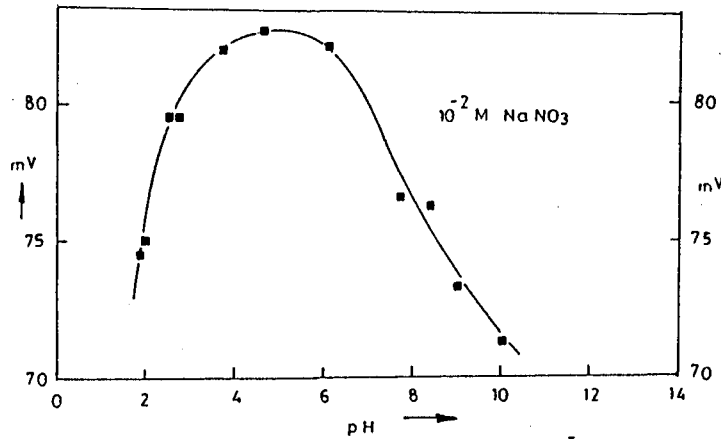
m NO_2 ' e göre tepkime mertebesi ; r regresyon katsayısı



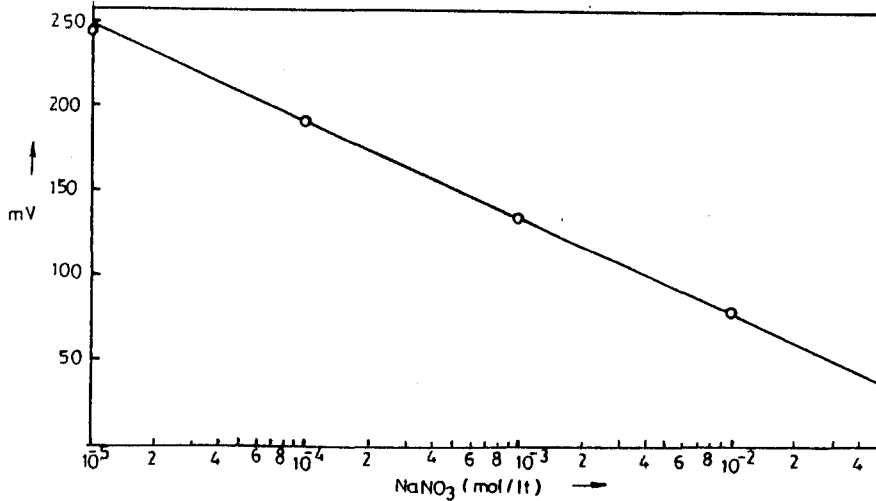
Şekil 4.37. NO_x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, ağırlıkça %5 sulu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonu ile absorpsiyonunda gaz akış hızının önemi.

4.3.3.1. Gaz fazına dayanan analizlerin sıvı faz analizleri ile kontrolü

Deneysel çalışmaların tamamında absorpsiyon hızları gaz fazı analizleri ile belirlenmiş böylece hızlı güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilebilmiştir. Bir karşılaştırma yapmak amacıyla Şekil 4.34.' e ilişkin çalışmalar sonucunda elde edilen süspansiyonlarda Orion marka nitrat iyonu (NO_3^-) seçici elektrodu kullanılarak sıvı faz analizleri ile NO_3^- miktarı da belirlenmiştir. Bu amaçla öncelikle NO_3^- iyonu içeren 10^{-2} M NaNO_3 çözeltilerinde iyon seçici elektrod ile elde edilen ölçüm sinyalleri ve pH arasındaki ilişki araştırılmış, sonuçlar Şekil 4.38.' da verilmiştir. Daha sonra NaNO_3 ' in 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} M sulu standart çözeltileri ile Şekil 4.39.' da yarı logaritmik skalada C_{NaNO_3} ' e karşı ölçüm sinyali (mV) olarak verilen kalibrasyon doğrusu hazırlanmıştır.

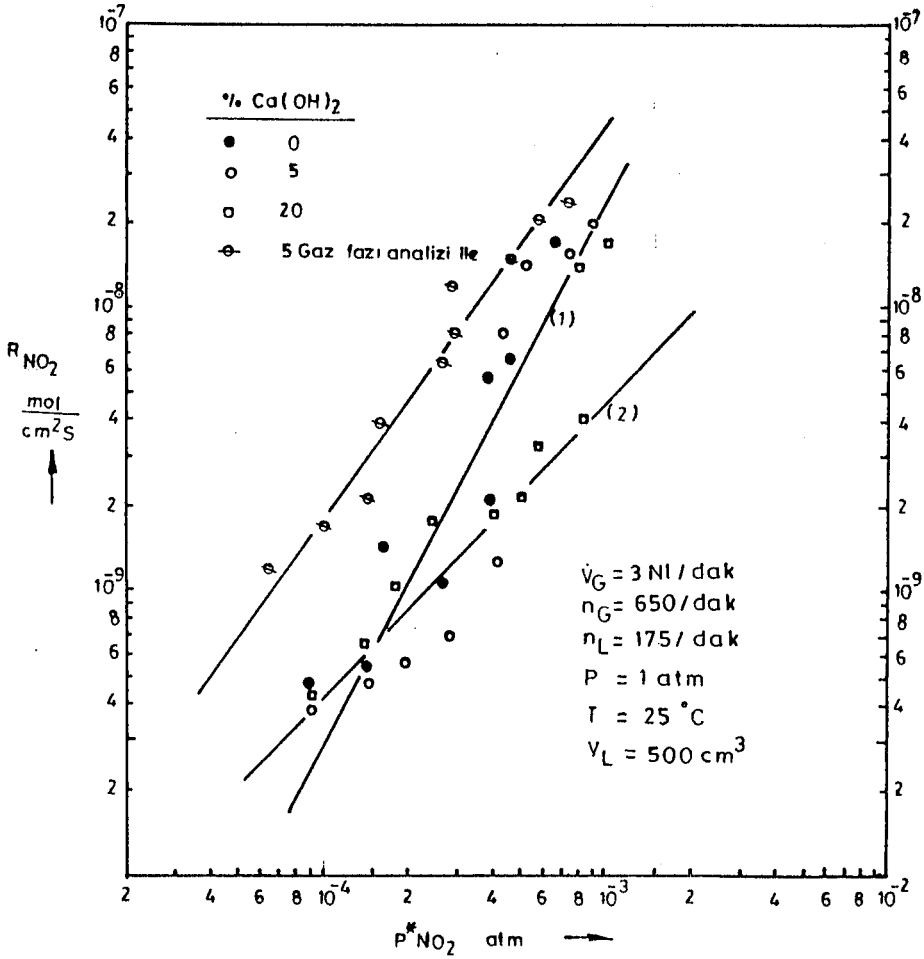


Şekil 4.38. Sıvı fazda iyon seçici elektrod ile NO_3^- analizinde elde edilen ölçüm sinyallerinin (mV) pH ile değişimi.



Şekil 4.39. Sıvı fazda iyon seçici elektrod ile NO_3^- analizinde kullanılan kalibrasyon doğrusu.

Sonuçlar bu kalibrasyon doğrusundan faydalanarak değerlendirilmiş ve logaritmik skalada, NO_2 kısmi basıncına karşı ($P_{\text{NO}_2}^*$) absorpsiyon hızı (R_{NO_2}) olarak ve aynı çalışma koşullarında ağırlıkça % 5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeren sulu süspansiyonlar için gaz analizine dayanan sonuçlar ile birlikte Şekil 4.40.'da verilmiştir.



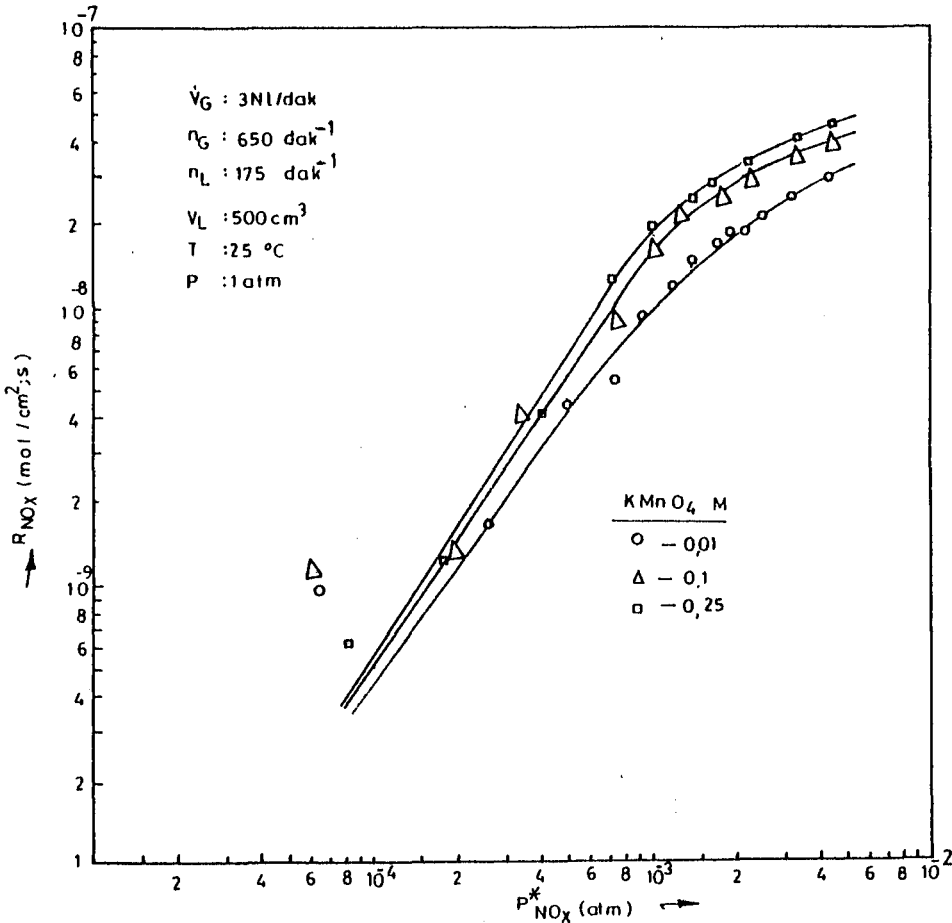
Şekil 4.40. NO_x ' in çift karıştırılmalı akım reaktöründe, ağırlıkça % 0, 5, 20 sulu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları ile absorpsiyonun da sıvı fazda, iyon seçici elektrod ile NO_3^- tesbitine dayanan analiz sonuçları.

Şekil 4.40' dan görüldüğü gibi, sıvı fazda nitrat (NO_3^-) analizi sonucunda elde edilen veriler, % 5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeren sulu süspansiyonlar için gaz analizi ile elde edilen verilere göre oldukça dağınıktır. Ayrıca sıvı fazda nitrat analizi ile elde edilen verilerden türetilen absorpsiyon hızları, gaz analizi ile elde edilenlere göre % 30 ile % 50 daha düşüktür. Sıvı

fazda nitrat analizi verilerini en iyi şekilde temsil edecek şekilde iki doğru çizilerek; $\log R_{NO_2}$ ile $\log P_{NO_2}^*$ arasında lineer regresyon analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda $a_1=-1.848$, $b_1=1.926$, $r_1=0.99$ ve tepkime hız sabiti $k_{2,85}=1.51 \cdot 10^{18} \text{ cm}^3/\text{mol s}$ ve iki numaralı doğru için $a_2=-5.236$, $b_2=1.033$, $r_2=0.99$ ve $k_{1,07}=1.93 \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{mol s}$ olarak elde edilmiştir. Bir ve iki numaralı doğrular için elde edilmiş a ve b değerlerinin ortalamaları alınarak $a'=-3.542$, $b'=1.4795$, $r'=0.99$ ve $k_{1,959}=5.645 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3/\text{mol s}$ elde edilmiştir.

4.3.4. NO_x ' in sulu $KMnO_4$ çözeltileri ile absorpsiyonu.

Bölüm 4.1.1.' de Drechsel kabı ile absorpsiyon ortamlarının belirlenmesine yönelik olarak yapılan ön çalışmalarda belirtildiği gibi, çift karıştırmalı akım reaktörü ile yapılacak çalışmalarda, aktif madde olarak $KMnO_4$ kullanılması uygun görülmüştür. Bu nedenle çift karıştırmalı akım reaktöründe, 500-10000 ppm NO_x derişimindeki model NO_x gazı 0.01, 0.1, 0.25 M $KMnO_4$ çözeltileri ile Bölüm 3.6.4.' de belirtildiği gibi absorplanmış ve sonuçlar Şekil 4.41.' de çalışma koşulları ile birlikte verilmiştir.



Şekil 4.41. Çift karıştırmalı akım reaktöründe, NO_x ' in $KMnO_4$ çözeltileri ile absorpsiyonu.

Şekil 4.41.' den görüldüğü gibi, maksimum absorpsiyon hızı 0.25 M KMnO_4 çözeltisiyle, minimum absorpsiyon hızı 0.01 M KMnO_4 çözeltisiyle elde edilmiştir. Derişim değeri 0.1 M KMnO_4 çözeltisi ile elde edilen absorpsiyon hızı 0.25 M KMnO_4 çözeltisiyle elde edilene yakındır. Ayrıca model gazın düşük derişim (≤ 500 ppm NO_x) değerlerinde, deney verilerinin çizilen doğrulardan uzaklaştığı gözlenmiş; yüksek derişim (≥ 7000 ppm NO_x) değerlerinde ise değişen tepkime mertebesi ve oluşan MnO_2 ' in gaz-sıvı arayüzeyinde birikerek absorpsiyon hızını düşürmesi nedeniyle doğruların eğimlerinin değiştiği gözlenmiştir. Bu doğrular için $\log R_{\text{NO}_x}$ ile $\log P_{\text{NO}_x}^*$ arasında gerçekleştirilen lineer regresyon analizi sonuçları Çizelge 4.8.' de verilmiştir.

Çizelge 4.8. NO_x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründeki absorpsiyonunda, hız sabitinin KMnO_4 derişimi ile değişimi

Parametre KMnO_4 (mol/l)	a	m n	b	r	$D_{\text{NO}_x\text{-su}}$ (cm^2/s)	$H_{\text{NO}_x\text{-KMnO}_4}^+$ ($\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ atm}$)	k ($\text{cm}^3/\text{mol s}$)
0.01	- 4.83	1.15 0.7	1.077	0.98	$2.4486 \cdot 10^{-5}$	$1.007 \cdot 10^{-5}$	$1.76 \cdot 10^9$
0.1	- 4.61	1.2 0.7	1.098	0.97	$2.4486 \cdot 10^{-5}$	$9.91 \cdot 10^{-6}$	$1.74 \cdot 10^9$
0.25	- 4.44	1.27 0.7	1.13	0.97	$2.4486 \cdot 10^{-5}$	$9.595 \cdot 10^{-6}$	$1.99 \cdot 10^9$

m NO_x ' e göre tepkime mertebesi ; n KMnO_4 ' e göre tepkime mertebesi

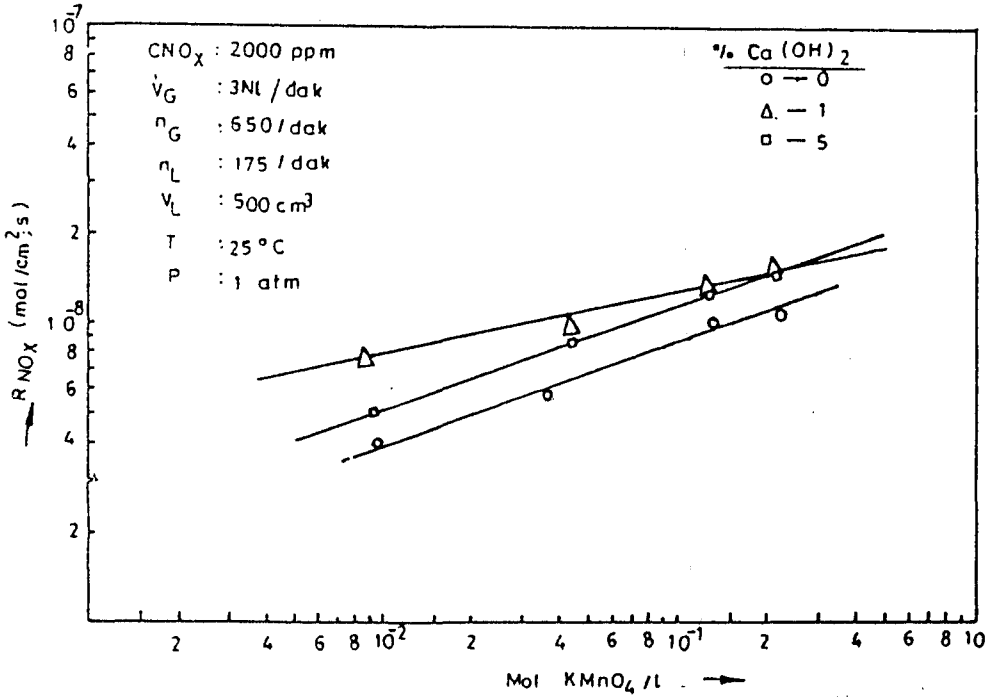
+ Henry sabitlerinin hesaplanış tarzına ilişkin tipik bir örnek için Bkz. Ek Açıklamalar H

Çizelge 4.8.' deki lineer regresyon analizi sonucunda, tepkimenin NO_x ' e göre yaklaşık 1.15-1.3, KMnO_4 ' e göre 0.7 ve toplam 2. mertebeden olduğu görülmektedir. Tepkime hız sabiti 0.01 ile 0.1 M KMnO_4 çözeltileri için birbirine yakın değerlerde olup, 0.25 M KMnO_4 çözeltisi için bir miktar artmıştır. Bu hususta Sada et al. (1977 a), NO ile nötral KMnO_4 çözeltileri arasındaki tepkimenin, NO ' e göre birinci, KMnO_4 ' e göre birinci ve toplam ikinci mertebeden olduğunu belirtip, hız sabiti için $k=7.0 \cdot 10^8 \text{ cm}^3/\text{mol s}$ değerini bulmuşlardır.

4.3.5. NO_x ' in KMnO_4 -su- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları ile absorpsiyonu

Bölüm 4.1.1.' de değinildiği gibi, aktif madde olarak önerilen KMnO_4 çözeltileri bazik $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları ile karıştırılarak çift karıştırmalı akım reaktöründe, NO_x gazlarının absorplayıcı ortamları olarak da kullanılmıştır. Bu amaçla çift karıştırmalı akım

reaktöründe, 2000 ppm NO_x derişimindeki model gaz, 0.01 M KMnO_4 /(% 0, 1, 5 Ca(OH)_2); 0.05 M KMnO_4 /(% 0, 1, 5 Ca(OH)_2); 0.15 M KMnO_4 /(% 0, 1, 5 Ca(OH)_2); 0.25 M KMnO_4 /(% 0, 1, 5 Ca(OH)_2) süspansiyonları ile Bölüm 3.6.5.' de belirtildiği gibi absorplanmış ve sonuçlar Şekil 4.42.' de verilmiştir.

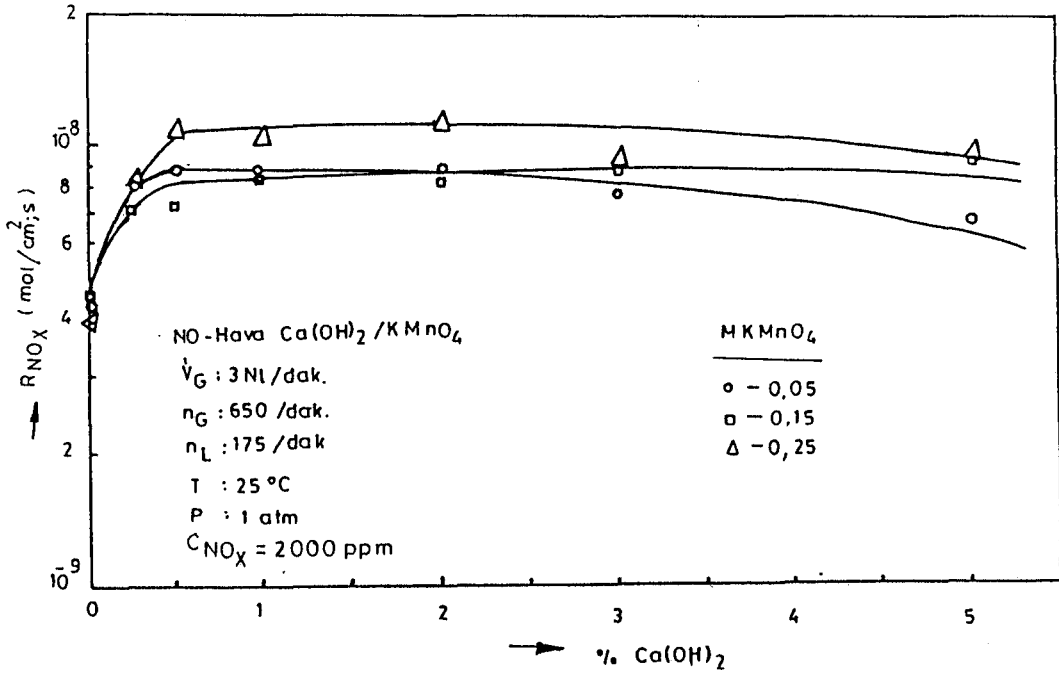


Şekil 4.42. NO_x ' in çift karıştırılmalı akım reaktöründe KMnO_4 /% Ca(OH)_2 süspansiyonları ile absorpsiyonu.

Şekil 4.42.' den de görüldüğü gibi model NO_x gazının, söz konusu çalışma aralığındaki $\text{KMnO}_4 + \text{Ca(OH)}_2$ sistemine olan difüzyonunun değişmediğine karşılık gelen düzgün doğrular elde edilmiştir (Sada et al., 1977 a). Ca(OH)_2 içermeyen KMnO_4 çözeltilerine karşı % 1 Ca(OH)_2 içeren KMnO_4 çözeltilerinde absorpsiyon hızında, dikkati çeken bir artış elde edilmiş, % 5 Ca(OH)_2 içeren KMnO_4 çözeltilerinde düşük absorpsiyon hızı bulunmuştur. Ayrıca $\log R_{\text{NO}_x}$ ile $\log C_{\text{KMnO}_4}$ arasında çizilen doğruların eğimine (n) ($\text{NO}_x/\text{su-KMnO}_4$ ve $\text{su-KMnO}_4\text{-Ca(OH)}_2$ sistemlerinde C_{KMnO_4} ' e üst olarak gelmektedir) bakılmış ve su-KMnO_4 çözeltileri için $n=0.7$, $\text{su-KMnO}_4\text{-Ca(OH)}_2$ süspansiyonları için $n=0.74$ elde edilmiştir.

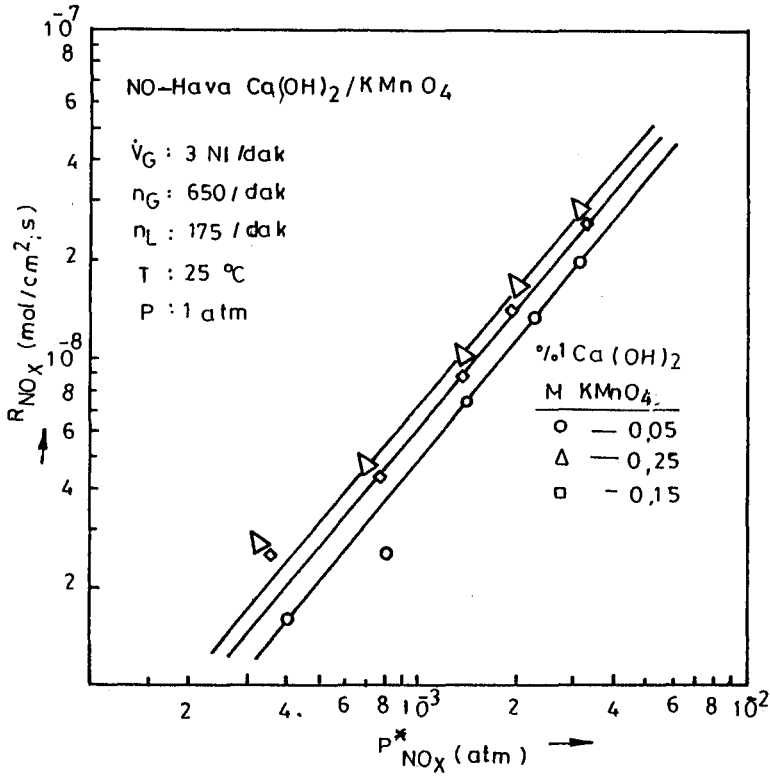
Bölüm 3.6.5.' de belirtildiği tarzda 2000 ppm NO_x derişimindeki model gaz, ağırlıkça % 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 Ca(OH)_2 /(0.05; 0.15; 0.25 M KMnO_4) süspansiyonlarında absorplanmış ve Şekil 4.43.' de çalışma koşulları ile verilen sonuçlara göre absorpsiyon hızı, % 0 Ca(OH)_2 den % 0.5 Ca(OH)_2 kadar hızla artmış, sonra

yaklaşık % 2 Ca(OH)_2 kadar sabit kalmış ve daha sonra yavaş da olsa azalma göstermiştir. Buradan absorpsiyon hızının, ağırlıkça % 2 Ca(OH)_2 ' e kadar katı derişimine bağımlı, daha yüksek % katı derişimlerinde bağımsız olduğu görülmüştür. Maksimum absorpsiyon hızı, 0.25 M $\text{KMnO}_4/\text{Ca(OH)}_2$, minimum absorpsiyon hızı 0.05 M $\text{KMnO}_4/\text{Ca(OH)}_2$ süspansiyonları ile elde edilmiştir.

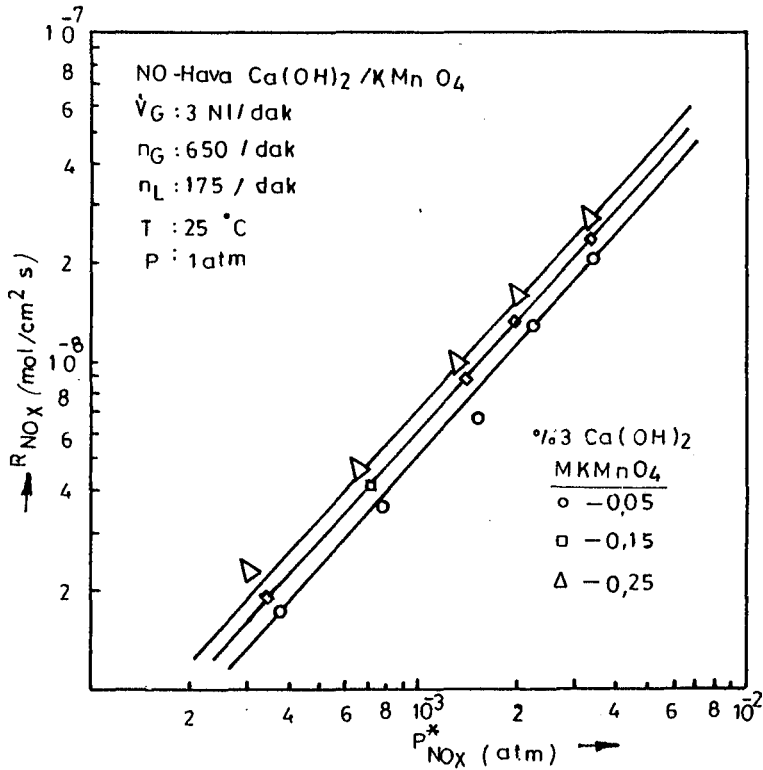


Şekil 4.43. NO_x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, $\text{Ca(OH)}_2/\text{KMnO}_4$ süspansiyonları ile absorpsiyonu.

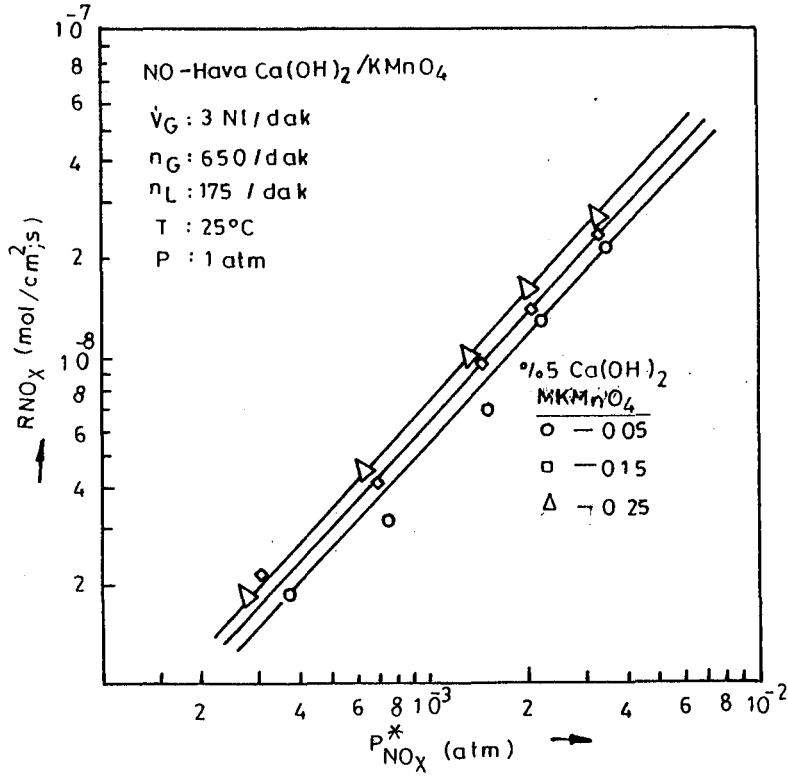
Ayrıca Bölüm 3.6.5.' de değinildiği şekilde 500-7000 ppm NO_x derişimindeki model gaz 0.05, 0.15, 0.25 M $\text{KMnO}_4/\%$ 1, 3, 5 Ca(OH)_2 süspansiyonları ile de absorplanmıştır. Ca(OH)_2 , su ve sulu KMnO_4 çözeltilerinde az çözüldüğünden kendisinden gelen iyon etkisi hesaplamalara dahil edilmemiş ve difüzyon katsayıları için NO_x ' in sudaki difüzyon katsayısı değerleri alınmıştır. Ayrıca hesaplamalarda Bölüm 4.2.1. de gözönünde tutularak model NO_x gazının bileşimi $\text{NO}_x=0.78 \text{NO}+0.22\text{NO}_2$ olarak alınmış ve sonuçlar Şekil 4.44., 4.45., 4.46.' da çalışma koşulları ile birlikte verilmiştir. Her üç şekilden de görüldüğü gibi birbirine paralel doğrular elde edilmiş, maksimum absorpsiyon hızı 0.25 M $\text{KMnO}_4/\text{Ca(OH)}_2$, minimum absorpsiyon hızı 0.05 M $\text{KMnO}_4/\text{Ca(OH)}_2$ süspansiyonlarında gözlenmiştir. Ayrıca 0.15 M $\text{KMnO}_4/\text{Ca(OH)}_2$ ve 0.25 M $\text{KMnO}_4/\text{Ca(OH)}_2$ süspansiyonları için $\log R_{\text{NO}_x} - \log P_{\text{NO}_x}^*$ arasında gerçekleştirilen lineer regresyon analizi sonuçları Çizelge 4.9. ve 4.10.' da verilmiştir.



Şekil 4.44. NO_x' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, 0.05, 0.15, 0.25 M KMnO₄/ %1 Ca(OH)₂ süspansiyonları ile absorpsiyonu.



Şekil 4.45. NO_x' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, 0.05, 0.15, 0.25 M KMnO₄/% 3 Ca(OH)₂ süspansiyonları ile absorpsiyonu.



Şekil 4.46. NO_x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, 0.05, 0.15, 0.25 M KMnO_4 /% 5 Ca(OH)_2 süspansiyonları ile absorpsiyonu.

Çizelge 4.9. NO_x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründeki absorpsiyonunda, hız sabitinin 0.15 M KMnO_4 çözeltisindeki % Ca(OH)_2 derişimi ile değişimi

Parametre Ca(OH)_2 Derişimi	a	m n	b	r	$D_{\text{NO}_x\text{-su}}$ (cm^2/s)	$H_{\text{NO}_x\text{-KMnO}_4}$ ($\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ atm}$)	k ($\text{cm}^3/\text{mol s}$)
% 0 (0.1 M KMnO_4)	- 4.61	1.2 0.7	1.10	0.97	$2.45 \cdot 10^{-5}$	$9.91 \cdot 10^{-6}$	$1.74 \cdot 10^9$
% 1	- 4.69	1.35 0.74	1.18	0.99	$2.45 \cdot 10^{-5}$	$9.91 \cdot 10^{-6}$	$7.76 \cdot 10^9$
% 3	- 4.78	1.29 0.74	1.14	0.99	$2.45 \cdot 10^{-5}$	$9.91 \cdot 10^{-6}$	$2.50 \cdot 10^9$
% 5	- 4.83	1.24 0.74	1.12	0.99	$2.45 \cdot 10^{-5}$	$9.91 \cdot 10^{-6}$	$1.09 \cdot 10^9$

m NO_x ' e göre tepkime mertebesi; n KMnO_4 ' e göre tepkime mertebesi

Çizelge 4.9. ve 4.10.'dan da görüldüğü gibi NO_x , Ca(OH)_2 süspansiyonları içerisindeki KMnO_4 ile NO_x ' e göre 1.2-1.35., KMnO_4 ' e göre 0.74. ve toplam olarak yaklaşık 2. mertebeden olmak üzere tepkimeye girmektedir. Tepkime hız sabiti k, $8.35 \cdot 10^8$ ile $7.76 \cdot 10^9 \text{ cm}^3/\text{mol s}$ arasında değişmektedir.

Bu hususta karşılaşılan literatürler, çift karıştırmalı akım reaktöründe, NO-NaOH-KMnO₄ sistemi ile gerçekleştirilen tepkimenin, NO' e göre 1., KMnO₄' e göre 1. ve toplam 2. mertebeden olduğunu belirtmişler ve tepkime hız sabitini $k=7.0 \cdot 10^8 - 3.0 \cdot 10^9$ cm³/mol s (Sada et al., 1977 a) ve $k=3.0 \cdot 10^9 - 8.0 \cdot 10^9$ cm³/mol s (Teramoto et al., 1977) olarak vermişlerdir.

Çizelge 4.10. NO_x' in çift karıştırmalı akım reaktöründeki absorpsiyonunda, hız sabitinin 0.25 M KMnO₄ çözeltisindeki % Ca(OH)₂ derişimi ile değişimi

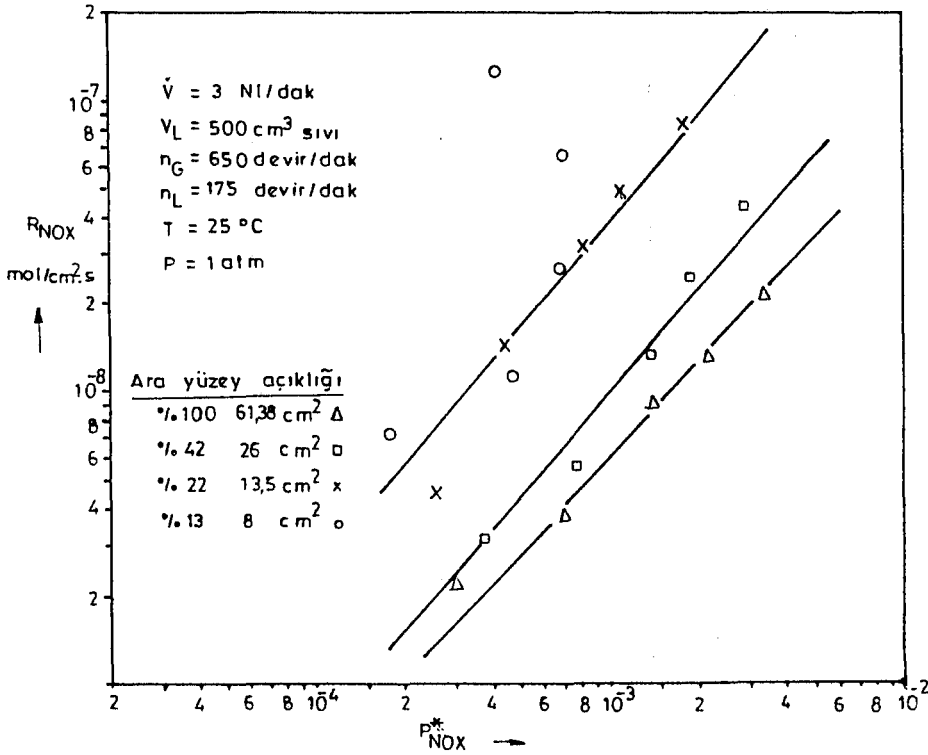
Parametre Ca(OH) ₂ Derişimi	a	m n	b	r	D _{NO_x-su} (cm ² /s)	H _{NO_x-KMnO₄} (mol/cm ³ atm)	k (cm ³ /mol s)
% 0	- 4.44	1.27 0.70	1.13	0.97	2.45 10 ⁻⁵	9.59 10 ⁻⁶	1.99 10 ⁹
% 1	- 4.69	1.28 0.74	1.14	0.99	2.45 10 ⁻⁵	9.59 10 ⁻⁶	2.48 10 ⁹
% 3	- 4.79	1.23 0.74	1.11	0.99	2.45 10 ⁻⁵	9.59 10 ⁻⁶	8.59 10 ⁸
% 5	- 4.77	1.22 0.74	1.11	0.99	2.45 10 ⁻⁵	9.59 10 ⁻⁶	8.35 10 ⁸

m NO_x' e göre tepkime mertebesi; n KMnO₄' e göre tepkime mertebesi

Permanganat çözeltisi içeren süspansiyonlarda sıcaklık etkisini gözlemek üzere Bölüm 3.6.5.' de belirtilen tarzda 500-7000 ppm NO_x derişimindeki model gaz, 0.15 M KMnO₄/% 5 Ca(OH)₂ süspansiyonu ile 15, 25, 35, 45 °C sıcaklık değerlerinde absorplanmış, sonuçlar Şekil 4.47.' de çalışma koşullarını da içerecek şekilde absorpsiyon hızına karşı NO_x' in arayüzey kısmi basıncı şeklinde verilmiştir.

Bu şekilden görüldüğü gibi, doğrular elde edilmiş, maksimum absorpsiyon hızı beklenildiği gibi en düşük sıcaklıkta (15°C) minimum absorpsiyon hızı ise en yüksek sıcaklık (45°C) değerlerinde elde edilmiştir.

Log R_{NO_x} ile logP^{*}_{NO_x} arasında yapılan lineer regresyon analizi sonuçları Çizelge 4.11.' de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi artan sıcaklık ile tepkime hız sabitinde bir miktar artış ve daha sonra düşüş gözlenmiştir. Tepkime, NO_x' e göre 1.19-1.24. ve KMnO₄' e göre 0.74.mertebeden olup toplam mertebe yaklaşık 2 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.48. NO_x' in çift karıştırılmalı akım reaktöründe, 0.15 M KMnO₄+%5 Ca(OH)₂ sistemleri ile değişen gaz-sıvı arayüzeylerinde absorpsiyonu.

Çizelgeden de görüldüğü gibi tepkime hız sabiti değerleri, azalan yüzey açıklığında birim zamandaki mol akışını (N) dengeleyecek şekilde artmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi NO_x ile bazik ortamda (Ca(OH)₂) KMnO₄ arasındaki tepkime NO_x' e göre 1.22-1.34., KMnO₄' e göre 0.74. ve toplam olarak 2. mertebededir.

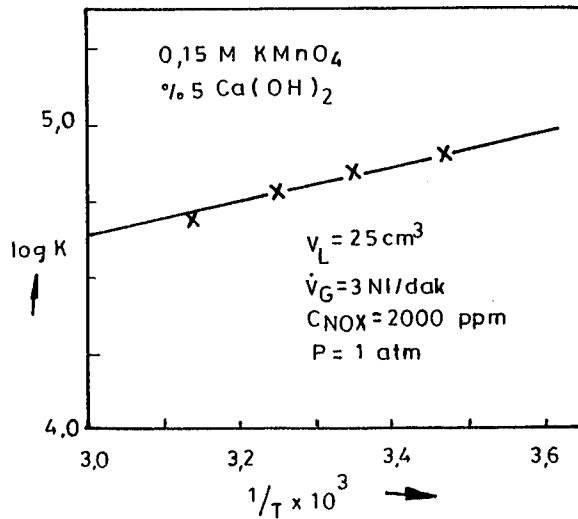
4.3.5.2. Yaklaşık ΔS^0 ve ΔH^0 ' in belirlenmesi

Bölüm 3.6.5.2.' de belirtildiği gibi, 1 atm basınç, 25 cm³ sıvı hacmi, 3 Nl/dak gaz akış hızı koşullarında 2000 ppm NO_x gaz derişimindeki model gaz 0.15M KMnO₄ taşıyıcı çözeltisindeki ağırlıkça % 5Ca(OH)₂ süspansiyonları ile 15, 25, 35, 45 °C sıcaklıklarda absorplanmıştır. Deney verileri Ek Açıklamalar G' de belirtildiği gibi değerlendirilerek 1/T' e karşı logK olarak Şekil 4.49.' da grafiğe geçirilmiş, elde edilen doğrunun eğiminden $\Delta H^0 = -10.705$ kj/mol ve y eksenini kesim noktasından $\Delta S^0 = 89$.j/mol K değerleri bulunmuştur.

Çizelge 4.12. NO_x ' in çift karıştırmalı akım reaktöründe, 0.15 M KMnO_4 + % 5 Ca(OH)_2 süspansiyonları ile absorpsiyonunda tepkime hızının arayüze açıklığına bağlılığı

A (cm^2) % açıklık Delik* sayısı	C_{NO_x} (ppm)	$P_{\text{NO}_x}^*$ (ppm)	N_{NO_x} (mol/s)	R_{NO_x} (mol/cm ² s)	m n	k (cm ³ /mol s)
61.38 100 -	365 831 1748 2570 4210	299 714 1479 2182 3569	$1.37 \cdot 10^{-7}$ $2.45 \cdot 10^{-7}$ $5.61 \cdot 10^{-7}$ $8.10 \cdot 10^{-7}$ $1.33 \cdot 10^{-6}$	$2.24 \cdot 10^{-9}$ $3.99 \cdot 10^{-9}$ $9.15 \cdot 10^{-9}$ $1.32 \cdot 10^{-8}$ $2.18 \cdot 10^{-8}$	1.22 0.74	$6.23 \cdot 10^8$
26 42 90	466 942 1820 2670 4300	374 782 1440 1940 2969	$7.27 \cdot 10^{-8}$ $1.38 \cdot 10^{-7}$ $1.28 \cdot 10^{-7}$ $6.47 \cdot 10^{-7}$ $1.22 \cdot 10^{-6}$	$2.80 \cdot 10^{-9}$ $5.29 \cdot 10^{-9}$ $1.28 \cdot 10^{-8}$ $2.49 \cdot 10^{-8}$ $4.68 \cdot 10^{-8}$	1.32 0.74	$1.30 \cdot 10^{10}$
13.5 22 48	390 874 1748 2600 4250	258 451 811 1100 1864	$5.45 \cdot 10^{-8}$ $1.90 \cdot 10^{-7}$ $4.30 \cdot 10^{-7}$ $7.29 \cdot 10^{-7}$ $1.10 \cdot 10^{-6}$	$4.04 \cdot 10^{-9}$ $1.41 \cdot 10^{-8}$ $3.19 \cdot 10^{-8}$ $5.40 \cdot 10^{-8}$ $8.12 \cdot 10^{-8}$	1.34 0.74	$2.62 \cdot 10^{11}$
8 13 27	394 855 1755 2630 4290	179 491 677 695 4131	$5.86 \cdot 10^{-8}$ $9.92 \cdot 10^{-8}$ $2.94 \cdot 10^{-7}$ $5.26 \cdot 10^{-7}$ $1.06 \cdot 10^{-6}$	$7.32 \cdot 10^{-9}$ $1.23 \cdot 10^{-8}$ $3.67 \cdot 10^{-8}$ $6.58 \cdot 10^{-8}$ $1.32 \cdot 10^{-7}$	- - -	-

* Delik çapı 0.6 cm



Şekil 4.49. NO_x - KMnO_4 - Ca(OH)_2 sisteminde denge sabitinin (K) sıcaklıkla değişimi.

5. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Çeşitli hareketli ve sabit kaynaklarda yakma işlemleri veya yakma dışı proseslerle oluşarak atmosfere salınan ve doğada kendisinin veya ikincil bileşiklerinin olumsuz etkiler yaptığı bilinen azot oksit gazlarının (NO_x) oluşumunun önlenmesi için birincil, sonradan giderilmesi için de katalitik olan veya olmayan kuru veya ıslak ikincil yöntemlerin uygulanabileceği düşünülmektedir. Ancak bu kontrol ve giderme yöntemleri arasındaki tercih, önerilecek sistemin çalışma koşulları ile uygulamadaki pratikliğine, gidermede kullanılan hammadde, katalizör ve katkı maddelerinin bulunabilme kolaylığı, niteliği ve maliyetine, giderme sonucu oluşan ürünlerin nitelik ve niceliğine, bu ürünlerin değerlendirilebilirliğine, prosesin yatırım ve işletme maliyeti ile mekanizmasına, verimliliğine ve diğer kirleticileri de birlikte giderme etkinliğine bağlıdır.

Bu çalışma kapsamında incelenen literatür

- a) yaş giderme yöntemlerinin, NO_x gazları için daha pratik, etkin ve ekonomik olabileceğini;
- b) suda fiziksel olarak ve çok az çözüldüğü bilinen ve NO_x giderme etkinliğinin kritik parametresi olan NO gazının gaz fazda oksitlenmesini sağlayan kimyasal maddelerin gidermede risk faktörü oluşturabileceğini;
- c) aynı amaçla NO'yu sıvı fazda oksitlemek üzere kullanılan bazı kimyasal maddelerin ise, özellikle yüksek derişimlerde, yeni bir sıvı atık problemi doğurmakla kalmayıp, ekonomik yönden de pek tercih edilemeyeceğini;
- d) bu amaçla sulu bulamaç sistemlerinin ümit verici olduğunu ve tezde belirtilen çok yönlü avantajlarına ek olarak SO_2 'nin giderilmesinde kanıtlanmış etkinliği nedeniyle de özellikle $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeren süspansiyonların NO_x için etkin ve SO_2 ile eşanlı giderme sağlayabileceğini;
- e) ancak literatürde, bulamaç sistemlerinin difüzyon direncini ve dolayısı ile giderme etkinliğini önemli ölçüde etkilediği bilinen süspansiyon viskozitelerinin tahmini hakkında geçerli olabilecek genel bir korelasyon veya teorinin mevcut olmadığını;
- f) gazların sıvı fazda absorpsiyonunda kütle aktarımının mekanistiğini gerçekçi koşullarda ortaya koyan geçerliliği kanıtlanmış genel bir modelin mevcut olmadığını ve bu durumda kinetik rejimlerin çoğunlukla deneysel yolla belirlenmesi gerektiğini;
- g) azot oksitlerinin su veya çözeltiler ile absorpsiyonu ve kinetiği hususunda çok sayıda çalışma yapılmış olmasına rağmen, bu gazların süspansiyonlarla absorpsiyonu konusundaki çalışmaların sayıca çok kısıtlı olduğunu;
- h) sulu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları ile NO_x etkileşimi, absorpsiyonu, tepkimesi ve kinetiğinin yeterince bilinmediğini;

1) bu çalışmada ele alınan ortam ve koşullarda kinetik hız sabitlerinin sıcaklıkla değişimini gösteren hiçbir veriye ve yoruma rastlanmadığını;

i) sulu absorpsiyon ortamlarında çözülmüş NO_2 , N_2O_4 ve N_2O_3 ile diğer bazı kimyasal girdilerin (KMnO_4 ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gibi) tepkimesinin, bu gazların aynı ortamda su ile olan hidroliz tepkimeleri ile birlikte ve paralel yürüdüğünü;

j) kirleticiyi içeren gaz karışımındaki taşıyıcı gazın su buharı ile doyurulduğu model gazlarda absorpsiyon hızlarının, kuru gaza kıyasla daha yüksek olduğunu; bu duruma gaz fazı tepkimelerinin neden olduğunu; absorpsiyona NO_2 yanında N_2O_4 , N_2O_3 gazları ile HNO_3 ve HNO_2 buharlarının da katkıda bulunduğunu ve muhtemelen bu nedenle bazik karakterli sıvı çözeltilerle daha yüksek absorpsiyon verimleri elde edilebileceğini;

k) süspansiyon derişimlerinin k_L değerlerini etkilemediğini; göstermiştir.

Başlıca NO ve NO_2 ' den oluştuğu varsayılan azot oksit gazlarının kimyasal tepkimeli kütle aktarımına dayanan ikincil yaş metodlarla giderilmesinin, laboratuvar ölçekli ve yarı kesikli iki ayrı tip model reaktörde (Drechsel kabı (kabarcıklı kolon) ve çift karıştırılmalı akım reaktörleri) incelendiği bu çalışmada, giderme ortamlarının bileşim ve derişimleri yanısıra uygulanan çalışma koşullarının da kütle aktarım hızlarına ve dolayısı ile giderme verimlerine etkileri araştırılmıştır. (Bkz. Ek Açıklamalar I).

Standart koşullarda (1 atm basınç ve 25 °C sıcaklık) yürütülen işlemlerde giderici ortam olarak su, sulu çözeltiler ve bulamaç sistemleri denenmiş, çalışma parametreleri olarak gaz ve sıvı fazın karıştırma hızları, sıvı hacmi, gaz akış hızı ve gazın giderme sistemine beslendiği derişimler geniş aralıklarda değiştirilerek absorpsiyon verimlerine etkileri tespit edilmiştir. Çalışmada ayrıca taşıyıcı gaz ve sıvının verime etkileri de araştırılmış, reaktör performansını belirlemek amacıyla gerçekleştirilen izleyici (tracer) deneyleri sonucunda ölü bölge (dead zone), temassız geçiş (by-pass) ve karışma süreleri bulunmuştur. Kinetik rejimin tesbitine yönelik olarak çalışmada ele alınan parametrelerin incelenen aralığında yayınlık (diffusion) katsayıları, çözünürlük değerleri ve Henry sabiti ile kinetik merteye ve hız sabitleri, hız sabitinin sıcaklığa bağımlılığı ve ilgili termodinamik değerler (ΔH° , ΔS°) yanında gaz ve sıvı tarafı kütle aktarım katsayıları da elde edilmiş, absorpsiyon sırasında N_2O_3 ve N_2O_4 ' ün oluşma koşulları ile giderme etkinliğindeki rolleri gözlenmiştir.

Bu çalışma ile a, b, c, i, j ve özellikle d paragrafında zikredilen hususların kanıtlandığı; g paragrafında belirtilen boşluğun doldurulduğu; k paragrafında belirtilen hususun doğru olmadığı; geri kalan hususların ise henüz yeterince aydınlatılamamış olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Alpar, S. R., Hakdiyen, M. İ. ve Bigat, T., 1976, Sınai kimya analiz metodları, cilt I, 5. Baskı, İstanbul, 528 s.
- Alpay, E., 1984, Kütle aktarımı, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 189 s.
- Andersen, H.C., Green, W.J. and Steele, D.R., 1961, Catalytic treatment of nitric acid plant tail gas, *Ind. Eng. Chem.*, 53, 3, 199 p.
- Andrew, S. P. S. and Hanson, D., 1961, The dynamics of nitrous gas absorption, *Chem., Eng. Sci.*, 14, 105-114.
- Ando, J., 1985 a, Recent developments in SO₂ and NO_x abatement technology for stationary sources in Japan, EPA-600/7-85-040.
- Ando, J., 1985 b, Review of the Japanese NO_x abatement technology for stationary sources, in: "NO_x Symposium" (Rentz, O., Iszle, F. and Weibel, M., Eds), paper A1, Internationale Betriebserfahrungen, Karlsruhe, BRD.
- Astarita, G., 1967, Mass transfer with chemical reaction. Elsevier, Amsterdam, 188 p.
- Bauerle, G.L., Wu, S. C. and Nobe, K., 1975, Catalytic reduction of nitric oxide ammonia on vanadium oxide and iron-chromium oxide, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 14, 268 p.
- Bauerle, G.L., Wu, S. C. and Nobe, K., 1978, Parametric and durability studies of NO reduction with NH₃ on V₂O₅ catalysts, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 17, 117 p.
- Baumann, W., Cherdron, W., Jordon, S., Lindner, W., Paur, H., Schikarski, W. and Wiens, H., 1985, Simultaneous desulphurization and denitrification by the electron beam method, *KfK-Nachr.*, FRG, 17, 191 p.
- Baumann, W., Jordan, S., Maetzing, H., Paur, H.-R., Schikarski, W., Wiens, H., 1987, Simultane Rauchgasreinigung durch Elektronenstrahl, Projekt Europäisches Forschungszentrum für Massnahmen zur Luftreinhaltung (PEF), Kernforschungszentrum Karlsruhe, BRD, 318 s.
- Baveja, K.K., 1979, Studies in gas-liquid reaction, Ph. D. thesis. I.I.T., Delhi, India.
- Baveja, K. K., Subra, R. D. and Sarkar, M. K., 1979, Kinetics of absorption of nitric oxide in hydrogen peroxide solutions, *Journal of Chem. Eng. of Japan*, Vol. 12, 322-325.
- Beckman 951 A NO_x ölçüm cihazı kullanım klavuzu, 1980, Beckman Instruments Inc., Fullerton, USA, 86 s.
- Bell, C. F. and Lott, K.A.K., 1966, Modern approach to inorganic chemistry, second edition, Butterworths, London, 331 p.
- Bennett, C. O., Cutlip, M. B. and Young, C. C., 1972, *Chem. Eng. Sci.*, Vol 27, 2255 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Bienstock, D., 1972, Control of NO_x emissions in coal firing, Industrial Coal Conference, Purdue University, USA.
- Binos IR, VIS ve UV ölçüm prensipli cihazların kullanım klavuzu, 1987, Leybold-Heraeus GmbH, Hanau, BRD.
- Bird, R.B., Steward, W.E. and Lightfoot, E.N., 1960, Transport phenomena, John Wiley and Sons, New York, 780 p.
- Blumhofer, R., 1984, Untersuchungen zur Absorption von Stickoxiden in wässrigen Lösungen von Natrium-Sulfit und Übergangsmetall-Komplexen, Dissertation, Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe, BRD, 202 s.
- Bosch, H. and Janssen F., 1988, Catalytic reduction of nitrogen oxide-A review on the fundamentals and technology, Catalysis Today, Vol 2, 372 p.
- Braker, W. and Mossman, A. L., 1980, Matheson gas data book, Matheson Gas Products., six edition, 711 Secaucu NJ 07094.
- Bramigk, D., 1986, Stickoxide im Griff ?, Pilotanlagen zur Stickoxidminderung im Kraftwerk Oberhavel bei der Bewag in Berlin, Luftreinhaltung-Umweltmagazin, Februar 1986, 24-28.
- Carberry J.J., 1959, Some remarks on chemical equilibrium and kinetics in the nitrogen oxides-water system, Chemical Engineering Science, 9, 189 p.
- Carberry, J.J., 1976, Chemical and catalytic reaction engineering, McGraw-Hill Book Comp., New York, USA, 642 p.
- Çevre' 87 Sempozyumu ve Çevre Teknolojisi Fuarında dağıtılan broşür, 5-9 Haziran 1987, İstanbul, 2 s.
- Chambers, F.S. and Sherwood, T.K., 1937, Absorption of Nitrogen Dioxide by Aqueous Solutions, Industrial and Engineering Chemistry, Vol 29, No 12, 1415-1422.
- Chang, S.G., 1986, ACS Symposium Series 319 (Fossil Fuels Utilization) Amer. Chem. Soc., Washington DC, 159-175.
- Charpentier, J. C., 1981, Advances in chemical engineering, Academic Press, New York, Vol. 2, 133 p.
- Chilton, T. H., 1960, The manufacture of nitric acid by the oxidation of ammonia, Chem. Eng. Prog. Monog. Series., Vol 56, 1-21.
- Christen, H.R., 1985, Grundlagen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, Berlin; München; Verlag, Sauerlander Aarau, Frankfurt am Main; Salzburg, 302 s.
- Contraves Rheomat 30 Kullanım klavuzu, 1979, Contraves Industrie Produkte GmbH, Stuttgart, BRD, 16 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Corriveau, C.E., 1971, The absorption of N_2O_3 into water, Master's thesis in Chem. Eng., Universty of California, Berkeley, USA.
- Cost, W., 1985, Need for a decision nitrogen removal. Primary and secondary nitrogen oxides (NO_x) reduction measures with regard to Japanese experiences, *Energie*, Vol. 37, 54 p.
- Cox, R.A. and Penkett, S. A., 1983, Formation of atmospheric acidity, in: "Acid Deposition" (Beilke S. and Elshout S., Eds.), D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, 56 p.
- Danckwerts, P.V., 1970, Gas-Liquid reaktions, Mc Graw-Hill Book Com., New York, 276 p.
- Danckwerts, P.V. and Alper, E., 1975, Design of gas absorbers: Part III. Laboratory "Point" model of a packed column absorber, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 53, 34-40.
- D'ans. Lax, 1967, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Ersterband Dritte Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg, 893 s.
- Davies, J. T., Kilner, A. A. and Ratcliff, G. A., 1964, The effect of diffusivities and surface films on rates of gas absorption, *Chem. Eng. Sci.*, 19, 583 P.
- Deiß, K.H., 1986, Einfluß des Elektrolyt gehaltes auf die Absorption der Stickoxid-Komponenten N_2O_4 und N_2O_3 in wäßrigen Lösungen, Dissertation, Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe, BRD, 175 s.
- Dekker, W. A., Snoeck, E., Kramers, H., 1959, *Chem. Eng. Sci.*, 11, 61 p.
- Doraiswamy, L.K. and Sharma, M. M., 1984, Heterogeneous Reactions, Analysis, Examples and Reactor Desing, John Wiley and Sons, New York, Vol 2, 374 p.
- Douglas, M. C., 1974, Air pollution, chemical and process technology encyclopedia, Mc Graw Hill, New York, 1261 p.
- Döğeroğlu, T., 1988, Azot oksitlerinin hava kalitesine etkileri uzaklaştırma ve değerlendirilebilme seçenekleri, Yüksek lisans tezi, Anadolu Ü. Fen Bil. Enst. Kimya Mühendisliği Anabilim dalı, 212 s.
- Ekinci, E., 1981, Akışkan yatakta Avgamasya asfaltinin yakılması, Doçentlik tezi, İstanbul Teknik Üniv., 41 s.
- England, C., Corcoran, W. H., 1975, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 14, 55 p.
- Erdik, E. ve Sarıkaya, Y., 1985, Temel üniversite kimyası, Hacettepe-Taş Kitapçılık Ltd. Şti., Ankara, cilt 2, 1003 s.
- Erkan, E., 1987, "Egzost kirletiyor", Çevre' 87 Sempozyumu ve Çevre Teknolojisi Fuarı, 5-9 Haziran, Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü ve Boğaziçi Üniversitesi tarafından hazırlanan ve dağıtılan broşür, AKM Spor ve Sergi Sarayı, İstanbul, 16 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Froment, G.F. and Bischoff, K.B., 1979, *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley and Sons, New York, 765 p.
- Gerrard, W., 1980, *Gas solubilities*, Pergamon Press, London, 342 p
- Gerstacker, K., Kramers, H., Blind, M.P.P., Snoeck, E, 1961, *Chem. Eng. Sci.*, 14, 124 p.
- Gerth, C., 1973, *Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie*, Bd.5, Rheometrie, Verlag Chemie, Weinheim, BRD, 755 s.
- Gestrich, W., 1989, Reversible absorption of nitric oxide in low volatile organic liquids containing cupric halides, *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 12, 33-37.
- Gilliland, E. R., 1934, *Ind. Eng. Chem.*, Nr. 6, 681-685.
- Gleason, R.J. and Helfritch, D.J., 1985, High-efficiency NO_x and SO_x removal by electron beam, *CEP*, October, 33-38.
- Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 1934, Springer-Verlag Chemie, 8. Auflage, Berlin, BRD.
- Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 1957, Gruppe 28, "Calcium", Teil A, Springer-Verlag Chemie, Berlin, BRD
- Grätzel, M., Henglein, A., Lilie, J., Beck, G., 1969, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 73, 646 p.
- Groggins, P. H., 1977, *Kimya endüstrisinde organik prosesler, organik sentezlerde unit prosesler*, (Çev. I. Çataltaş), Cilt 1, 627 s.
- Gülbaran, E., 1984, *Kimya mühendisliği ünit operasyonları, Akışkanlar mekaniği*, Cilt-1, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Ofset Atolyesi, İstanbul, 322 s.
- Haessler, G., 1987, *Special Anwenderreport Rauchgasreinigung*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 21-27.
- Hannes, K. und Eichholtz, A., 1987, *Special Anwenderreport Rauchgasreinigung*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 84-89.
- Harrison, B., Diwell, A. F. and Wyatt, M., 1985, Controlling nitrogen oxide emissions from industrial sources, *Platinum Metals Rev.*, 29, 50 p.
- Higbie, R., 1935, *Transaction American Institution of Chemical Engineering Journal*, 31, 365 p
- Hikita, H. and Asai, S., 1964, Gas absorption with (m, n)-th order irreversible chemical reaction, *Kayaku Kāgaku (Abridged edition) Vol. 2, 1*, 77 p.
- Hikita, H., Asai, S., Ishikawa, H. and Saito, Y., 1975, Kinetics of absorption of chlorine in aqueous acidic solutions of ferrous chloride, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 30, 607-616.
- Hisatsune, I. C., 1961, *J. Phys. Chem.*, 65, 2249-2253.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Hofmeister, K.-H. und Kohlhaas, R., 1965, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 69, 232-238.
- Holleman, A.F. und Wiberg, E., 1971, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, W. de Gruyter, Berlin, 91 s.
- Ishimoto, R., and Miyamae, S., 1985, NO_x abatement technologies in IHI, in: "NO_x Symposion", (Rentz, O., Iszle, F., and Weibel, M., Eds.), Internationale Betriebserfahrungen, paper N, Karlsruhe, FRG.
- Jubran, S., 1989, Değişik molekül ağırlıklı polimer çözeltilerinde gaz-sıvı kütle aktarımının araştırılması, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniv. Fen Bil. Enst. Kimya Müh. Ana bilim dalı, 74 s.
- Juvekar, V.A. and Sharma, M.M., Absorption of CO₂ in a suspension of lime, Chem. Eng. Sci., 28, 825-837.
- Kaban, Y., 1982, Kömür bazına dayalı gübre fabrikalarında çevre kirliliği ve doğa ilişkileri, Güneydoğu Avrupa Ülkeleri Mühendisleri Sürekli Konferansı, Sanayileşme sürecinde çevresel etkiler, Başbakanlık Çevre Müsteşarlığı ve Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği, 14-16 Nisan, 1982, 10 s.
- Kameoka, Y., Pigford, R.L., 1977, Ind. Eng. Chem. Fundam, 16, 163 p.
- Kara, S., 1984, Hava kirliliğini kontrol amacı ile azot oksitlerinin uzaklaştırılmasında kullanılacak tekniklerin incelenmesi ve karşılaştırılması, TÜBİTAK Proje Raporu I, ÇAĞ 89, Anadolu Üniv. Müh. Mim. Fak. Kimya Müh. Böl., Eskişehir, 28 s.
- Kara, S., Kaytakoğlu, S. ve Döğeroğlu, T., 1987, Azot oksitlerinin oluşturulması, ölçümü ve diğeriilmesi, Uluslararası Çevre '87 Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 5-9 Haziran 1987, İstanbul, 307 s.
- Kaytakoğlu, S., Schmitt, R.L., Weisweiler, W., 1989, Stickoxid Sorption an Calciumoxid, Wissenschaftliche Abschluss Berichte 24. Internationales Seminar an der Universitaet Karlsruhe, BRD.
- Keskin, H., 1967, Temel kimya dersleri, 2. baskı, Şirketi Mürettebiye Basımevi İstanbul, 763 s.
- Kirk-Othmer, 1978, Encyclopedia of chemical technology, Vol 1, John Wiley and Sons, New York, 624 ; 767 p.
- Knoblauch, K., Richter, E. and Juntgen, H., 1985, Simultaneous removal of sulphur dioxide and nitrogen oxides (NO_x) from flue-gases by adsorption and catalysis on activated coke, Chem. Ing. Tech., 57, 239 p.
- Komiyama, H., Inoue, H., 1980, Chem. Eng. Sci., 35, 154 p.
- Lee, Y. N., Schwartz, S. E., 1981, J. Phys. Chem., 85, 840 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Lefers, J.B., Boks, F.C., Van den Bleek, C.M., Van den Berg, P.S., 1980, The oxidation and absorption of nitrogen oxides in nitric acid in relation to the tail gas problem of nitric acid plants, *Chem. Eng. Sci.*, 35, 19, 145 p.
- Lemonick, M. D., 1987, The heat is on, *Time Dergisi*, No. 42, October, 46 p.
- Levenspiel, O., 1972, *Chemical reaction engineering*, John Wiley and Sons Inc, 2nd.Ed., 578 p.
- Levenspiel, O. and Godfrey, J. H., 1974, A gradientless contactor for experimental study of interphase mass transfer with/without reaction, *Chemical Engineering Science*, 29, 1723 p.
- Levenspiel, O. and Turner, J.C.R., 1970, The interpretation of residence-time experiments, *Chem. Eng. Sci.*, 25, 1605 p.
- Linek, V., Mayrhoferova, J., Mosnerova, J., 1970, *Chemical Engineering Science*, 25, 1033 p.
- Markovits, G.Y., Schwartz, S.E. und Newman, L., 1981, *Inorg. Chem.*, Vol. 20, Nr.2, 445 s.
- McCabe, W. L. and Smith, J. C., 1976, *Unit operations of chemical engineering*, McGraw Hill Comp., Tokyo, 1028 p.
- McManamey, W. J., Davies, J. T., Woolen, J. M., and Coe, J. R., 1973, The influence of molecular diffusion on mass transfer between turbulent liquids, *Chem, Eng. Sci.*, 28, 1061 p.
- Merlet, H., Gilardone, M., 1984, Das Saarberg-Hölter-Lurgi-Rauchgasentschwefelung Verfahren, *VDI-Berichte*, Nr. 495, 89-92.
- Metrohm iletkenlik ölçücü E 527 kullanım klavuzu, 1978, Metrohm AG, CH - 9100 Herisau, Schweiz, 8 s.
- Metzner, A. B., Otto, R. E., 1957, *AICHE Journal*, 3, 3 s.
- Minitab, 1982, *Statistics Dept.*, Penn. State Univ., USA.
- Moore, W. J. and Moore, A. E., 1976, *Environmental chemistry*, Academic Press, New York, 500p.
- Myerson, A.S. and Sandy, C.W., 1981, Nitric oxide gas absorption in limestone, packed column, *Chem. Eng. Res. Dev.*, 27, 516 p.
- Nato, 1973, Air Pollution, air quality criteria for nitrogen oxides, Committee on the Challenges of Modern Society (CCMS), No. 15, NATO 1110, Brüksel, Belçika, 213 p.
- Nato, 1973, Air pollution, control techniques for nitrogen oxide emissions from stationary sources, Committee on the Challenges of Modern Society (CCMS), No. 20, NATO 1110, Brüksel, Belçika, 132 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Necker, P., 1985, Survey on measurements to reduce NO_x in Europa, in: NO_x Symposium, (Rentz, O., Iszle, F. and Weibel, M., Eds) Internationale Betriebserfahrungen, paper D, Karlsruhe, FRD.
- Niiyama, H. and Smith, J.M., 1976, Adsorption of NO in aqueous slurries of activated carbon, AIChE J., 22, 961 p.
- Nonhebel, G., 1972, Gas purification proc. for air pollution control, Newnes - Butterworths, London.
- Oğuz, H., 1986, Untersuchungen zum Gas/Flüssig-toffaustausch in gerührten suspensionen, Dissertation, Universität Oldenburg, BRD, 113 s.
- Onda, K., Sada, E., Kobayashi, T., Kito, S., Ito, K., 1970 a, J. Chem. Eng. Jap., 3, 18-24.
- Onda, K., Sada, E., Kobayashi, T., Kito, S., Ito, K., 1970 b, J. Chem. Eng. Jap., 3, 137 p.
- Orion seçimli nitrat iyonu elektrodu kullanım klavuzu, 1986, Orion research incorporated laboratory products group, Boston, USA, 5 p.
- Öser, P., 1982, Emission control systems for gasoline engines with emphasis on catalyst concepts, Volkswagenwerk A. G., Wolfsburg, FRG, 1-14.
- Parkinson, G., 1981, NO_x controls-many new systems undergo trials, Chem. Eng., Vol 9, 39 p.
- Perkins, H.C., 1974, Air Pollution, Mc Graw Hill, New York, 407 p.
- Perry, R. H. and Chilton, C. H., 1973, Chemical Engineers Handbook, Mc Graw Hill, Kogakusha, Tokyo, Japan.
- Ramachandran, P.A., and Sharma, M.M., 1969, Absorption with fast reaction in a slurry containing sparingly soluble fine particles, Chem. Eng. Sci., Vol 24, 1681-1686.
- Ratcliff, G.A. and Holdcroft, J. G., 1963, Trans. Instn. Chem. Engrs., 41, 315-319.
- Rawdon, A. H. and Sadowski, R. S., 1972, An experimental correlation of oxides of nitrogen emissions from power boilers based on field data, No. 72, WA/PWR, 5, ASME, Annual Winter Meeting, New York, 400 p.
- Reh, L., 1986, Fine particles gas/solid reactions in environmental engineering, Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem., 39, 182 p.
- Reh, L., 1987/1988, Minimierung gasförmigen Emissionen durch Gas/Feststoffreaktionen, Unterlagen zur Vorlesung von Prof. Dr. L. Reh am Engler-Bunte-Institut, Karlsruhe, BRD.
- Remmers, K., 1984, Erfahrungen mit Entschwefelungsverfahren und Probleme der NO_x Abscheidung, VDI Berichte, Nr 495, 101-106.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Richter, E. and Knoblauch, K., 1985, Bergbau-Forschung process for Flue-gas desulphurization and nitrogen oxides (NO_x) removal, Tech. Mitt, 78, 13 p.
- Richter, E., 1984, Der technische Stand der Rauchgasentschwefelung in der Bundesrepublik Deutschland, Luftreinhaltung, Umwelt, 3, 191-205.
- Sada, E., Kumazawa, H., Hayakawa, N., Kudo, I. and Kondo, T., 1977 a, Absorption of NO in aqueous solutions of KMnO_4 , Chem. Eng. Sci., Vol. 32, 1171-1175.
- Sada, E., Kumazawa, H. and Butt, M.A., 1977 b, Single gas absorption with reaction in a slurry containing fine particles, Chem. Eng. Sci., Vol 32, 1165-1170.
- Sada, E., Kumazawa, H. and Butt, M. A., 1977 c, Simultaneous absorption with reaction in a slurry containing fine particles, Chem. Eng. Sci., Vol. 32, 1499-1503.
- Sada, E., Kumazawa, H. and Butt, M. A. and Sumi, T., 1977 d, Removal of dilute sulfur dioxide by aqueous slurries of magnesium hydroxide particles, Chem Eng. Sci., 972-974.
- Sada, E., Kumazawa, H., Kudo, I. and Kondo, T., 1978 a, Absorption of NO in aque. mixed solutions of NaClO_2 and NaOH , Chem. Eng. Sci., Vol. 33, 315-318.
- Sada, E., Kumazawa, H., Tsuboi, N., Kudo, I. and Kondo, T., 1978 b, Absorption of nitric oxide in aqueous ferrous sulfate solution, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, 3, 321-324.
- Sada, E., Kumazawa, H., Yamanaka, Y., Kudo, I. and Kondo, T., 1978 c, J. Chem. Eng. Japan, 11, 4, 296.
- Sada, E., Kumazawa, H., Kudo, I. and Kondo, T., 1979 a, Absorption of lean NO_x in aqueous solutions of NaClO_2 and NaOH , Ind. Eng. Chem. Process Des Dev, Vol. 18, 275-278.
- Sada, E., Kumazawa, H., Kudo, I. and Kondo, T., 1979 b, Absorption of lean NO in aqueous slurries of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with NaClO_2 or $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with NaClO_2 , Chem. Eng. Sci., Vol. 34, 719-724.
- Sada, E., Kumazawa, H. and Butt, M. A., 1979 c, Single and simultaneous absorptions of lean SO_2 and NO_2 into aqueous slurries of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ or $\text{Mg}(\text{OH})_2$ particles, J. Chem. Eng. Japan, Vol. 12, No. 2, 111-117
- Sada, E., Kumazawa, H., Kudo, I. and Kondo, T., 1980, Individual and simultaneous absorption of dilute NO and SO_2 in aqueous slurries of MgSO_3 with $\text{Fe}(\text{II})$ -EDTA, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19, 3, 377-382.
- Sada, E., Kumazawa, H., Kudo, I. and Kondo, T., 1981, Absorption of NO in aqueous solutions of $\text{Fe}(\text{III})$ -EDTA chelate and aque. slurries of MgSO_3 with $\text{Fe}(\text{III})$ -EDTA chelate, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 20, 46-49.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Sada, E., Kumazawa, H., Sawada, Y. and Kondo, T., 1982, Simultaneous absorption of dilute NO and SO₂ into aqueous slurries of Mg(OH)₂ with added Fe(II)-EDTA chelate, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 21, 4, 771-774.
- Sada, E., Kumazawa, H., Lee, C.H., 1983, *Chem. Eng. Sci.*, 38, 2047 p.
- Sajonz, D., 1987, Rauchgas Gemische in Kraftwerken *Umweltmagazin-Februar*, 16-20.
- Schmitt, R.L., 1990, Simultane trockene Schwefeldioxidisorption und katalytische Stickoxide-Reduktion in einem Wirbelschicht-Reaktor, Dissertation, Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe, BRD, 178 s.
- Schrod, M., Semel, J. and Steiner, R., 1985, Processes for lowering NO_x emissions in flue-gas, *Chem. Ing. Tech.*, 57, 717-727.
- Schuster, H., 1984, Minderung der NO_x-Emissionen aus Kraftwerksfeuerungen, *VDI -Berichte*, Nr. 495, 143-157.
- Seshadri, D. N., Viswaneth, D.S., Kuloor, N.R., 1970, *AIChE Journal*, 16, 420 p.
- Shaw, J.T. and Thomas, A.C., 1968, Oxides of nitrogen in relation to the combustion of coal, *Kömür bilimi konferansına sunulan yayın*, 10-14 Haziran, Prag, Çekoslovakya.
- Sherwood, T.K. and Pigford R. L., 1952, Absorption and extraction, *Mc Graw-Hill Book Comp.*, New York, 374 p.
- Sherwood, T.K., Pigford, R. L., Wilke, C. R., 1975, *Mass transfer (Chemical engineering series)*, *Mc Graw-Hill Book Comp.*, New York, USA.
- Short, H., 1984, Sea burial of radwaste still drawnd in debate, *Chemical Engineering*, 91, 5, 14.
- Siemens N₂O Gasanalysegerät Ultramat 5E kullanım klavuzu, 1988, *Siemens AG., Karlsruhe, BRD.*
- Sridharan, K. and Sharma, M.M., 1976, *Chem. Eng. Sci.*, 31, 767 p.
- Takeuchi, H., Ando, M., Kizawa, N., 1977, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 16, 303 p.
- Takeuchi, H. and Yamanaka, Y., 1978, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 17, 389 p.
- Tamir, A., and Merchuk J. C., 1978, Effect of diffusivity on gasside mass transfer coefficient, *Chem. Eng. Sci.*, 33, 1371-1374.
- Teramoto, M., Ikeda, M. and Teranishi, H., 1976 a, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 2, 86, *Int. Chem. Eng. (1977)*, 17, 265 p.
- Teramoto, M., Ikeda, M. and Teranishi, H., 1976 b, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 2, 637 p.
- Teramoto, M., Ikeda, M. and Teranishi, H., 1977, Absorption of dilute NO in mixed aqueous solutions of KMnO₄ and NaOH, *International Chemical Engineering*, Vol. 17, 265-270.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Terem, H. N., 1973, Anorganik sınıai kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 3. baskı, Şirketi Mürettibiye Basımevi, İstanbul, 551 s.
- Turner, O. W., Andrews, R. L. and Siegmund., 1971, Influence of combustion modification and fuel nitrogen content on nitrogen oxide emissions from fuel - oil combustion, Winter American Inst. of Chem. Eng. Meeting, San Fransisco, USA.
- Uchida, S., Koide, K. and Shindo, M., 1975, Gas absorption with fast reaction into a slurry containing fine particles, Chem. Eng. Sci., Vol 30, 644-646.
- Uchida, S. and Wen, C. Y., 1977, Rate of gas absorption into a slurry accompanied by instantaneous reaction, Chem. Eng. Sci., Vol 32, 1277-1281.
- Uchida, S., Koide, K. and Wen C. Y., 1977, Gas absorption with fast reaction into a slurry : case of fast gas absorption rate compared with solid dissolution rate, Chem. Eng. Sci., Vol 32, 447-448.
- Ünal, P., 1985, Azot monoksit giderici dolgulu bir absorpsiyon kolonunun tasarımı, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniv., Fen Bil. Enst. Kimya Mühendisliği Ana bilim dalı, 91 s.
- Varol, A., 1986, Zararlı duman gazlarının çevreye yayılışı, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, Cilt 9, Sayı 4, 15-19, 44 s.
- Wark, K. and Warner, C.F., 1976, Air Pollution its origin and control, Harper Row Pub., 519 p.
- Weast, R.C., 1974-1975, Handbook of chemistry and physics, 55 th Edition, CRC Press, Ohio, USA.
- Weber, E., 1987, Special Anwenderreport Rauchgasreinigung, VDI-Verlag, Düsseldorf, 12-17.
- Weisweiler, W.; Deiβ, K. H., 1980, Chem. Ing. Tech., 52, 670-671.
- Weisweiler, W. und Blumhofer, R., 1983, Absorptionsgeschwindigkeit von Stickstoffdioxid in Wasser, gemessen mit einer Labor-doppelrührzelle, Chemie Ingenieur Technik, 55, 400-401.
- Weisweiler, W. and Blumhofer, R., 1984, Absorption of NO_x in aqueous solutions of Na₂SO₃/NaHSO₃ and simultaneous absorption of NO_x and SO₂ in NaOH (By means of a double-stirred cell), 7, 241-247.
- Weisweiler, W., Blumhofer, R. and Westermann, T., 1986, Absorption of nitrogen monoxide in aqueous solutions containing sulfite and transition-metal chelates such as Fe(II)-EDTA, Fe(II)-NTA, Co(II)-Trien and Co(II)-Tetren, Chem. Eng. Process, 20, 155-166.
- Weisweiler, W. und Hochstein, B., 1989, Umweltvertraegliche Katalysatoren zur Entstickung Staub-Reinh. der Luft 49, 4, 37-42.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Wendel, M.M. and Pigford, R.L., 1958, Kinetics of nitrogen tetra oxide absorption in water, AIChE, Journal, Vol. 4, No. 3, 249-256.
- Westermann, T., 1988, Untersuchungen zur technischen Relevanz der Entfernung von Stickstoffmonoxid aus Abgasen durch Absorption in wässrigen Lösungen von Metallchelate komplexen, Dissertation, Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe, BRD, 194 s.
- Wilke, C. R., Chang, P., 1955, AIChE Journal, 1, Nr. 2, 264-270.
- Willard, H. H., Merritt, L. L. and Dean, J. A., 1967, Instrumental methods of analysis, Von Nostrand, Londra, fourth Edition, 784 p.
- Wittig, S., 1987, Special Anwenderreport Rauchgasreinigung, VDI-Verlag, Düsseldorf, 80-84.
- Whitman, W. G., 1923, Chem. Met. Engineering, 29, 147.p.
- World Health Organization (WHO), 1977, Environmental health criteria 4, oxides of nitrogen, Geneva, 79 p.
- Yadav, G.D. and Sharma, M.M., 1979, Effect of diffusivity on true gas-side mass transfer coefficient in a model stirred contactor with a plane liquid interface, Chem. Eng. Sci., Vol. 34, 1423-1424.

EK AÇIKLAMALAR - A

Az çözünen ince parçacıkların süspansiyonunda gaz absorpsiyonuna sayısal bir örnek:

Veriler:

$$\text{Katının çözünürlüğü } [B_s]=2.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

Belirtilmiş şartlar için gazın arayüzey derişimi

$$[A^*]=6.38 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$$

$$D_A=2.16 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_B=1.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$k_L=4 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$$

$$k_{SL}=1 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}$$

$$\rho_p=2.24 \text{ g/cm}^3$$

$$z=1$$

$$d_p=10^{-4} \text{ cm; ortalama parçacık çapı}$$

- Katı parça içermeyen doymuş çözeltideki
- $[B]=0.1 \text{ g katı/cm}^3$ (berrak sıvı) durumundaki absorpsiyon hızını bulunuz.

Çözüm:

i) Sıvı filminin kalınlığı

$$\delta = \frac{D_A}{k_L} = \frac{2.16 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 10^{-2}} = 5.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \quad (\text{Ek-A.1})$$

ii) Katı parça içermeyen doymuş çözeltide absorpsiyon

$$R_A = k_L [A^*] \left(1 + \frac{[B_s]}{z[A^*]} \right) = (4 \cdot 10^{-3}) (6.38 \cdot 10^{-8}) \left[1 + \frac{2.3 \cdot 10^{-6}}{6.38 \cdot 10^{-8}} \right] = 9.22 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s} \quad (\text{Ek-A.2})$$

iii) Katı süspansiyonundaki absorpsiyon hızı

$$a_p = \frac{6w}{\rho_p d_p} = \frac{6 \cdot 0.05}{2.24 \cdot 10^{-4}} \quad (\text{Ek-A.3})$$

$$a_p = 1.34 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{cm}^3 \text{ (berrak sıvı)} \quad (\text{Ek-A.4})$$

$$\frac{k_{SL} a_p D_A^2}{4 k_L^2 D_B} = \frac{(10^{-2})(1.34 \cdot 10^3)(2.16 \cdot 10^{-5})^2}{(4)(4 \cdot 10^{-3})^2(1.6 \cdot 10^{-5})} = 6.1 \gg 1 \quad (\text{Ek-A.5})$$

Bu değer 1 den daha büyük olduğundan, filmde aynı anda katı çözünümüyle hissedilir bir katkının olacağı açıktır (Doraiswamy and Sharma, 1984). Şimdi,

$$\delta \sqrt{\frac{k_{SL} a_p}{D_B}} = 5.4 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{10^{-2} \cdot 1.34 \cdot 10^3}{1.6 \cdot 10^{-5}}} = 4.942 < 5 \quad (\text{Ek-A.6})$$

Eşitlik 2.134.' de verilen koşul bu nedenle memnun edici olmamasına rağmen Eşitlik 2.135.' de verilen koşul $[B_s]=2.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ değerinin $[A^*]=6.38 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$ değerinden çok büyük olması nedeniyle memnun edicidir. Eğer $\delta \gg \lambda$ ise Eşitlik 2.132. aşağıdaki hale indirgenebilir (Doraiswamy and Sharma, 1984).

$$R_A = \frac{[B_s]}{z} \sqrt{k_{SL} a_p D_B} + k_{SL} a_p [B_s] \frac{\lambda}{z} \quad (\text{Ek-A.7})$$

Eşitlik 2.131. ve Ek-A.7 ' in çözümüyle λ aşağıda görüldüğü gibi elde edilebilir.

$$\lambda = \frac{-[B_s] \sqrt{k_{SL} a_p \frac{D_B}{z}} + \sqrt{k_{SL} a_p \frac{[B_s]}{z} \left(\frac{D_B [B_s]}{z} + 2 D_A [A^*] \right)}}{k_{SL} a_p \frac{[B_s]}{z}} \quad (\text{Ek-A.8})$$

Bağıl absorpsiyon hızı ise aşağıdaki gibidir.

$$R_A = \sqrt{k_{SL} a_p \frac{[B_s]}{z} \left(\frac{D_B [B_s]}{z} + (2) D_A [A^*] \right)} \quad (\text{Ek-A.9})$$

$$R_A = \sqrt{10^{-2} \cdot 1.34 \cdot 10^3 \frac{[2.3 \cdot 10^{-5}]}{1} \left(\frac{1.6 \cdot 10^{-5} [2.3 \cdot 10^{-5}]}{1} + (2) 2.16 \cdot 10^{-5} [6.38 \cdot 10^{-8}] \right)} \quad (\text{Ek-A.10})$$

Uygun değerlerin yerine yerleştirilmesiyle λ ve absorpsiyon hızı R_A aşağıdaki gibi bulunabilir.

$$\lambda = 4.08 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \ll \delta (5.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm})$$

$$R_A = 3.38 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$$

Böylece ince parçacıklar içeren süspansiyondaki bağıl absorpsiyon hızı, katı parçacıkların olmadığı doygun çözeltildeki absorpsiyon hızına nazaran 3.7 kez daha büyüktür.

iv) Uchida düzenlemesi

Burada λ değeri Eşitlik 2.142.' den elde edilebilir. $\lambda \ll \delta$ için Eşitlik 2.142. aşağıda görüldüğü gibi basitleştirilebilir (Doraiswamy and Sharma, 1984; Uchida et al., 1975; Uchida and Wen, 1977; Uchida et al., 1977).

$$\frac{\phi_D D_B [B_s]}{z} \left[\coth(\phi_D \lambda) - \frac{1}{\sinh(\phi_D \lambda)} \right] + \phi_D \frac{[B_s] D_B}{z} = \frac{D_A [A^*] \phi_D}{\sinh(\phi_D \lambda)} \quad (\text{Ek-A.11})$$

Eşitlik Ek-A.11.' de basitleştirilirse

$$\exp(\phi_D \lambda) = 1 + \frac{z D_A [A^*]}{D_B [B_s]} \quad (\text{Ek-A.12})$$

$$\exp(\phi_D \lambda) = 1 + \frac{(1) 2.16 \cdot 10^{-5} [6.38 \cdot 10^{-8}]}{1.6 \cdot 10^{-5} [2.3 \cdot 10^{-5}]} \quad (\text{Ek-A.13})$$

$$\phi_D \lambda = 3.738 \cdot 10^{-3} \quad (\text{Ek-A.14})$$

elde edilir. Şimdi ϕ_D değeri aşağıdaki gibi bulunabilir.

$$\phi_D = \sqrt{\frac{k_{SL} a_p}{D_B}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-2} \cdot 1.34 \cdot 10^3}{1.6 \cdot 10^{-5}}} = 915.15 \quad (\text{Ek-A.15})$$

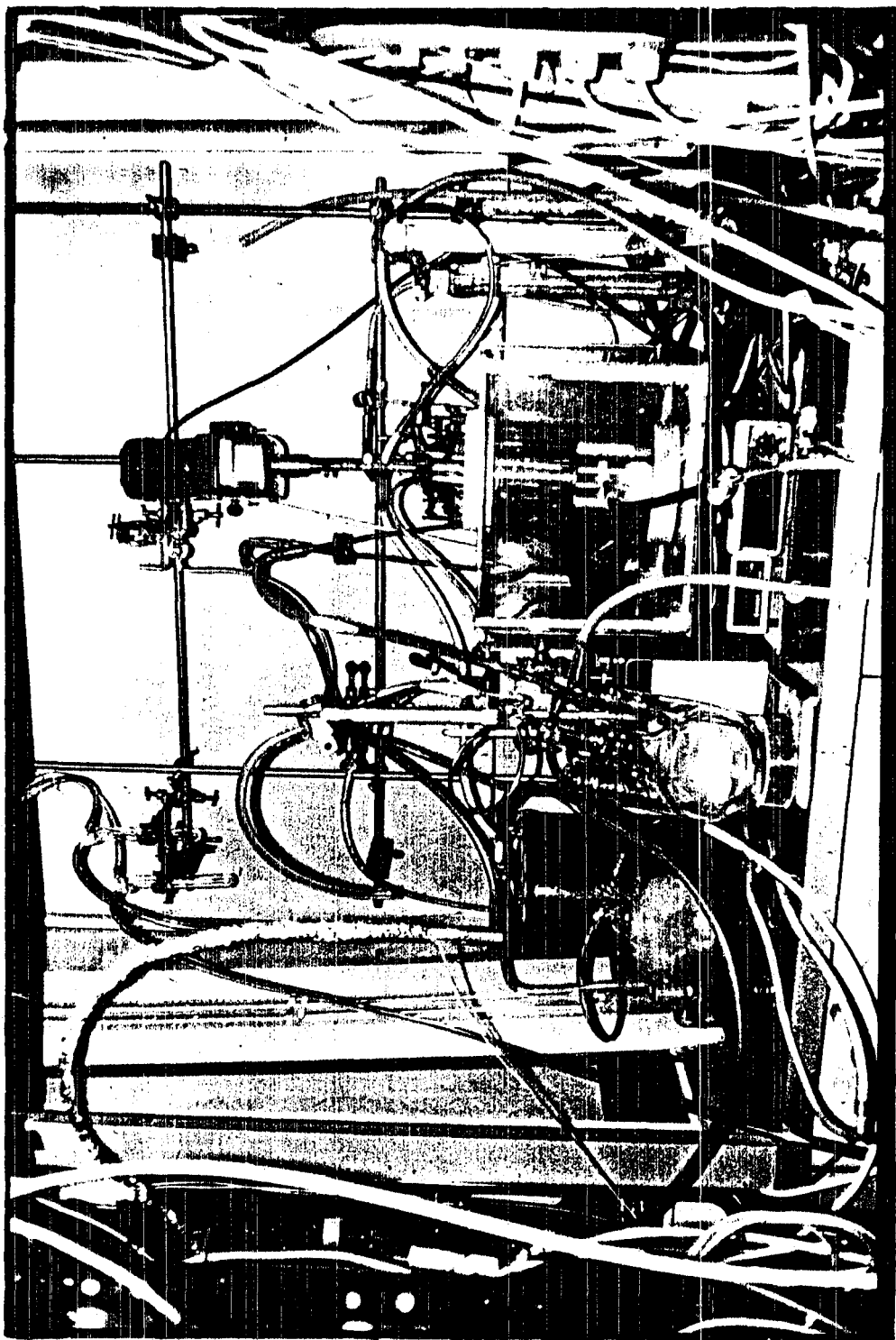
Eşitlik Ek-A.14.' in çözümünden $\lambda = 4.08 \cdot 10^{-6}$ cm olarak elde edilir. Uygun değerlerin Eşitlik 2.139.' de yerine konulmasıyla bağıl absorpsiyon hızı aşağıdaki gibi bulunur.

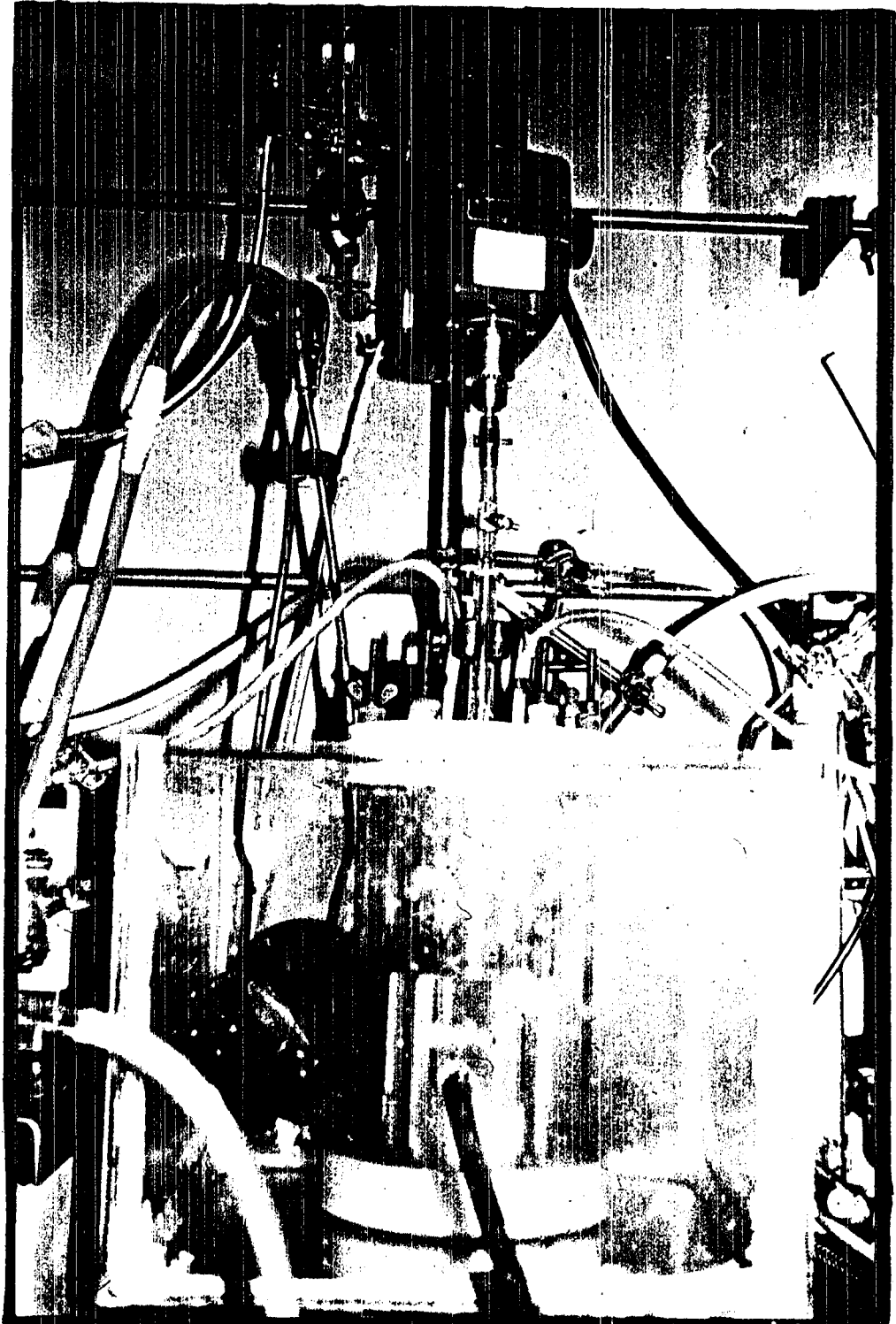
$$R_A = 3.38 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$$

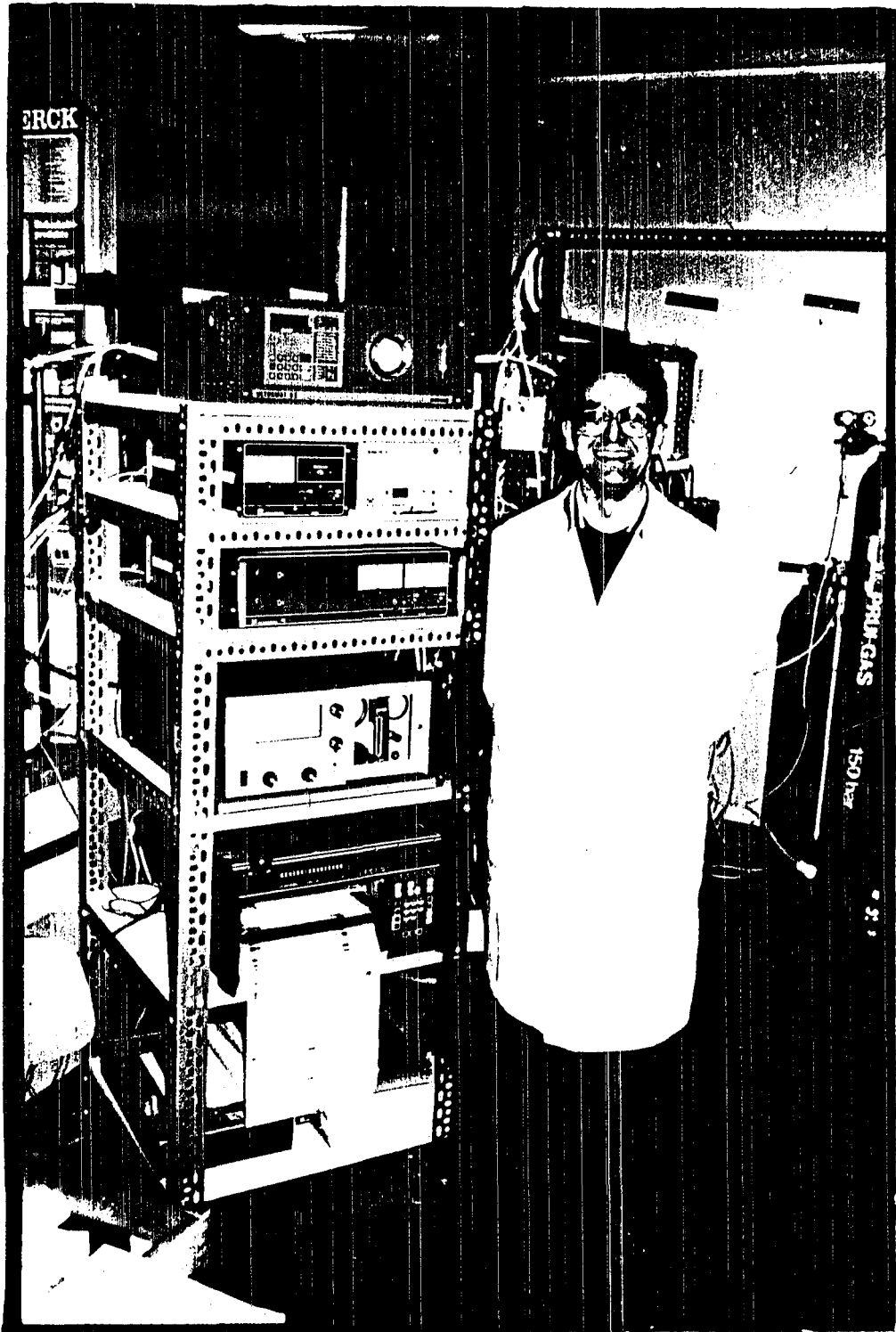
Bağıl absorpsiyon hızındaki bu artışın, katı parçacıkların çözünüm hızındaki artıştan dolayı olduğu açıktır.

EK AÇIKLAMALAR - B

Deney düzeneği, reaktör ve ölçüm sistemi

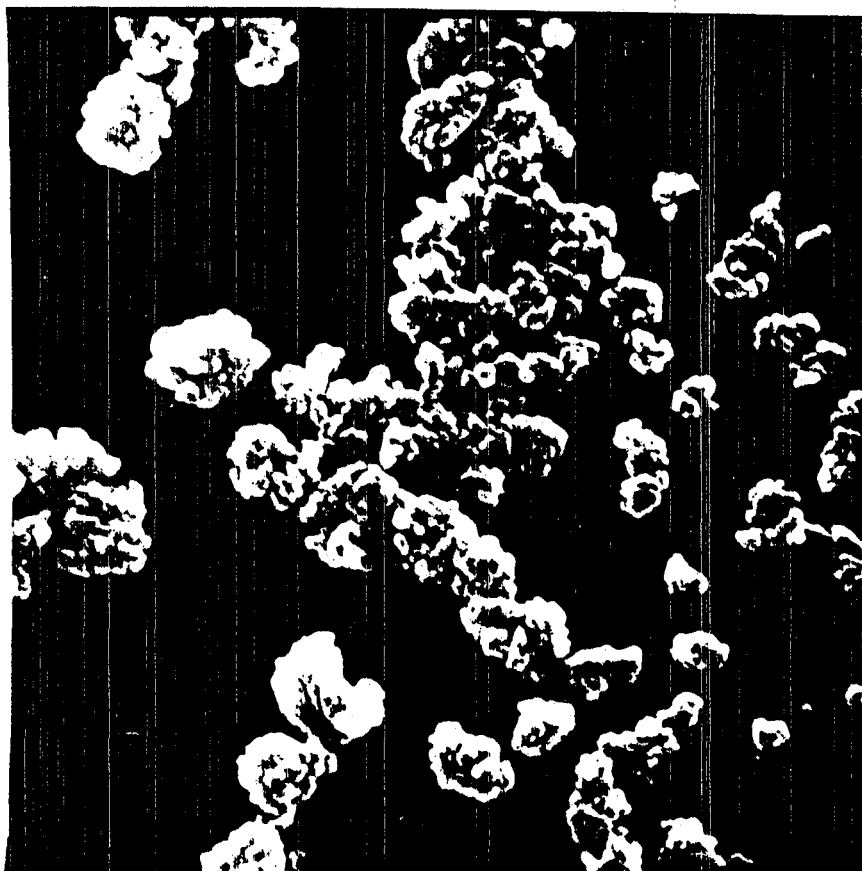
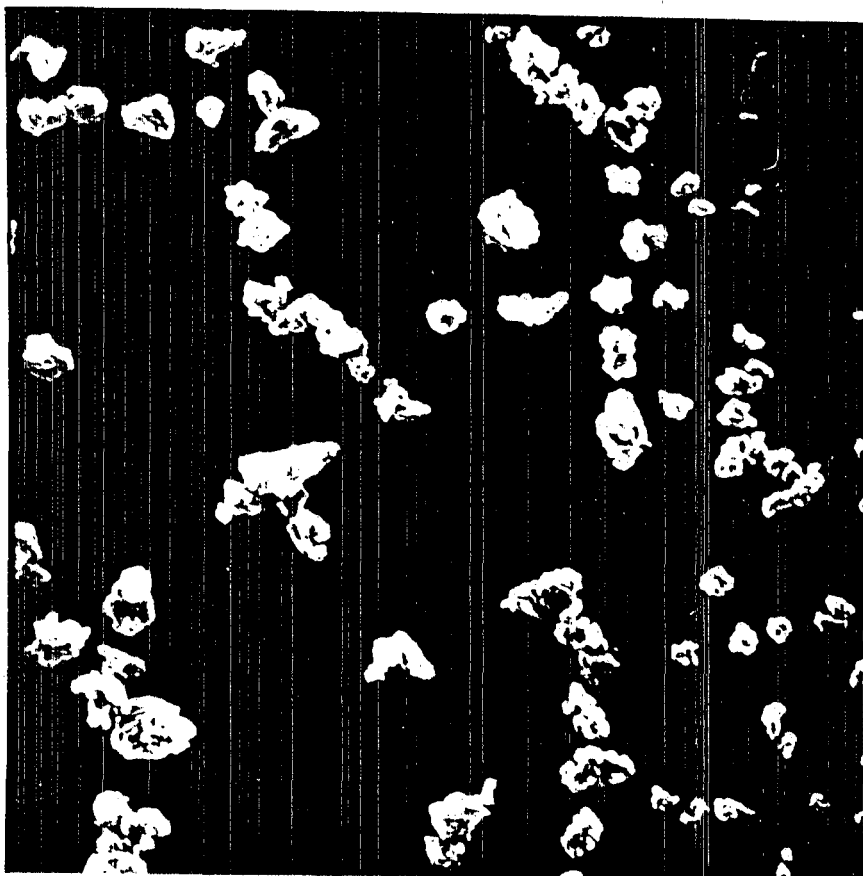


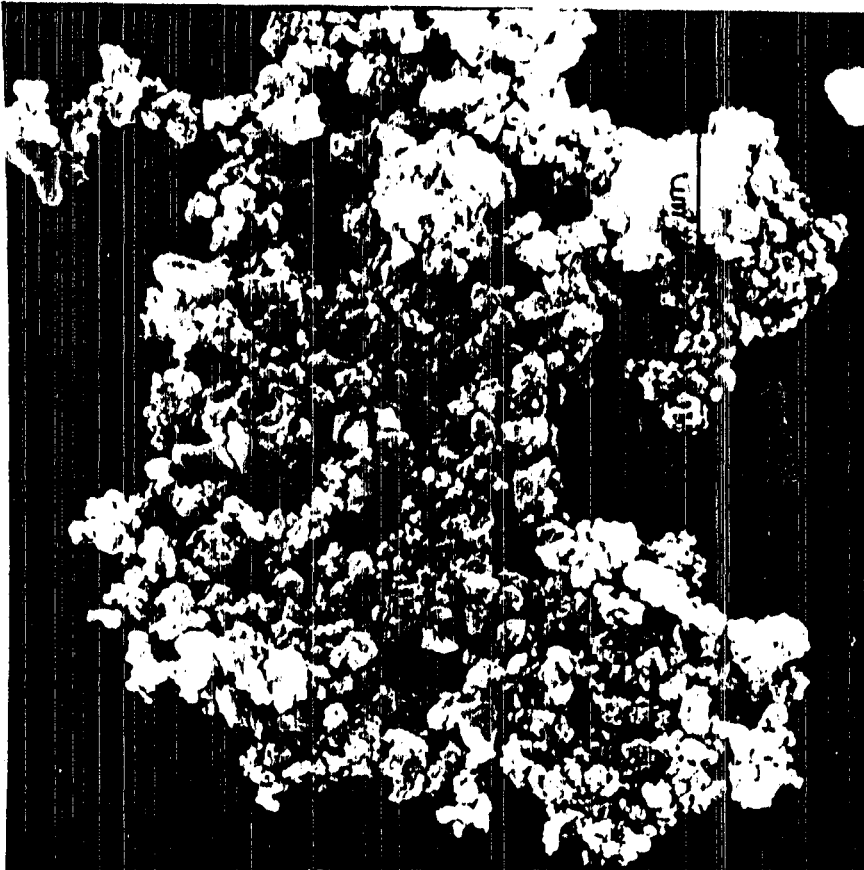


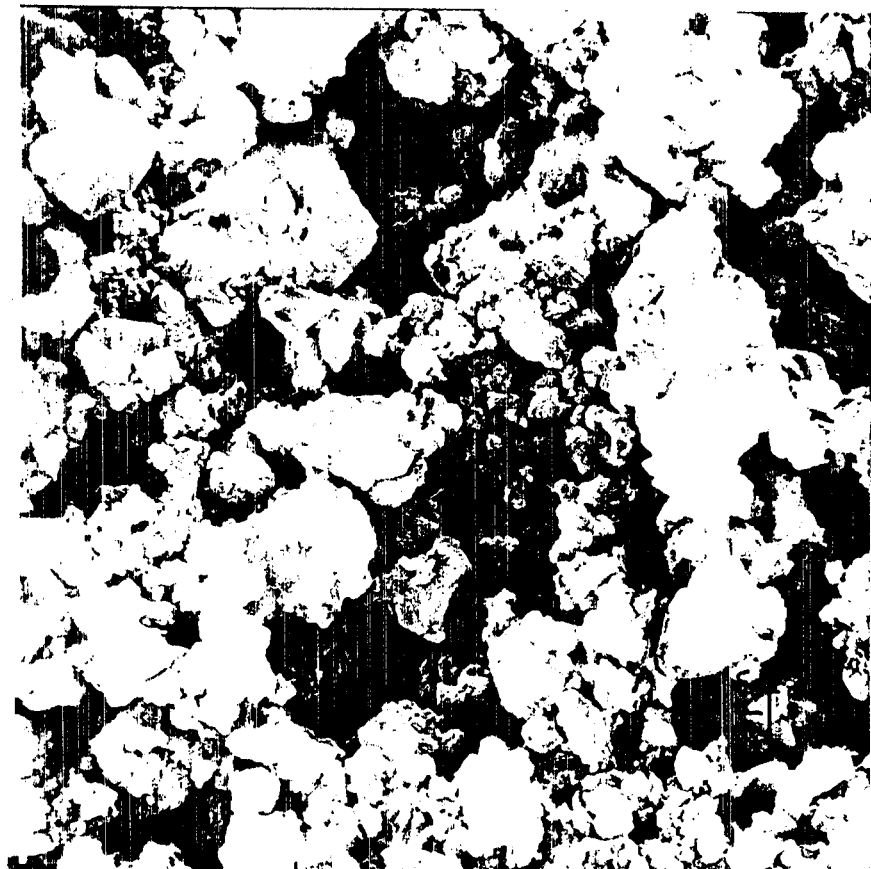
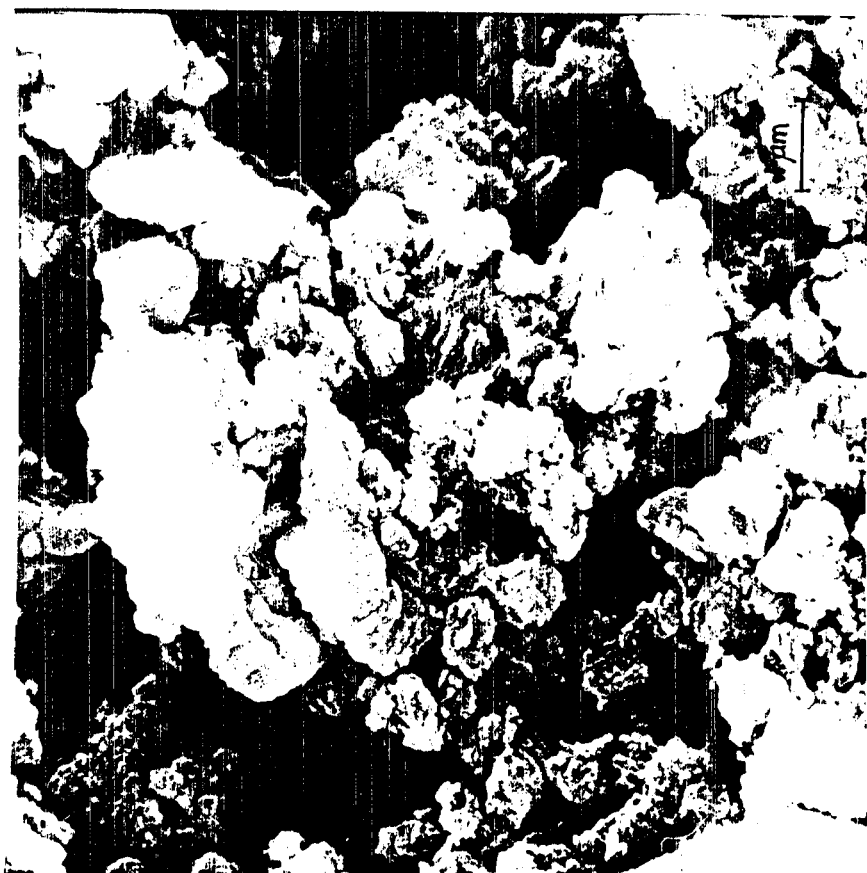


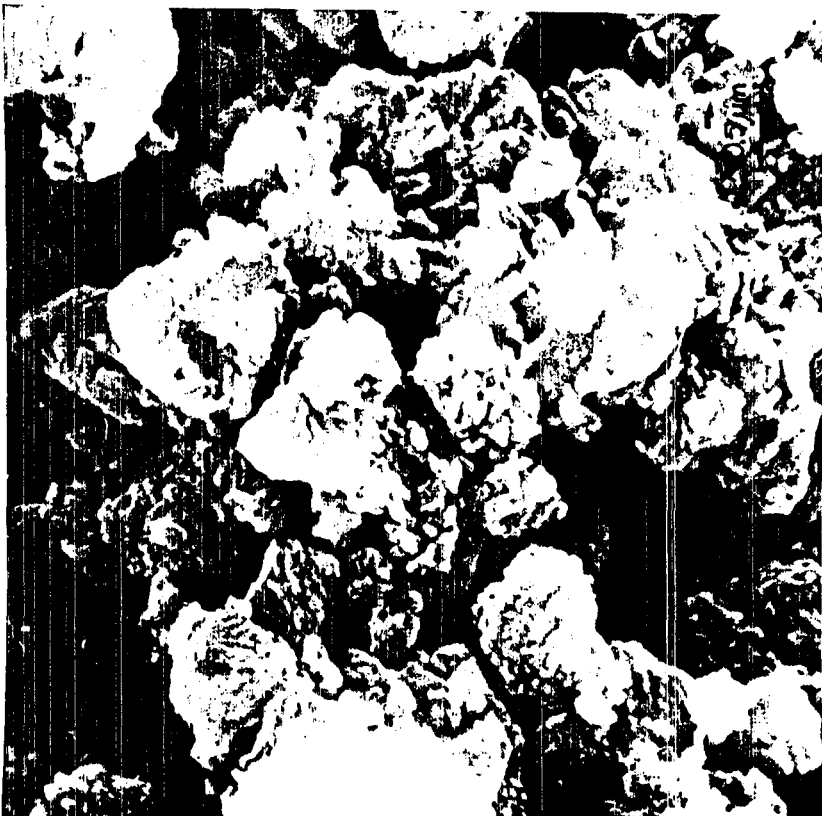
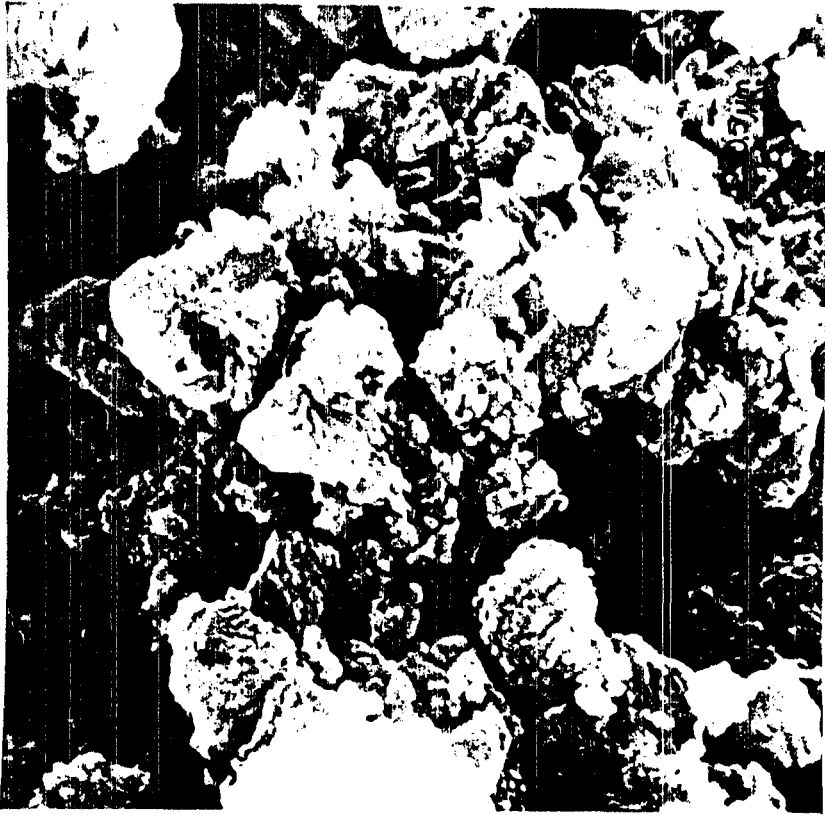
EK AÇIKLAMALAR - C

Ca(OH)₂' in elektron mikroskobu ile alınmış resimleri









EK AÇIKLAMALAR - D

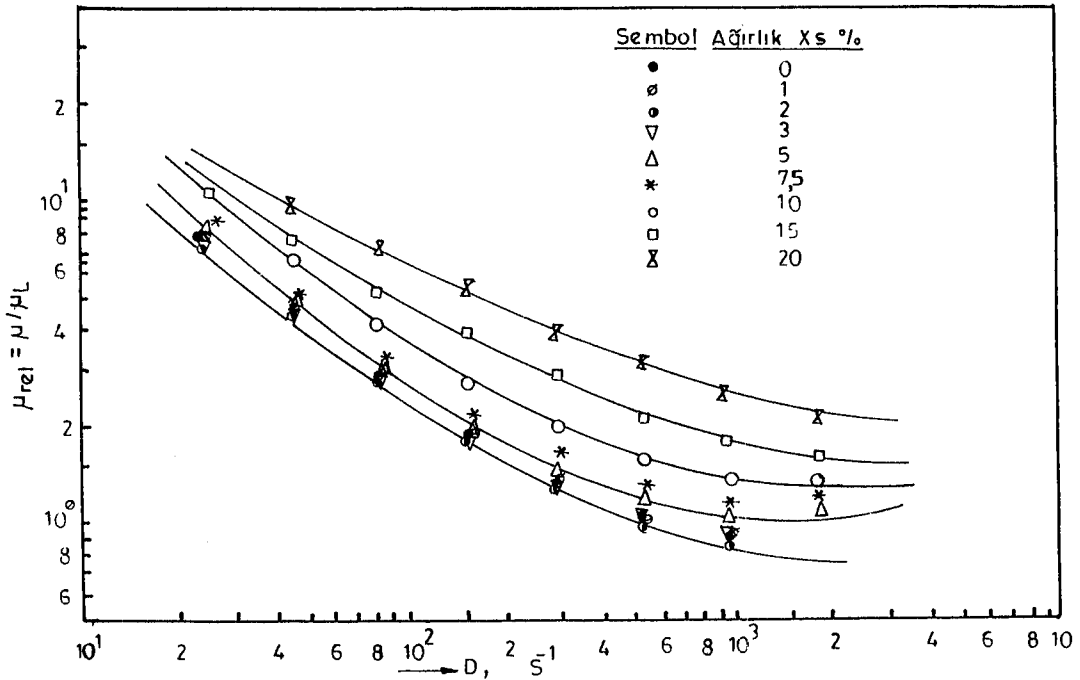
Süspansiyon viskoziteleri

Süspansiyonlar için Bölüm 3.2.3.2.' de belirtildiği gibi ölçülen vizkozite değerlerinin hesaplanması sırasında, Contraves Rhomat 30 kullanım klavuzundaki D- μ faktör tabloları kullanılmıştır. Tüm vizkozite ölçümleri 25 °C de gerçekleştirilmiştir. Sözde (pseudo) plastik özellik gösteren bu süspansiyonlar, aşağıda verilen Ostwald de Waele modeliyle ($n < 1$ pseudoplastik ($dt=0$); $n=1$ Newtonian ($dt=0$); $n > 1$ dilatant ($dt=0$); $\mu=f(t)$ thixotropic (rheopehc), Gülbaran, 1984; Mc Cabe Smith, 1976) (Oğuz, 1986; Gerth, 1973) uyum içindedir.

$$\mu = KD^{n-1}$$

(Ek-D.1)

Contraves Rheomat 30 ile elde edilen verilerden hareketle çizilen $\log \mu_{rel} - \log D$ grafiklerinden K ve n parametrelerinin değerleri kolayca belirlenebilmektedir. Bir örnek olarak $Ca(OH)_2$ ' in su içerisindeki süspansiyonları için μ_{rel} , relatif süspansiyon viskozitesi olmak üzere $\log \mu_{rel} - \log D$ şeklinde aşağıda verilmiştir.



Şekil Ek Açıklamalar. D-1. Su- $Ca(OH)_2$ süspansiyonları için, bağıl viskozite değerlerine karşı, kesme hızları (Schergaeffe).

Grafikte görülen D' nin değişim aralığı aşağıda verilen Otto-Metzner bağıntısı kullanılarak belirlenmiştir (Oğuz, 1986; Metzner und Otto, 1957).

$$D = 13 n_L \quad (\text{Ek-D.2})$$

Çift karıştırmalı akım reaktörlerinde kullanılan su- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve su- KMnO_4 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonların özellikleri Çizelge Ek Açıklamalar D-1. ve D-2.' de toplu halde verilmiştir.

Çizelge Ek Açıklamalar D-1. NO_x ' in absorpsiyonunda kullanılan su- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonlarının özellikleri

Süspan- siyon	Parametre $K(\text{m Pa s}^n)$	Katu Madde Yüzdesi								
		0	1	2	3	5	7.5	10	15	20
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ $/\text{H}_2\text{O}$	n	0.346	0.298	0.332	0.322	0.399	0.395	0.369	0.48	0.575
	K	78.39	94.24	92.09	87.95	62.26	69.86	100.98	74.86	62.27

Çizelge Ek Açıklamalar D-2. NO_x ' in absorpsiyonunda kullanılan KMnO_4 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonlarının özellikleri

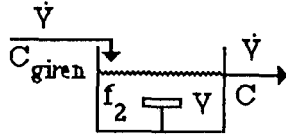
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ KMnO_4	Parametre $K, \text{mPa s}^n$	Katu Madde Yüzdesi			
		0	1	3	5
0.05	n	0.334	0.312	0.344	0.326
	K	76.78	93.82	83.61	106.72
0.15	n	0.333	0.357	0.373	0.369
	K	79.84	73.49	74.17	84.58
0.25	n	0.303	0.277	0.342	0.346
	K	93.59	113.56	85.36	94.24

Kütle aktarım katsayılarının (k_L) bulamaç viskozitelerine bağımlılığı, daha önce verilen 4.13.denklemine benzer şekilde aşağıda ampirik olarak ifade edilmiştir.

$$k_L = 0.01624 (n_L)^{0.023} (\mu_{\text{rel}})^{-0.742} \quad (\text{Ek-D.3})$$

EK AÇIKLAMALAR - E

Ölü bölge hesabı

Reaktörde izleyici kütle denkleği kurulduğunda ($t \geq 0$ için $C_{giriş} = 0$)

$$C_{giren} \dot{V} - C \dot{V} = f_2 V \frac{dC}{dt} \quad (\text{Ek-E.1})$$

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -\frac{1}{f_2} \frac{\dot{V}}{V} \int_0^t dt \quad (\text{Ek-E.2})$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{1}{f_2} \frac{\dot{V}}{V} t \quad (\text{Ek-E.3})$$

$$\frac{C}{C_0} = e^{-\theta/f_2} \quad ; \theta = \frac{t}{t} \quad (\text{Ek-E.4})$$

$$1 - F(t) = \frac{C_1}{C_0} \quad (\text{Ek-E.5})$$

olmak üzere

$$1 - \frac{C}{C_0} = \left[1 - \left(1 - e^{-\theta/f_2} \right) \right] \quad (\text{Ek-E.6})$$

$$\frac{C_1}{C_0} = 1 - \frac{C}{C_0} = e^{-\theta/f_2} \quad (\text{Ek-E.7})$$

$$\ln \frac{C_1}{C_0} = -\frac{1}{f_2} \theta \quad (\text{Ek-E.8})$$

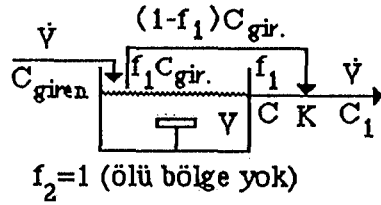
elde edilir. $\ln C_1/C_0$ 'a karşı $t/t = \theta$ grafiğe geçirilirse eğrinin eğimi $\left(-\frac{1}{f_2} \right)$ ve ölü bölge yüzdesi (f_2) bulunur.

$$\text{eğim} = -1.623$$

$$f_2 = 0.62$$

EK AÇIKLAMALAR - F

By - Pass hesabı

Reaktörde kütle denkleği ($t \leq 0$, $C_{giren} = C_0$; $t > 0$, $C_{giren} = 0$)

$$C_{giren} f_1 \dot{V} - C f_1 \dot{V} = V \frac{dC}{dt} \quad (\text{Ek-F.1})$$

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = - \int_0^t f_1 \frac{\dot{V}}{V} dt \quad (\text{Ek-F.2})$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = - f_1 \frac{\dot{V}}{V} t \quad (\text{Ek-F.3})$$

$$C = C_0 e^{-f_1 \frac{\dot{V}}{V} t} \quad (\text{Ek-F.4})$$

ve K noktasında kütle denkleği kurularak

$$f_1 \dot{V} C + (1 - f_1) \dot{V} \cdot 0 = C_1 \dot{V} \quad (\text{Ek-F.5})$$

$$\frac{C_1}{C_0} = f_1 e^{-f_1 \frac{\dot{V}}{V} t} = 1 - F(t) \quad (\text{Ek-F.6})$$

$$F(t) = 1 - \frac{C_1}{C_0} = 1 - f_1 e^{-f_1 \frac{\dot{V}}{V} t} = 1 - f_1 e^{f_1 \theta} \quad ; \quad \theta = \frac{t}{t} \quad (\text{Ek-F.7})$$

Modelin tek parametresi f_1 'i bulmak için $\ln \frac{C_1}{C_0}$ 'a karşı $\frac{t}{t} = \theta$ nin çizilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden veya kesim noktasından yararlanılır. Yapılan hesaplamalar sonucunda çizilen grafikten sıfır kesim noktası ve dolayısı ile $f_1=1$ olarak bulunmuştur. Buradan By-pass' in olmadığı tesbit edilmiştir.

EK AÇIKLAMALAR - G

Denge sabitinin bulunuşu

Bölüm 3.6.5.2.' de değinildiği gibi, ΔH^0 ve ΔS^0 gibi termodinamik verilerin elde edilmesi için denge sabiti K' in sıcaklıkla değışiminin bilinmesi gerekmektedir.

Denge sabitinin sıcaklığa bağımlılığı,

$$\Delta G_r^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{Ek-G.1})$$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K \quad (\text{Ek-G.2})$$

eşitliklerinin sağ taraflarının eşitlenmesi sonucu

$$-RT \ln K = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{Ek-G.3})$$

veya

$$\ln K = \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{Ek-G.4})$$

şeklinde verilebilir. Bu bilgidten hareketle ΔH^0 ve ΔS^0 değęerlerinin sıcaklığa bağımlılık göstermediği durumlar için Eşitlik Ek-G.1.

$$\log K = \frac{\Delta S^0}{2.303R} - \frac{\Delta H^0}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Ek-G.5})$$

şeklinde düzenlenip $\log K$ ' e karşı $\frac{1}{T}$ grafiğı hazırlandıktan sonra elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 ve y eksenini kestiğı noktasından ise ΔS^0 elde edilebilir (Christen, 1985).

Absorplanan veya diğęer bir deyişle çalışma süresinde tüketilen NO_x miktarı ΔNO_x şeklinde gösterilirse

$$\Delta \text{NO}_x = \frac{\dot{V}_G \cdot EF \cdot H \cdot \text{GRAPHINT}}{\text{PVS} \cdot V_{\text{abs}}} \quad (\text{Ek-G.6})$$

ΔNO_x , mol NO_x /l süspansiyon olarak bulunabilir.

$$K = \frac{\Delta \text{NO}_x \cdot H \cdot P_{\text{NO}_x}}{\left(C_{\text{O}, \text{KMnO}_4} - \Delta \text{NO}_x \cdot H \right) H P_{\text{NO}_x}} \quad (\text{Ek-G.7})$$

den de K, $\frac{1}{\text{mol}}$ cinsinden elde edilebilir.

EK AÇIKLAMALAR - H

Çözünürlük üzerine iyon etkisi

Henry sabitinin 0.15 M KMnO_4 +% 5 Ca(OH)_2 süspansiyonundaki değerinin hesaplanması:

$$\text{He}_{\text{NO-su}}=1.946 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \text{ atm (25 ° C sıcaklık ve 1 atm basınçta, Westermann, 1988)}$$

Çizelge Ek A. H

x_A, x_c, x_g	Değer	Literatür
$x_A(\text{MnO}_4^-)$	0.260	Teramoto et al., 1977
$x_c(\text{K}^+)$	0.074	Danckwerts, 1970
$x_g(\text{NO})$	-0.193	Teramoto et al., 1977

x_A Anyon, x_c Katyon, x_g Gaz

$$\log\left(\frac{\text{He}_{\text{su}}}{\text{He}}\right)=hI \quad (\text{Ek-H.1})$$

$$h=0.074+0.260-0.193=0.1409 \quad (\text{Ek-H.2})$$

$$I=\frac{1}{2}[(0.15)(1)^2(1)+(0.15)(1)^2(1)]=0.15 \quad (\text{Ek-H.3})$$

$$\log\left[\frac{1.946 \cdot 10^{-6}}{\text{He}}\right]=(0.1409)(0.15)=0.021135 \quad (\text{Ek-H.4})$$

buradan $\text{He}_{\text{NO-0.15MKMnO}_4}=1.8536 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \text{ atm}$ olarak bulunmuştur. Ca(OH)_2 su ve sulu KMnO_4 çözeltilerinde az çözüldüğünden bu hesaplamada kendisinden kaynaklanacak iyon etkisi ihmal edilmiştir.

Bu yolla 25 °C sıcaklık ve 1 atm basınçta iyonik etki bağıntılarından hesaplanan He sabiti değerleri NO_x - KMnO_4 sistemi için Çizelge 4.8.-4.10.' da gösterilmiştir. NO_x - KMnO_4 - Ca(OH)_2 sistemi için Çizelge 4.9. ve 4.10.' da verilen değerler Ca(OH)_2 ' in etkisi ihmal edilerek aynı yolla hesaplanmış olan değerlerdir. Teramoto et al. (1977), 0.0315-0.316 M KMnO_4 aralığındaki, 0.132-1.05 M NaOH ' den oluşan NO absorplayıcı sistemler için bulunan He sabiti değerlerinin $4.22 \cdot 10^8$ - $6.13 \cdot 10^8 \text{ mmHg cm}^3/\text{mol}$ ($1.801 \cdot 10^{-6}$ - $1.24 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \text{ atm}$) aralığında değiştiğini belirtmiştir.

EK AÇIKLAMALAR I

KABARCIKLI KOLONDA VE ÇİFT KARIŞTIRMALI AKIM REAKTÖRÜNDE
ÇALIŞMA PARAMETRELERİ VE ORTAMLARI

Kabarcıklı Kolonda Yapılan Çalışmalarda Absorpsiyon Parametreleri ve Ortamları

$V_G; \dot{V}_L; V_L; a/A; n_G; n_L$ ($Nl/dak; cm^3/cm^3/dak$)	Gaz giriş derişimi (ppm)	Absorban sıvı/Bulamaç	Absorban sıvı/ Bulamaç derişimi	$U; R_2$ ($-; mol/cm^2s$)	AÇIKLAMALAR ⁺
1.5; -; 150; -/-; -; 200	2100 NO _x 420 NO ₂ ; 1680 NO	su	---	0.1-0.12	Suyun absorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.2.; 4.7.; 4.8)
3.5; -; 150; -/-; -; 200	"	"	---	0.06-0.08	Suyun absorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.1.; 4.3.-4.6.)
"	"	H ₂ O ₂	% 1; 5; 10; 20; 30	0.14-0.42	H ₂ O ₂ ' in absorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.1.)
1.5; -; 150; -/-; -; 200	"	KMnO ₄	0.1; 0.5 M	0.67-0.8	KMnO ₄ ' in absorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır.(pH=7) (Bkz. Şekil 4.2.)
3.5; -; 150; -/-; -; 200	"	NaOH	0.1; 0.5; 1 M	0.3-0.4	NaOH' in absorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.3.)
"	"	Na ₂ CO ₃	0.5 M	0.30	Na ₂ CO ₃ ' in absorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.4)
"	"	NaOH (taşıyıcı sıvı), Na ₂ CO ₃	0.1 M, 0.5 M	0.34	Artan sıvı ortam bazikliğinin etkisi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.4)
"	"	NaOH (taşıyıcı sıvı), KMnO ₄	0.1 M, 0.1 M	0.70	KMnO ₄ ' in absorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. (pH>7) (Bkz. Şekil 4.4)
"	"	NaOH (taşıyıcı sıvı), KMnO ₄ ; Na ₂ CO ₃	0.1 M 0.1 M; 0.1 M	0.75	"
"	"	Tampon çözelti 1 (pH= 11) NaHCO ₃ + NaOH + su	100 cm ³ hacimde 50 cm ³ (0.05 M) + 22.7 cm ³ (0.1 M) + su	0.28	Tampon çözeltilerin absorpsiyon kapasiteleri araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.5)
"	"	Tampon çözelti 2 (pH= 12) Na ₂ HPO ₄ +NaOH+su	100 cm ³ hacimde 50 cm ³ (0.05 M) + 26.9 cm ³ (0.1 M) + su	0.28	"
"	"	Tampon çözelti 3 (pH= 13) KCl + NaOH + su	100 cm ³ hacimde 25 cm ³ (0.2 M) + 66 cm ³ (0.2 M) + su	0.22	"
"	"	n-Dekan+Tri-n-butil fosfat (taşıyıcı sıvı), CuCl ₂	%10+%90 1 M	0.42	Az uçucu ve iyi NO çözücü sıvıların absorpsiyon kapasiteleri araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.5)
Süspansiyonlar 3.5; -; 150; -/-; -; 200	"	NaOH (taşıyıcı sıvı), Ca(OH) ₂ (φ 350-1000 μm)	0.1 M % 10	0.40	Ca(OH) ₂ süspansiyonlarının NO _x absorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.6)
"	"	NaOH (taşıyıcı sıvı), Aktif kömür (φ 350-1000 μm)	"	0.44	Bazik ortamda aktif kömürün NO _x absorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.6)
"	"	NaOH (taşıyıcı sıvı), Aktif kömür (φ 2 mm)	"	0.35	" (Bkz. Şekil 4.6)
"	"	NaOH (taşıyıcı sıvı), Moleküler elek (10 Å) (φ 2 mm)	"	0.28	Bazik ortamda moleküler eleğin NO _x absorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.6)
"	"	NaOH (taşıyıcı sıvı), Moleküler elek (10 Å) (φ 350-1000 μm)	"	0.30	" (Bkz. Şekil 4.6)
"	"	NaOH (taşıyıcı sıvı), Zeolit (Hydrofob) (φ 2 mm)	"	0.22	Bazik ortamda zeolit' in NO _x absorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.6)
"	"	NaOH (taşıyıcı sıvı), Al(OH) ₃	0.1 M % 5	0.24	Bazik ortamda Al(OH) ₃ ' in NO _x absorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.6)
1.5; -; 150; -/-; -; 200	"	Ca(OH) ₂ bulamacı (φ 1μm)	% 1; 2.5; 5; 7.5; 10	0.45-0.57	%Ca(OH) ₂ derişimlerinin NO _x absorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.7)
"	"	KMnO ₄ (taşıyıcı sıvı), Ca(OH) ₂ bulamacı (φ 1μm)	0.1 M % 5	0.78	KMnO ₄ ortamında Ca(OH) ₂ ' in NO _x absorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.8)
"	"	H ₂ O ₂ (taşıyıcı sıvı), Ca(OH) ₂ bulamacı (φ 1μm)	% 10 % 5	0.47	H ₂ O ₂ ortamında Ca(OH) ₂ ' in NO _x absorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.8)
"	1000; 2100; 46000 6000; 8000 NO _x	Ca(OH) ₂ bulamacı (φ 1μm)	% 5	0.27-0.79	Ca(OH) ₂ ile NO _x absorpsiyonunda gaz derişiminin etkisi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.9)
"	2100 NO _x	Ca(OH) ₂ bulamacı (φ 1μm)	"	0.27-0.6	Ca(OH) ₂ ile NO _x absorpsiyonunda sıvı ortam sıcaklığının (0; 25; 45; 65; 85 °C) etkisi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.10)
1.5-4.5; -; 150; -/-; -; 200	"	Ca(OH) ₂ bulamacı (φ 1μm)	"	0.28-0.48	Ca(OH) ₂ ile NO _x absorpsiyonunda gaz akış hızının etkisi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.11)
3; -; 25; -/-; -; -	2000 NO _x	Su-KMnO ₄ Ca(OH) ₂ bulamacı (φ 1μm)	0.15 M % 5	---	Termodinamik veriler (ΔH ^o , ΔS ^o) ve denge sabiti (logK=4.7-4.75) elde edilmiştir. (Bkz. Şekil 4.49)

+ 25 °C sıcaklık ve 1 atmosferden farklı koşullar bu kolonda belirtilmiştir.

Çift Karıştırmalı Akım Reaktöründe Yapılan Çalışmalarda Absorpsiyon Parametreleri ve Ortamları

$V_G; V_L; V_L/a; n_G; n_L$ (Nl/dak; $cm^3; cm^{-1}/cm^2; dak^{-1}$)	Gaz giriş derişimi (ppm)	Absorban sıvı / Bulamaç	Absorban ve bulamaç sıvı derişimi	U; R (-; $mol/cm^2 s$)	$k_G; k_L$ ($mol/cm^2 atm s; cm/s$)	AÇIKLAMALAR ⁺
3; -; -; - / 61.38; -; -	500-32250 NO _x	---	---	---	---	10000 ppm NO _x 7500 ppm NO+2500 ppm NO ₂ (Bkz Şekil 4.12)
"	10000-32250 NO _x	"	"	"	"	10000 ppm NO ₂ +2N ₂ O ₄ , 500 ppm N ₂ O ₄ +9500 ppm NO ₂ (Bkz şekil 4.13)
3; -; 500;- / 61.38; 650; 150 - 350	2000 NO _x	KMnO ₄ (taşıyıcı sıvı) Ca(OH) ₂ bulamacı (φ 1µm)	0.15 M % 5	0.115-0.165/-	"	Bu çalışma sonucunda kullanılan sıvı ve gaz karıştırma hızlarının uygunluğu araştırılmıştır. (Bkz şekil 4.14)
3; -; 500;- / 61.38; 500-1700; 175	"	"	"	"	"	"
İzleyici Deneyleri -; 5±0.2; 550 ±2 0;- /61.38; -; 175	---	Su	---	---	"	Bu çalışma ile Q eğrisi belirlenmiştir. İz maddesi doymun KCl çözeltisi (1 cm ³). (Bkz. Şekil 4.16)
"	"	"	"	"	"	Bu çalışma ile t E(t) eğrisi belirlenmiştir. İz maddesi doymun KCl çözeltisi (1 cm ³). (Bkz. Şekil 4.17)
"	"	"	"	"	"	Bu çalışma ile F eğrisi belirlenmiştir. İz maddesi doymun KCl çözeltisi (1 cm ³). (Bkz. Şekil 4.18)
"	"	"	"	"	"	Bu çalışma ile C/C _o -t/t eğrisi belirlenmiştir. İz maddesi doymun KCl çözeltisi (1 cm ³). (Bkz. Şekil 4.19)
"	"	"	"	"	"	Bu çalışma ile ln (1-C/C _o)-t/t eğrisi belirlenmiştir. İz maddesi doymun KCl çözeltisi (1 cm ³). (Bkz. Şekil 4.20)
-; -; 550 ±20;- /61.38; -; 100; 150; 200; 250; 300; 350	"	"	"	"	"	Bu çalışma ile karışma zamanı belirlenmiştir. İz maddesi doymun KCl çözeltisi (0.5 cm ³). (Bkz. Şekil 4.21)
k _G ile k _L ' nin belirlenmesi 3; -; 500;- /61.38; 650; 175	500-10000 SO ₂	NaOH	0.01; 0.25; 0.50; 0.75; 1.0; 1.5 M	-; 1.5-25.0 10 ⁻⁸	-; -	Bu çalışma ile k _G hesaplamalarında kullanılacak en uygun NaOH derişimi seçilmiştir. (Bkz. Şekil 4.22)
"	350-8000 SO ₂	"	0.5-1 M	---	2.0-3.0 10 ⁻⁵ ; -	NaOH in 0.5 ve 1 M çözeltileri ile SO ₂ absorpsiyonunda k _G , SO ₂ -PSO ₂ ilişkisi. (Bkz. Şekil 4.23)
2-8; -; 500;- /61.38; 650; 175	1000 SO ₂	"	1 M	"	1.7-4.0 10 ⁻⁵ ; -	k _G ile V _G ilişkisi araştırıldı. (Bkz. Şekil 4.24)
3; -; 500;- /61.38; 200-1600; 175	"	"	"	"	1.8-2.5 10 ⁻⁵ ; -	k _G ile n _G arasındaki ilişki araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.25)
-; -; 500;- /61.38; 650; 80; 120; 160; 200; 250	Saf N ₂ O	Su Ca(OH) ₂ bulamacı (φ 1µm)	% 2; 5; 10; 20	"	-; 1.65-3.0 10 ⁻³	k _L ile n _L arasındaki ilişki araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.26)
-; -; 500;- /61.38; (500;650; 1000); 80; 120; 160; 200;250	"	Su	---	"	-; 2.7-4.7 10 ⁻³	k _L ile n _L arasındaki ilişki araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.27) (Parametre n _G)
3; -; 500;- / 61.38; 650; 175	4000 NO _x	Su Ca(OH) ₂ bulamacı (φ 1µm)	% 5	0.15 (Su için); - 0.22 (Bulamaç için);-	-; -	Hazırlanan model NO _x gazındaki taşıyıcı gazın önemi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.28)
"	4000 NO	"	"	0.0 (Su için); - 0.0 (Bulamaç için);-	-; -	"
NO _x ' in su ile absorpsiyonu	500-7000 NO _x	Su	---	-; 7.0 10 ⁻¹⁰ -2.0 10 ⁻⁸ (NO ₂)	3.024 10 ⁻⁵ ; -	NO ₂ -su ile absorplanmıştır. Tepkime hız sabiti k _{1,88} =7.9 10 ¹⁰ (cm ³ /mol s) (H ve D için Bkz. Çizelge 4.2), (Bkz. Şekil 4.29)
"	7000-16400 NO _x	"	"	-; 7.0 10 ⁻¹⁰ -3.2 10 ⁻⁹ (N ⁺) ve 3.3 10 ⁻¹⁰ -1.7 10 ⁻⁹ (N ₂ O ₄)	2.404 10 ⁻⁵ ; -	N ₂ O ₄ -su ile absorplanmıştır. Tepkime hız sabiti k ₁ =27.5 s ⁻¹ (H ve D için Bkz. Çizelge 4.2), (Bkz. Şekil 4.30)
"	10000-32250 NO _x	"	"	-; 1.0 -7.0 10 ⁻¹⁰ (N ₂ O ₃)	2.55 10 ⁻⁵ ; -	N ₂ O ₃ -su ile absorplanmıştır. Tepkime hız sabiti k ₁ =9.6 s ⁻¹ (H ve D için Bkz. Çizelge 4.2), (Bkz. Şekil 4.31)
NO _x ' in Ca(OH) ₂ ile absorpsiyonu	2000 NO _x	Su Ca(OH) ₂ bulamacı (φ 1µm)	% 0; 0.5; 1; 1.5; 2; 2.5; 3; 4; 5; 7.5; 10; 15	-; 5.0 10 ⁻⁹ -1.11 10 ⁻⁸ (NO ₂)	3.024 10 ⁻⁵ ; -	NO _x değişen yüzdelerdeki Ca(OH) ₂ süspansiyonları ile absorplanmıştır. (Bkz. Şekil 4.32)
"	500-7000 NO _x	Su Ca(OH) ₂ bulamacı (φ 1µm)	% 5	-; 4.0 10 ⁻¹⁰ -2.4 10 ⁻⁸ (NO ₂)	"	NO _x su ve % 5' lik Ca(OH) ₂ süspansiyonları ile absorplanmıştır. (k _{1,8} =6.57 10 ¹⁰ cm ³ /mol s) (Bkz. Şekil 4.33)

+ 25 °C sıcaklık ve 1 atmosferden farklı koşullar bu kolonda belirtilmiştir.

Çift Karıştırmalı Akım Reaktöründe Yapılan Çalışmalarda Absorpsiyon Parametreleri ve Ortamları

$\dot{V}_G, \dot{V}_L, \dot{V}_L/A; n_G, n_L$ (NL/dak; $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{dak}^{-1}$)	Gaz giriş derişimi (ppm)	Absorban sıvı / Bulamaç	Absorban ve bulamaç sıvı derişimi	U ; R (- ; mol/ cm^2 s)	$k_G; k_L$ (mol/ cm^2 atm s; cm/s)	AÇIKLAMALAR ⁺
3; - ;500;-/ 61.38; 650; 175	500-7000 NO _x	Su Ca(OH) ₂ bulamacı (φ 1μm)	% 0; 2; 5; 7.5; 10; 20	- ; 4.0 10 ⁻¹⁰ ; 2.4 10 ⁻⁸ (NO ₂)	3.024 10 ⁻⁵ ; -	NO _x Değişen yüzdelerdeki Ca(OH) ₂ süspansiyonları ile absorplanmıştır. (H ve D için Bkz. Çizelge 4.7 ve Şekil 4.34)
"	500-10000 NO _x	"	% 5	- ; 1.5 10 ⁻⁹ -3.0 10 ⁻⁸ (NO ₂)	"	Model NO _x gazının su buharı ile doyurulmasının etkisi araştırılmıştır. (H ve D için Bkz. Çizelge 4.7 ve Şekil 4.35)
"	"	"	"	- ; 4.5 10 ⁻⁹ -4.2 10 ⁻⁸ 8.0 10 ⁻¹⁰ -4.2 10 ⁻⁸ (NO ₂)	"	Ca(OH) ₂ süspansiyonları ile NO _x absorpsiyonunda sıcaklığın (5-45 °C) etkisi araştırılmıştır. (H ve D için Bkz. Çizelge 4.7 ve Şekil 4.36) ($k_{1,7}=2.89 \cdot 10^9$ - $k_{2,095}=4.75 \cdot 10^{14}$ cm ³ / mol s)
3-9; - ;500;-/ 61.38; 650; 175	500-7000 NO _x	"	"	-7.0 10 ⁻¹⁰ -3.2 10 ⁻⁸ (NO ₂)	"	Ca(OH) ₂ süspansiyonları ile NO _x absorpsiyonunda gaz akış hızının etkisi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.37)
---	---	Su -NaNO ₃	0.01 M	---	---	Sıvı fazda NO ₃ analizi için pH-mV ilişkisi (Bkz. Şekil 4.38)
"	"	"	10 ⁻⁵ ; 10 ⁻⁴ ; 10 ⁻³ ; 10 ⁻² M	"	"	Sıvı fazda NO ₃ analizi için gerekli kalibrasyon doğrusu (40-250 mV) (Bkz. Şekil 4.39)
3; - ;500;-/ 61.38; 650; 175	500-7000 NO _x	Su Ca(OH) ₂ bulamacı (φ 1μm)	% 0; 5; 20	-;4.0 10 ⁻¹⁰ -2.0 10 ⁻⁸ (NO ₂)	3.024 10 ⁻⁵ ; -	Sıvı fazda NO ₃ analizi ile elde edilen sonuçlar ve gaz fazı analizi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırma. ($k_{1,07}=1.93 \cdot 10^3$ - $k_{2,85}=1.51 \cdot 10^{18}$ cm ³ / mol s) (Bkz. Şekil 4.40)
"	500-10000 NO _x	Su KMnO ₄	0.01; 0.1; 0.25 M	-;6.0 10 ⁻¹⁰ -4.2 10 ⁻⁸ (NO _x)	0.8k _G , NO ₃ ⁺ 0.2k _G , NO ₂	NO _x 'in KMnO ₄ çözeltileri ile absorpsiyonu ($k=1.74 \cdot 10^9$ - $k=1.99 \cdot 10^9$ cm ³ /mol s) (H ve D için Bkz. Çizelge 4.8 ve Şekil 4.41)
"	2000 NO _x	Su-KMnO ₄ Ca(OH) ₂ bulamacı (φ 1μm)	0.01; 0.05; 0.15; 0.25 M % 0; 1; 5	-;4.0 10 ⁻⁹ -1.5 10 ⁻⁸ (NO _x)	"	NO _x absorpsiyonunda, bazik ortamda KMnO ₄ derişiminin etkisi araştırılmış, su-KMnO ₄ çözeltileri için n=0.70 ve su-KMnO ₄ -Ca(OH) ₂ çözeltileri için n=0.74 elde edilmiştir. (Bkz. Şekil 4.42)
"	"	"	0.05; 0.15; 0.25 M % 0; 0.5; 1; 2; 3; 4; 5	-;4.0 10 ⁻⁹ -1.2 10 ⁻⁸ (NO _x)	"	NO _x absorpsiyonunda, KMnO ₄ ortamında Ca(OH) ₂ derişiminin etkisi araştırılmıştır. (Bkz. Şekil 4.43)
"	500-7000 NO _x	"	0.05; 0.15; 0.25 M % 1	-;1.7 10 ⁻⁹ -3.0 10 ⁻⁸ (NO _x)	"	NO _x 'in Ca(OH) ₂ -KMnO ₄ süspansiyonları ile absorpsiyonu. ($k=7.76 \cdot 10^9$ cm ³ /mol s (0.15 M); $k=2.48 \cdot 10^9$ cm ³ /mol s (0.25 M)) (H ve D için Çizelge 4.9-4.10 ve Şekil 4.44)
"	"	"	0.05; 0.15; 0.25 M % 3	"	"	NO _x 'in Ca(OH) ₂ -KMnO ₄ süspansiyonları ile absorpsiyonu. ($k=2.50 \cdot 10^9$ cm ³ /mol s (0.15 M); $k=8.59 \cdot 10^9$ cm ³ /mol s (0.25 M)) (H ve D için Çizelge 4.9-4.10 ve Şekil 4.45)
"	"	"	0.05; 0.15; 0.25 M % 5	-;1.8 10 ⁻⁹ -2.8 10 ⁻⁸ (NO _x)	"	NO _x 'in Ca(OH) ₂ -KMnO ₄ süspansiyonları ile absorpsiyonu. ($k=1.09 \cdot 10^9$ cm ³ /mol s (0.15 M); $k=8.35 \cdot 10^9$ cm ³ /mol s (0.25 M)) (H ve D için Çizelge 4.9-4.10 ve Şekil 4.46)
"	2,,	"	0.15 M % 5	-;1.6 10 ⁻⁹ -2.5 10 ⁻⁸ (NO _x)	"	NO _x 'in Ca(OH) ₂ -KMnO ₄ süspansiyonları ile absorpsiyonunda sıcaklığın (15; 25; 35; 45 °C) etkisi araştırılmıştır. ($k=7.29 \cdot 10^8$ cm ³ /mol s; $k=2.34 \cdot 10^8$ cm ³ /mol s) (H ve D için Çizelge 4.11 ve Şekil 4.47)
3; - ;500;-/ 61.38-26.0-13.5 -8.0; 650; 175	"	"	"	-;2.9 10 ⁻⁹ 1.2 10 ⁻⁷ (NO _x)	"	NO _x 'in Ca(OH) ₂ -KMnO ₄ süspansiyonları ile absorpsiyonunda gaz-sıvı arayüzeyinin etkisi araştırılmıştır. ($k=6.23 \cdot 10^8$ cm ³ /mol s; $k=2.62 \cdot 10^{11}$ cm ³ /mol s) (H ve D için Çizelge 4.12 ve Şekil 4.48)

+ 25 °C sıcaklık ve 1 atmosferden farklı koşullar bu kolonda belirtilmiştir.