

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GAZ AKIMLARINDAKİ UÇUCU ORGANİK
BİLEŞİKLERİN KURU SORBENT ENJEKSİYON
TEKNİĞİ İLE GİDERİLMESİ**

Mehmet KALENDER

Tez Yöneticisi
Doç. Dr. Cevdet AKOSMAN

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELAZIĞ 2009

EŞİME
VE
OĞLUM BURAK'A

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GAZ AKIMLARINDAKİ UÇUCU ORGANİK
BİLEŞİKLERİN KURU SORBENT ENJEKSİYON
TEKNİĞİ İLE GİDERİLMESİ**

Mehmet KALENDER

Doktora Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu tez, **29.09.2009** tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile başarılı / ~~başarısız~~ olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Cevdet AKOSMAN

Üye: Prof. Dr. Dursun ÖZER

Üye: Prof. Dr. Ahmet BAYSAR

Üye: Doç. Dr. Arzu Y. DURSUN

Üye: Yrd. Doç. Dr. Filiz KAR

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübelerinden büyük ölçüde faydalandığım tez yöneticisi, hocam sayın Doç. Dr. Cevdet AKOSMAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince manevi katkılarından dolayı başta eşim olmak üzere aileme şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmaların yürütüldüğü deney setinin oluşturulması sırasında teknik olarak katkılarını gördüğüm, Mustafa Aslan nezdinde Aslan Elektrik ve Bobinaj çalışanları ile başta Teknisyen Mustafa TURAN olmak üzere Fırat Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Takım Tezgahları Laboratuvarı çalışanlarına ve Bölümümüz uzmanlarından Faruk GÜR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, bu çalışmanın yürütülmesi için maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) Birimine de teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	III
TABLOLARIN LİSTESİ.....	XII
EKLERİN LİSTESİ	XIII
SİMGELER.....	XIV
KISALTMALAR	XVII
ÖZET	XVIII
ABSTRACT	XX
1. GİRİŞ	1
2. UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER: KAYNAKLARI, ÇEVREYE ETKİLERİ, GİDERİLME VE GERİ KAZANILMA TEKNİKLERİ	5
2.1. Uçucu Organik Bileşikler, Kaynakları ve Çevreye Etkileri	5
2.2. Uçucu Organik Bileşiklerin Giderilme ve Geri Kazanılma Teknikleri.....	7
2.2.1. Uçucu Organik Bileşiklerin Bozunma Yöntemiyle Uzaklaştırılması	7
2.2.1.1. Termal, katalitik ve ters akımlı reaktörlerde oksidasyon	8
2.2.1.2. Bio-filtrasyon	9
2.2.2. Uçucu Organik Bileşiklerin Geri Kazanılma Teknikleri.....	9
2.2.2.1. Kondenzasyon	10
2.2.2.2. Adsorpsiyon	10
2.2.2.3. Membran Ayırma	10
2.2.2.4. Adsorpsiyon	11
2.3. Kuru Sorbent Enjeksiyon Tekniği: Uçucu Organik bileşik Adsorpsiyonunda Kullanılması ve Yapılan Çalışmalar	24
2.3.1. Gaz Akımlarındaki Kirleticilerin Kuru Sorbent Enjeksiyon Tekniği ile Uzaklaştırılması Üzerine Yapılan Çalışmalar	26
3. AKIŞKANLAŞTIRMA	30
3.1. Akışkan-Partikül Temas Şekilleri	30
3.2. Akışkan Yatakların Endüstriyel Uygulamaları	31
3.3. Akışkan Yataklarda Minimum Akışkanlaşma Hızı ve Terminal Hız	33
3.3.1. Minimum akışkanlaşma Hızı	33
3.3.2. Terminal Hız	35

4. KURU SORBENT ENJEKSİYON SİSTEMİNİN MODELLENMESİ.....	39
4.1. Partikül Gözeneklerindeki Adsorpsiyon	39
4.2. Partikül Hareketi	44
4.3. Yığın Gaz Fazında Konsantrasyon Değişimi	45
5. MATERYAL VE METOT	48
5.1. Materyal	48
5.2. Deney Sistemi	49
5.3. Deneylerin Yapılışı	52
5.3.1. Başlangıç Gaz Konsantrasyonu Tayini ve Analizler.....	52
5.3.2. Kuru Sorbent Enjeksiyon Sistemi için Deney Yapılışı	53
5.3.3. Sabit Yatak Sistemi için Deney Yapılışı	54
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	55
6.1. Deneylerde Kullanılan Adsorbentlerin Fiziksel Özellikleri.....	55
6.2. Sabit Yatak Deney Sonuçları	61
6.3. Kuru Sorbent Enjeksiyon Sistemi Deney Sonuçları	68
6.3.1. Minimum Akışkanlaşma ve Terminal Hızlar.....	68
6.3.2. Kuru Sorbent Enjeksiyon Sistemi Deneyleri	69
6.3.2.1. Kolon Boyunca Partikül Temas Süresi Deneyleri.....	69
6.3.2.2. Kuru Sorbent Enjeksiyon Sisteminde Filtresiz Yapılan Deneyler	90
6.3.2.3. Kuru Sorbent Enjeksiyon Sisteminde Filtre Çıkışında Yapılan Deneyler	93
6.3.2.4. Kuru Sorbent Enjeksiyon Sisteminde Farklı Sıcaklıklarda Filtre Çıkışında Yapılan Deneyler	113
6.4. Deneysel Sonuçların Kuru Sorbent Enjeksiyon Tekniği Model Eşitliklerinin Çözümü ile Karşılaştırılması.....	117
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	130
KAYNAKLAR	135
ÖZGEÇMİŞ	142
EKLER.....	143

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Uçucu organik bileşik emisyon kontrol tekniklerinin sınıflandırılması.....	8
Şekil 2.2. Silika jelin kimyasal bağ yapısı	15
Şekil 2.3. Kaolin kilinin basit şekli	16
Şekil 2.4. Grafit ve aktif karbonun yapısı	17
Şekil 2.5. Tipik bir aktif karbon ve karbon moleküler elek gözenek boyut dağılım eğrisi	18
Şekil 2.6. Aktif karbonun gözenek yapısı	19
Şekil 2.7. Çeşitli formlarda SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlü şekilleri	20
Şekil 2.8. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin kanal tipi bağlanma şekli.....	20
Şekil 2.9. Bazı adsorbentlerin gözenek boyut dağılımı.....	22
Şekil 2.10. Klinoptilolit kristal yapısı	23
Şekil 2.11. Kuru sorbent enjeksiyonu prosesinin temsili bir akış şeması	26
Şekil 2.12. Duo vd. tarafından düşünülen filtrede katının zamanla birikme durumları	27
Şekil 3.1. Katı-akışkan temas tipleri	30
Şekil 3.2. Partiküllerin terminal hızını belirlemede kullanılan eğriler	36
Şekil 3.3. Terminal hızın minimum akışkanlaşma hızına oranının $C_d \text{ Re}_p^2$ ile değişimi	38
Şekil 4.1. Kuru sorbent enjeksiyon sistemi	39
Şekil 5.1. Kuru sorbent enjeksiyon sistemi deney düzeneği	50
Şekil 5.2. Kuru sorbent enjeksiyon sisteminin fotoğrafı	51
Şekil 5.3. Sabit yatak deney düzeneği.....	51
Şekil 6.1. Aktif karbona ait hacim frekansına göre partikül boyut dağılımı	55
Şekil 6.2. Aktif karbona ait kümülatif hacim fraksiyonuna göre partikül boyut dağılımı	56
Şekil 6.3. Klinoptilolite ait hacim frekansına göre partikül boyut dağılımı	56
Şekil 6.4. Klinoptilolite ait kümülatif hacim fraksiyonuna göre partikül boyut dağılımı	57
Şekil 6.5. Aktif karbona ait gözenek çapına karşı gözenek dağılım eğrisi	58
Şekil 6.6. Aktif karbona ait gözenek çapına karşı kümülatif gözenek hacmi eğrisi	58
Şekil 6.7. Klinoptilolite ait gözenek çapına karşı gözenek dağılım eğrisi	59
Şekil 6.8. Klinoptilolite ait gözenek çapına karşı kümülatif gözenek hacmi eğrisi	59
Şekil 6.9. Farklı başlangıç gaz akımı konsantrasyonları için aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonuna ait sıçrama eğrileri.....	61
Şekil 6.10. Farklı başlangıç gaz akımı konsantrasyonları için klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonuna ait sıçrama eğrileri.....	62

Şekil 6.11. Farklı başlangıç gaz akımı konsantrasyonları için aktif karbonda	
karbon tetraklorürün adsorpsiyonuna ait sıçrama eğrileri	62
Şekil 6.12. Farklı başlangıç gaz akımı konsantrasyonları için klinoptilolitte	
karbon tetraklorürün adsorpsiyonuna ait sıçrama eğrileri	63
Şekil 6.13. Aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon denge bilgisi	65
Şekil 6.14. Klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon denge bilgisi	66
Şekil 6.15. Aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon denge bilgisi.....	66
Şekil 6.16. Klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon denge bilgisi	67
Şekil 6.17. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon	
yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	70
Şekil 6.18. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon	
yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	70
Şekil 6.19. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon	
yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	71
Şekil 6.20. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon	
yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	71
Şekil 6.21. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon	
yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	72
Şekil 6.22. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon	
yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	72
Şekil 6.23. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon	
yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	73
Şekil 6.24. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon	
yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	73
Şekil 6.25. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon	
yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	74
Şekil 6.26. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon	
yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	75
Şekil 6.27. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon	
yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	76
Şekil 6.28. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon	
yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	76
Şekil 6.29. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon	
yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	77

Şekil 6.30. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	77
Şekil 6.31. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	78
Şekil 6.32. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	78
Şekil 6.33. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	79
Şekil 6.34. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	79
Şekil 6.35. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	80
Şekil 6.36. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	81
Şekil 6.37. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	81
Şekil 6.38. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	82
Şekil 6.39. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	82
Şekil 6.40. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv).....	83
Şekil 6.41. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	83
Şekil 6.42. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	84
Şekil 6.43. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	84
Şekil 6.44. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	85
Şekil 6.45. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	86
Şekil 6.46 Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	86

Şekil 6.47. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	87
Şekil 6.48. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	87
Şekil 6.49. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	88
Şekil 6.50. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	88
Şekil 6.51. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	89
Şekil 6.52. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	89
Şekil 6.53. Farklı gaz akış hızlarında kloroformun aktif karbonda zamanla adsorplanan UOB konsantrasyonu değişimi ($C_0=500$ ppmv, $KBH=0.006$ g/s)	90
Şekil 6.54. Farklı gaz akış hızlarında karbon tetraklorürün aktif karbonda zamanla adsorplanan UOB konsantrasyonu değişimi ($C_0=500$ ppmv, $KBH=0.006$ g/s)	91
Şekil 6.55. Farklı gaz akış hızlarında kloroformun klinoptilolitte zamanla adsorplanan UOB konsantrasyonu değişimi ($C_0=500$ ppmv, $KBH=0.006$ g/s)	91
Şekil 6.56. Farklı gaz akış hızlarında karbon tetraklorürün klinoptilolitte zamanla adsorplanan UOB konsantrasyonu değişimi ($C_0=500$ ppmv, $KBH=0.006$ g/s)	92
Şekil 6.57. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	93
Şekil 6.58. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	94
Şekil 6.59. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	94
Şekil 6.60. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	95
Şekil 6.61. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	95

Şekil 6.62. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	96
Şekil 6.63. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	96
Şekil 6.64. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	97
Şekil 6.65. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	97
Şekil 6.66. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	99
Şekil 6.67. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	99
Şekil 6.68. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	100
Şekil 6.69. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	100
Şekil 6.70. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	101
Şekil 6.71. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	101
Şekil 6.72. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	102

Şekil 6.73. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	102
Şekil 6.74. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	103
Şekil 6.75. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	103
Şekil 6.76. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	104
Şekil 6.77. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	104
Şekil 6.78. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	105
Şekil 6.79. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	105
Şekil 6.80. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	106
Şekil 6.81. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	106
Şekil 6.82. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	107
Şekil 6.83. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	107

Şekil 6.84. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	108
Şekil 6.85. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	109
Şekil 6.86. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	109
Şekil 6.87. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	110
Şekil 6.88. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	110
Şekil 6.89. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	111
Şekil 6.90. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	111
Şekil 6.91. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	112
Şekil 6.92. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	112
Şekil 6.93. Farklı sıcaklıklarda aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv, $\dot{M}=0.006$ g/s)	113
Şekil 6.94. Farklı sıcaklıklarda aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv, $\dot{M}=0.006$ g/s)	114

Şekil 6.95. Farklı sıcaklıklarda aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv, $\dot{M}=0.006$ g/s).....	114
Şekil 6.96. Farklı sıcaklıklarda aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv, $\dot{M}=0.006$ g/s).....	115
Şekil 6.97. Farklı sıcaklıklarda aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv, $\dot{M}=0.006$ g/s).....	115
Şekil 6.98. Farklı sıcaklıklarda aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv, $\dot{M}=0.006$ g/s).....	116
Şekil 6.99. Kloroformun aktif karbonda adsorpsiyonu için bir seri boyutsuz zamanda yığın gaz fazı kütleli bileşiminin radyal yöndeki değişimi	118
Şekil 6.100. Aktif karbon partiküllerine ait deneysel ve log-normal dağılım eğrileri	120
Şekil 6.101. Klinoptilolit partiküllerine ait deneysel ve log-normal dağılım eğrileri	121
Şekil 6.102. Kloroformun aktif karbonda adsorpsiyonu için bir seri boyutsuz zamanda yığın gaz fazı kütleli bileşiminin radyal yöndeki değişimi	122
Şekil 6.103. Aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneysel ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($F=3$ L/dak., $C_0=500$ ppmv).....	124
Şekil 6.104. Aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneysel ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv).....	124
Şekil 6.105. Aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneysel ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv).....	125
Şekil 6.106. Aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneysel ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv).....	125
Şekil 6.107. Aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneysel ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($F=5$ L/dak., $C_0=500$ ppmv).....	126

Şekil 6.108. Aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneysel ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($F=3$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	127
Şekil 6.109. Aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneysel ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)	127
Şekil 6.110. Aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneysel ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)	128
Şekil 6.111. Aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneysel ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	129
Şekil 6.112. Aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneysel ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($F=5$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)	129
Şekil E.1.1. Kloroforma ait çalışma eğrisi	143
Şekil E.1.2. Karbon tetraklorüre ait çalışma eğrisi	143

TABLoların LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Yaygın olarak bulunan uçucu organik bileşikler ve havada izin verilebilir konsantrasyon değerleri.....	5
Tablo 2.2. Uçucu Organik Bileşik (UOB) kontrol teknikleri için analizler	12
Tablo 2.3. Aktif karbon için tipik gözenek boyutu ve fiziksel özellikler.....	18
Tablo 2.4. Doğal ve yapay zeolitler ve birim hücre formülleri.....	21
Tablo 2.5. Birleştirilmiş prosesler için geliştirilen yatak veya reaktörlerin özellikleri	25
Tablo 2.6. Çeşitli bileşenlerin kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile uzaklaştırılmasında kullanılan gaz-katı reaksiyon tipi ve sorbent/katalizör bilgisi.....	26
Tablo 3.1. Farklı yatak tiplerinin kıyaslanması.....	32
Tablo 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan uçucu organik bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri	48
Tablo 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan aktif karbon ve klinoptilolit örneklerinin fiziksel özellikleri	60
Tablo 6.2. Çalışılan uçucu organik bileşiklerin aktif karbondaki Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri ve regresyon katsayıları.....	65
Tablo 6.3. Çalışılan uçucu organik bileşiklerin klinoptilolitteki Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri ve regresyon katsayıları.....	65
Tablo 6.4. Minimum akışkanlaşma, terminal hız ve bazı sabit değerleri.....	68
Tablo 6.5. Çalışılan katılarda kloroform ve karbon tetraklorürün teorik olarak hesaplanan moleküler, knudsen ve etkin difüzyon katsayı değerleri	119
Tablo 6.6. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbon ve klinoptilolit için hesaplanan ϕ_r değerleri	122

EKLERİN LİSTESİ

	Sayfa No
EK-1. Çalışma (kalibrasyon) eğrileri	143
EK-2. Sıçrama eğrilerinden faydalanarak adsorplanan UOB miktarının hesabı için örnek Mathcad programı	144
EK-3. Kolon boyunca sabit yığın gaz fazı konsantrasyonunda kütleli bileşiminin boyutsuz zaman ve radyal yönde değişimi için Mathcad programı	145
EK-4. Kolon boyunca değişken yığın gaz fazı konsantrasyonunda kütleli bileşiminin boyutsuz zaman ve radyal yönde değişimi için Mathcad programı	147

SİMGELER

A	: Boru kesit alanı [m^2]
b	: Langmuir sabiti [-]
Bi	: Biot sayısı [-]
C	: Konsantrasyon [$kmol/m^3$]
$C_{çıkış}$	: Sabit yatak kolonundan zamanla çıkan gaz konsantrasyonu [$kmol/m^3$]
C_0	: Başlangıç konsantrasyonu, Sabit yatak kolonuna gönderilen gaz konsantrasyonu, [$kmol/m^3$]
C^*	: Sabit yatak için boyutsuz konsantrasyon değeri [$C_0/C_{çıkış}$]
C_d	: Partikül sürüklenme sabiti [-]
d_p	: Partikül çapı [m]
d_p^*	: Boyutsuz partikül çapı [-]
$\bar{d}_p$	: Ortalama partikül çapı [m]
$\bar{d}_{pG}$	: Geometrik ortalama çap [m]
D	: Çap [m]
D_{AB}	: A bileşenin B içerisindeki moleküler difüzyon katsayısı [m^2/s]
D_{KA}	: A bileşenin knudsen difüzyon katsayısı [m^2/s]
D_e	: Etkin difüzyon katsayısı [m^2/s]
f_V	: Partiküllerin hareket halinde oldukları durumdaki çapa bağlı hacim fraksiyonuna göre partikül boyut dağılım fonksiyonu
f_v^*	: Partiküllerin hareket halinde oldukları durumdaki çapa bağlı hacim fraksiyonuna göre boyutsuz partikül boyut dağılım fonksiyonu
f_{V_0}	: Partiküllerin durgun halde oldukları durumdaki çapa bağlı hacim fraksiyonuna göre partikül boyut dağılım fonksiyonu
$f_{V_0}^*$	: Partiküllerin durgun halde oldukları durumdaki çapa bağlı hacim fraksiyonuna göre boyutsuz partikül boyut dağılım fonksiyonu
F	: Hacimsel gaz akış hızı [L/dak.]
g	: Yerçekimi ivmesi [m/s^2]
g_c	: Yerçekimi ivmesi düzeltme faktörü, SI birim sistemindeki değeri “1”
k	: Kütle transfer katsayısı [m^2/s]

k_F	: Freundlich sabiti, n' e bağılı olarak değişir
k_F^*	: Boyutsuz Freundlich sabiti [-]
L_{mf}	: Sabit yatakta akışkanlaşan partiküllerin yüksekliği [m]
M	: Sabit yatakta sıçrama (breakthrough) zamanı sonunda adsorplanmış madde miktarı [g]
M_A	: A bileşeninin molekül ağırlığı [kg/kmol]
M_B	: B bileşeninin molekül ağırlığı [kg/kmol]
$\dot{M}$	: Katı besleme hızı [g/s]
m	: Freundlich eşitliğindeki adsorplanan bileşenin katıdaki konsantrasyonu [kg/m ³ katı]
$\dot{m}_A$	: m 'nin zamana göre türevi [kg/m ³ katı/s]
n	: Freundlich üssü [-]
P	: Basınç [N/m ²]
Q^o	: Langmuir sabiti [-]
q	: Freundlich üssünün çarpmaya göre tersi (1/n) [-]
r	: Radyal yön [-], yarıçap [m]
r^*	: Boyutsuz yarıçap [-]
R	: İdeal gaz sabiti [J/molK]
Re	: Reynolds sayısı [-]
Re_p	: Partikül için tanımlanan Reynolds sayısı [-]
S_g	: Gözenekli bir katının yüzey alanı [m ² /g]
Sc	: Schmidt sayısı [-]
t	: Zaman [s]
t^*	: Boyutsuz zaman [-]
t_r	: Sıçrama (breakthrough) eğrilerinde çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna eşit olduğu zaman değeri [dak.]
T	: Sıcaklık [K]
u	: Çizgisel gaz akış hızı [m/s]
u_0	: Boş kolonda çizgisel gaz akış hızı [m/s]
u_{mf}	: Akışkan yataklarda minimum akışkanlaşma hızı [m/s]
u_r	: Katı gözeneklerinde adsorplanan bileşen için radyal hız [m/s]
u_t	: Partikül terminal hızı [m/s]
V_p	: d_p çapındaki küresel partikül hacmi [m ³]

V_g	: Gözenek hacmi [cm^3/g]
W	: İş [J]
x	: Eksenel yön [-], eksenel mesafe [m]
x^*	: Boyutsuz eksenel mesafe [m]
Y	: Katı gözeneklerinde adsorplanan bileşen için radyal yönde kütleel bileşim [kg/kg]
Y^*	: Katı gözeneklerinde adsorplanan bileşen için radyal yönde boyutsuz kütleel bileşim [-]
Y_B	: Adsorplanan bileşenin yığın gaz fazı kütleel bileşimi [kg/kg]
Y_B^*	: Adsorplanan bileşenin boyutsuz yığın gaz fazı kütleel bileşimi [-]
Y_{B0}	: Adsorplanan bileşenin başlangıç kütleel bileşimi [kg/kg]
Y_S	: Adsorplanan bileşenin partikül yüzeyindeki gaz fazı kütleel bileşimi [kg/kg]
Y_s^*	: Adsorplanan bileşenin partikül yüzeyindeki boyutsuz gaz fazı kütleel bileşimi [-]

Yunan Harfleri

ε_p	: Partikül gözenekliliği [-]
$\varepsilon_m, \varepsilon_{mf}$	: Sabit ya da akışkan yataktaki partiküllerin gözenekliliği [-]
μ	: Akışkan viskozitesi [kg/m s]
ξ	: Normalleştirilmiş çap [-]
ρ	: Yoğunluk [kg/m^3]
ρ_g	: Yığın gaz akımının yoğunluğu [kg/m^3]
ρ_p	: Partikülün katı yoğunluğu [kg/m^3]
σ_p	: Geometrik standart sapma [-]
τ_A	: Partikül difüzyonu zaman skalası [-]
τ_s	: Stokes zaman skalası [-]
φ	: Normalleştirilmiş çapa bağlı log-normal dağılım fonksiyonu
ϕ	: Toplam partikül hacim fraksiyon değeri [-]
ϕ^*	: Boyutsuz toplam partikül hacim fraksiyon değeri [-]
ϕ_T	: Partiküllerin tümünün terminal hıza ulaştığı durumdaki hacim fraksiyon değeri [-]
ϕ_s	: Partikül küresellik faktörü [-]

KISALTMALAR

BET: Brunauer-Emmet-Teller İzotermi

DC: Doğru Akım

GC: Gaz Kromatografisi

KBH: Katı Besleme Hızı

KSES: Kuru Sorbent Enjeksiyon Sistemi

PSA: Basınç Kontrollü Adsorpsiyon

RFR: Ters Akımlı Reaktör

SMBA: Simüle Edilmiş Yatak Adsorpsiyonu

TCD: Termal İletken Dedektör

TSA: Sıcaklık Kontrollü Adsorpsiyon

TÜBİTAK-MAM: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi

UOB: Uçucu Organik Bileşik

ÖZET

Doktora Tezi

GAZ AKIMLARINDAKİ UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN KURU SORBENT ENJEKSİYON TEKNİĞİ İLE GİDERİLMESİ

Mehmet KALENDER

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2009, Sayfa 149

Bu çalışmada, gözenekli katılardan aktif karbon ve klinoptilolitte uçucu organik bileşiklerden kloroform ve karbon tetraklorürün adsorpsiyonu sabit yatak ve kuru sorbent enjeksiyon tekniği kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, kuru sorbent enjeksiyon sistemi model eşitlikleri çözülerek deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Sabit yatak deneyleri, farklı başlangıç gaz fazı konsantrasyonlarında (130-1250 ppmv), 3 L/dak. gaz akış hızı, 1 atm basınç ve 40 °C sıcaklıkta yürütüldü. Kuru sorbent enjeksiyon sistemi deneyleri partikül temas süresi ve kuru sorbent enjeksiyon sisteminin filtre çıkışı deneyleri olmak üzere iki kısımda gerçekleştirildi. Partikül temas süresi deneyleri çalışılan katı ve uçucu organik bileşikler için farklı gaz akış hızı (3-5 L/dak.), başlangıç gaz konsantrasyonu (500-2000 ppmv), katı besleme hızı (0.0025-0.009 g/s) ile 1 atm basınç ve 40 °C sıcaklıkta yürütüldü. Kuru sorbent enjeksiyon tekniği filtre çıkışı deneyleri partikül temas süresi deneyleriyle aynı şartlarda yapıldı. Ayrıca, filtre çıkışı deneylerinin bir kısmı 30 ve 50 °C’de de gerçekleştirildi.

Sabit yatak deney sonuçlarından elde edilen sıçrama eğrilerinden faydalanarak çalışılan katı ve uçucu organik bileşikler için deneysel adsorpsiyon denge bilgileri ortaya kondu. Deneysel adsorpsiyon denge bilgileri Freundlich ve Langmuir izotermlerine uygulanarak izoterm sabitleri hesaplandı. Sonuç olarak çalışılan aktif karbon ve klinoptilolit örneklerinde kloroform ve karbon tetraklorürün adsorpsiyon denge bilgisinin her iki izotermle de uyumlu olduğu gözlemlendi.

Partikül temas süresi deneysel sonuçları, çalışılan her iki katıda da kloroform ve karbon tetraklorürün adsorplanma yüzde değerlerinin, incelenen diğer tüm parametrelerin sabit olduğu durumda, artan partikül temas süresi ile arttığını göstermiştir. Yine diğer tüm parametrelerin

sabit tutulduğu durumda, adsorpsiyonla uzaklaştırma yüzde değerlerinin katı besleme hızı artışıyla arttığı gözlenmiştir. Buna karşılık, partikül temas süresi deneylerinde başlangıç konsantrasyonu ve gaz akış hızı etkilerinin incelenmesiyle adsorplanma yüzde değerlerinin incelenen her iki parametredeki artışla azaldığı sonucu elde edilmiştir.

Kuru sorbent enjeksiyon sistemi filtre çıkışı deneylerinde incelenen diğer tüm parametrelerin sabit olduğu durumda filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonunun zamanla azaldığı gözlenmiştir. Bu durum adsorpsiyon prosesinin filtrede bir süre daha devam ettiğini göstermektedir. Bu azalma, katı besleme hızının artmasıyla daha belirgin bir şekilde meydana gelmiştir. Başlangıç konsantrasyonu artışıyla filtrede meydana gelen adsorplanma yüzde değerleri düşmüştür. Gaz akış hızının artmasıyla, partiküllerin filtreye daha kısa sürede ulaşmasından dolayı filtre çıkışındaki gaz konsantrasyonu daha hızlı bir şekilde azalmıştır. Filtre çıkışı deney sonuçları adsorplanma yüzde değerlerinin artan sıcaklıkla azaldığını göstermiştir.

Sabit yatak ve kuru sorbent enjeksiyon sisteminde gerçekleştirilen tüm deney sonuçlarından aktif karbon ve klinoptilolite kloroformun karbon tetraklorüre göre daha iyi adsorplandığı; bununla beraber çalışılan uçucu organik bileşiklerin klinoptilolite nazaran aktif karbonda daha fazla tutulduğu görülmüştür.

Aktif karbonda kloroform ve karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için model eşitliklerinin çözümü ile deneysel sonuçların genel olarak uyumlu olduğu belirlenmiştir. Çalışmalarda kullanılan klinoptilolit partiküllerinin geometrik standart sapma değerinin büyük olmasından dolayı model eşitliklerinin çözümünden sağlıklı bir sonuç alınamamıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, sabit yatak, kuru sorbent enjeksiyon tekniği, modelleme, uçucu organik bileşikler, aktif karbon, klinoptilolit.

ABSTRACT

PhD Thesis

THE REMOVAL OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY DRY SORBENT INJECTION TECHNIQUE FROM GAS STREAMS

Mehmet KALENDER

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

2009, Pages 149

In this study, the adsorption of volatile organic compounds (chloroform and carbon tetrachloride) on porous solids (activated carbon and clinoptilolite) was investigated by the use of a fixed bed and dry sorbent injection (DSI) technique. Furthermore, DSI model equations were solved and compared with the experimental results.

The fixed bed experiments were carried out at atmospheric pressure, the temperature of 40 °C, 3 L/min. gas flow rate and varying initial gas phase concentrations (130-1250 ppmv). Two different DSI experiments were conducted: 1. particle residence time experiments (at 1 atm, the temperature of 40 °C; at different gas flow rates, 3-5 L/min., initial gas phase concentrations, 500-2000 ppmv, and solid feeding rates, 0.0025-0.009 g/s) and 2. the dry sorbent injection system's filter out experiments (at the same of experimental conditions at the particle residence time experiments, but for temperatures ranging from 30 °C to 50 °C).

The experimental adsorption equilibrium knowledge of volatile organic compounds studied in activated carbon and clinoptilolite was proved by the use of breakthrough curves obtained from the fixed bed experimental results. The Freundlich and the Langmuir isotherm parameters were calculated by using the experimental adsorption equilibrium data. As a result, it was observed that the experimental adsorption equilibrium data of chloroform and carbon tetrachloride on activated carbon and clinoptilolite samples studied was also in agreement with the both isotherms.

The particle residence time experimental results show that the adsorbed percent values of chloroform and carbon tetrachloride on activated carbon and clinoptilolite studied increase

with both the increasing particle residence time and the increasing solid feeding rate. In contrast to, it is observed that the adsorbed percent values of chloroform and carbon tetrachloride on activated carbon and clinoptilolite studied decrease with the increasing initial bulk gas phase concentration and the increasing gas flow rate.

In DSI filter out experiments, it was observed that the concentration of gas phase at the filter out decreased with time. This situation showed that the adsorption process in the filter was still undertaken. The decrease of gas phase concentration at the filter out was dramatically occurred with the increasing solid feeding rate. The adsorbed percent values of chloroform and carbon tetrachloride on the both solids in the filter decreased with the increasing initial bulk gas concentration. The concentration of gas phase at the filter out also decreased with the increasing of the gas flow rate. The filter out experiment results showed that the adsorbed percent values were decreased with the increasing temperature.

It is observed that the adsorption of chloroform on activated carbon and clinoptilolite was more than that carbon tetrachloride for all experimental results carried out in the fixed bed and DSI system. However, adsorption on activated carbon of volatile organic compounds studied was more than that clinoptilolite.

The results of DSI model equations solution were generally in agreement with the experimental results for the adsorption on activated carbon of chloroform and carbon tetrachloride. Because of the geometric standard deviation value, the DSI model solution for the adsorption on clinoptilolite of the both volatile organic compounds was weakly in agreement with experimental data.

Key Words: Adsorption, fixed bed, dry sorbent injection technique, modelling, volatile organic compounds, activated carbon, clinoptilolite.

1. GİRİŞ

Dünyada baş döndürücü bir hızla gelişen teknoloji paralelinde ilerleyen sanayi faaliyetleri toplumların yaşam kalitesini yükseltmeye devam etmektedir. İhtiyaçların sınırsız olması gerçeğinin itici güç olduğu bu faaliyetler birtakım olumsuz sonuçları da beraberinde getirmektedir. Çevre kirliliği bu olumsuz sonuçların başında gelmektedir. Hava, su ve toprak çevreyi oluşturan unsurlardır. Çevre kirliliği bu unsurların doğal yapısında meydana gelen olumsuz bozulmalardır. Endüstriyel, kentsel, evsel, tarımsal vb. atıkların gelişigüzel ve kontrolsüz bir şekilde çevreye verilmesi ciddi ve geri dönülemez çevre kirliliklerine neden olabilmektedir. Gelişmiş ülkeler çevre politikaları gereği sanayilerinden çevreye salınan her türden kirleticiler için bir takım sınırlamalar oluşturmuştur. Kirleticilerin çevre ortamında bulunma limitleri belirlenirken yapılan bilimsel literatür çalışmaları göz önünde bulundurulmaktadır.

Hava kirliliği etkisini gösterme açısından diğer çevre kirliliklerine göre birincil derecede öneme sahiptir. Birçok kaynaktan alıcı ortama verilen toz parçacıkları, karbon oksitler (CO_x), azot oksitler (NO_x), kükürt oksitler (SO_x) gibi asidik gazlar ve uçucu organik bileşikler (UOB) başlıca hava kirleticilerdir. Kimyasal ve petrokimyasal prosesler başta olmak üzere sayısız kaynaktan salınan hava kirleticiler solunum yoluyla canlı organizmalara, asit yağmurları şeklinde yapılara, küresel ısınma gibi genel çevre kirliliği gibi çok sayıda zararlı ve oldukça ciddi problemlere neden olur (Khan ve Ghoshal, 2000; Lee vd., 2008).

Endüstriyel ve evsel atık suların doğal su kaynakları ile karışması sonucu suyun kalitesini bozacak seviyede organik, inorganik, radyoaktif ve biyolojik herhangi bir maddenin bulunması su kirliliği olarak tanımlanır. Su kirliliği sonucu gün geçtikçe canlılar için hayati derecede önemli olan temiz ve içilebilir su kaynakları yok olmaktadır. Uçucu organik bileşiklerin denizlere karışarak denizaltı yaşamını etkileyecek derecede kirliliğe neden olduğu yapılan literatür çalışmaları ile ortaya konmuştur (Gschwend vd., 1982; Mantoura vd., 1982; Yamamoto vd., 1997; Kerbachia vd., 2006).

Tarımsal faaliyetler başta olmak üzere kentsel, endüstriyel ve evsel atıkların toprağa verilerek onun doğal olan fiziksel, kimyasal, biyolojik ve jeolojik yapısında meydana gelen değişim ve bozulmalar toprak kirliliğidir. Bilinçsiz tarımsal ilaçlama, gübreleme, sulama vb. gibi faaliyetlerin yanında hava ve su kirliliğinden kaynaklanan toprak kirliliği zamanla verimli tarımsal arazilerin çoraklaşmasına yol açmaktadır.

Görüldüğü gibi temiz, sıhhatli ve yaşanabilir bir çevrede hayat sürmek için yukarıda kısaca bahsedilen çevre kirliliği ile mücadele birincil derecede zorunludur.

Kimyasal ve petrokimyasal birçok proses endüstrisi tarafından çevreye salınan kirleticiler arasında en önemli bileşik gruplarından biri uçucu organik bileşiklerdir. Uçucu

organik bileşikler hava ortamına direkt oluştukları kaynaklarında buharlaşmayla, su ortamına yağmur ve atık sular vasıtasıyla, toprağa da suda çözünerek ve toprak içerisinde bozunmak suretiyle karışırlar. Sayısız ürünün yapımında kullanılan çözücüler, incelticiler, kaydırıcılar, endüstriyel ve kentsel faaliyetler için fosil yakıtların yanması sonucu oluşan baca gazı emisyonları, özellikle kentsel yaşamın sonucu oluşan atıkların yakılması başlıca uçucu organik bileşik kaynaklarıdır. Çevreye salıverilme kaynaklarında ortamdaki uzaklaştırılmayan uçucu organik bileşikler başta insan olmak üzere canlılar üzerinde son derece zararlı etkilere sahiptir. Uçucu organik bileşiklerden bazıları kanserojen etkiye sahip olup son derece toksiktir. Tahriş edici özellikteki uçucu organik bileşikler ayrıca yapraklarda çürümelere yol açarak bitkilerin yaşamsal faaliyetinin temelini teşkil eden fotosentezi olumsuz yönde etkiler. Uçucu organik bileşikler toprakta da yararlı organik maddenin kimyasal yapısını bozarak kirliliğe neden olur (Ruddy ve Carroll, 1993; Ruhl, 1993; Hwang vd., 1997; Giaya vd., 2000; Cabbar ve Bostancı, 2001; Parmar ve Rao, 2009).

Yukarıda kısaca açıklandığı üzere çevrede bulunma limitlerinin dışında olması halinde son derece tehlikeli sonuçların doğmasına neden olan uçucu organik bileşiklerin oluştukları kaynaklardan uzaklaştırılarak çevreye kontrollü bir şekilde verilmesi gerekir. Diğer taraftan bu bileşiklerden pahalı ve az bulunanların geri kazanılarak tekrar kullanılması proses ekonomisi açısından önem taşımaktadır. Literatürde uçucu organik bileşiklerin çevreye salıverilme kaynaklarında uzaklaştırılmasına yönelik geliştirilen yöntemler oksidasyon ve bio-filtrasyon olmak üzere iki sınıfta toplanmıştır. Uzaklaştırma yönteminde uygulanan işlemle uçucu organik bileşiğin kimyasal yapısı tamamen bozulmaktadır. Geri kazanım yöntemleri ise absorpsiyon, kondenzasyon, membran ayırma ve adsorpsiyon başlıkları altında toplanabilir (Hwang vd., 1997; Khan ve Ghoshal, 2000; Gupta ve Verma, 2002; Tsai, 2002; Tsai vd., 2002; Ghoshal ve Manjare, 2002).

Uçucu organik bileşiklerin giderilmesi ve geri kazanım teknikleri arasında proses şartları ve uygulanabilirliği yönünden birçok avantaja sahip yüksek yüzey alanlı adsorbentlerin kullanıldığı adsorpsiyon prosesi en çok tercih edilen yöntemdir. Uygulamada adsorpsiyon için adsorbent olarak kullanılan materyallerden en önemlileri silika jel, aktif alümina, aktif karbon, zeolit ve aktif kildir. Bu adsorbentlerden aktif karbon sahip olduğu hidrofobik ve organofilik yüzey özelliklerinden ötürü kirli su ve hava akımlarının saflaştırılması, çözücü uzaklaştırma ve geri kazanma, şekerde renk bozulmasını önleme gibi çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Son zamanlarda uygulamada sıklıkla kullanılmaya başlayan bir diğer adsorbent türü ise zeolitlerdir. Zeolitler sahip oldukları elek tipi gözenek yapısıyla molekülleri seçimli olarak adsorplama özelliğine sahiptir. Doğal halde bulunan zeolitler olduğu gibi yapay olarak üretilen

zeolitler de adsorbent olarak kullanılmaktadır (Ruthven, 1984; Coulson ve Richardson, 1991; Do, 1998; Ponec vd., 1974).

Adsorpsiyon, genellikle adsorbentle doldurulmuş sabit bir yatakta gerçekleştirilir. Literatürde sabit yatak modellenmesine ilişkin birçok çalışma mevcuttur (Ruthven, 1984; Middlmann, 1998; Do, 1998).

Sabit yataklarda adsorpsiyonda karşılaşılan birtakım zorluklar yeni adsorpsiyon teknikleri üzerinde çalışılmasına yol açmıştır. Bu zorluklardan en önemli olanları şunlardır: i. Sabit yataklarda kullanılan partikül boyutu mm seviyesinde olmalıdır, ii. Sabit yataklarda oluşan kolon boyunca basınç düşüşü adsorpsiyon prosesini önemli ölçüde etkilemektedir, iii. Sabit yataklarda adsorplanan bileşenin adsorbentin aktif bölgelerine ulaşımı geliştirilen diğer tekniklere göre daha zordur. Sabit yataklara alternatif olarak geliştirilen tekniklerden başlangıçta asidik gaz giderilmesinde kullanılan kuru sorbent enjeksiyon tekniği adsorpsiyon prosesi için ilgi odağı olmuştur. Kuru sorbent enjeksiyon tekniği katı sorbentin kuru halde uzaklaştırılması ve/veya geri kazanılması istenen bileşenin bulunduğu gaz akımında püskürtülmesi esasına dayanmaktadır. Kolon boyunca gaz akımı ile birlikte hareket eden sorbent kolon çıkışına yerleştirilen bir filtre ya da siklon kullanılarak atmosfere verilen gaz akımından uzaklaştırılmaktadır. Böylece sorbent kolonda hem filtreye ulaşılncaya kadar geçen süre içinde (partikül temas süresi) hem de filtrede uzaklaştırılacak bileşenle etkileşmektedir. Bu yöntemle asidik gaz giderilmesine ilişkin literatürde birçok çalışma mevcuttur (Stouffer vd., 1989; Duo vd., 1993a; 1993b; Duo vd., 1994; Duo vd., 1995; Peukert, 1996; Duo vd., 1996; Shemwell vd., 2000; Kaiser vd., 2000; Wu vd., 2004; Michael vd., 2007; Chibante vd., 2007).

Yukarıda kısaca özetlendiği gibi kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile asidik gaz giderilmesi üzerine teorik ve deneysel birçok çalışma yapılmıştır. Literatürde gaz akımlarından adsorpsiyon işlemi ile uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması veya geri kazanılması için kuru sorbent enjeksiyon tekniğinin kullanıldığı çalışma sayısı yok denecek kadar azdır. Tam yanmanın gerçekleşmediği durumlarda oluşan gaz akımlarında yarı uçucu dioksin ve furanlar için kuru sorbent enjeksiyon tekniğinin kullanılabileceği Cudahy ve Helsel (2000) tarafından yapılan çalışmada ifade edilmektedir. Allen vd. (2001a) bir gaz akımına enjeksiyon ile verilen adsorbent partiküllerinde adsorplanan bileşen için teorik matematiksel eşitlikleri ortaya koymuştur. Aynı çalışmada ortaya konan eşitlikler farklı gaz akış hızı ve adsorbent besleme hızı gibi parametrelerde çözülmüş ve sonuçlar irdelenmiştir. Teorik ve deneysel sonuçların birlikte değerlendirildiği diğer çalışmalarda oldukça uyumlu sonuçlar elde edilmiştir (Archer vd., 2000; Allen vd., 2001b). Benzer bir çalışma aktif karbonda toluen buharının adsorpsiyonu için yapılmıştır (Tierney vd., 2006).

Bu çalışmada, aktif karbon ve doğal zeolit grubundan klinoptilolitte klorlu uçucu organik bileşiklerden kloroform ve karbon tetraklorürün adsorpsiyonu sabit yatak ve literatürde yapılan çalışma sayısı oldukça kısıtlı olan kuru sorbent enjeksiyon tekniği kullanılarak incelenmiştir. Sabit yatak deneyleri farklı başlangıç gaz konsantrasyonlarında (130-1250 ppmv), 40 °C sıcaklık, 1 atm basınç ve 3 L/dak. gaz akış hızında gerçekleştirilmiştir. Sabit yatak deneylerinde pelet halde olan katı adsorbentler kullanılmıştır.

Kuru sorbent enjeksiyon tekniği kullanılarak yapılan deneyler partikül temas süresi ve filtre çıkışı deneyleri olmak üzere iki kısımda yürütülmüştür. Her iki kısımda da toz halde bulunan (<100 mikron) katı örnekleri kullanılmıştır. Partikül kalış süresi deneyleri, iki farklı katı (aktif karbon ve klinoptilolit), iki farklı uçucu organik bileşik (kloroform ve karbon tetraklorür), üç farklı gaz akış hızı (3, 4 ve 5 L/dak.), üç farklı başlangıç gaz konsantrasyonu (500, 1000 ve 2000 ppmv), üç farklı katı besleme hızı (0.0025, 0.006 ve 0.009 g/s), 1 atm basınç ve 40 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Kuru sorbent enjeksiyon tekniği filtre çıkışı deneyleri partikül kalış süresi deneyleriyle aynı şartlara ilave olarak bazı deneylerin 30 ve 50 °C’de de yapılmasıyla yürütülmüştür.

Bu çalışmanın son kısmında, kuru sorbent enjeksiyon tekniği için literatürde türetilmiş model eşitlikleri Mathcad kullanılarak sonlu farklar metodu ile çözülüp, model eşitlikleri ile deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır.

2. UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER: KAYNAKLARI, ÇEVREYE ETKİLERİ, GİDERİLME VE GERİ KAZANILMA TEKNİKLERİ

2.1. Uçucu Organik Bileşikler, Kaynakları ve Çevreye Etkileri

Oda sıcaklığında en az 10 Pa'lık buhar basıncına sahip olan organik bileşikler uçucu organik bileşik (UOB) olarak tanımlanır. Uçucu organik bileşikler kimyasal, petrokimyasal ve buna benzer diğer birçok endüstriden alıcı çevre ortamına verilen kirleticilerdendir. Çözücü, inceltici, temizleyici ve kaydırıcı gibi kimyasalların buharlaşması, endüstriyel ve kentsel faaliyetler için fosil yakıtların yanması sonucu oluşan baca gazı emisyonları, kentsel yaşamın sonucu oluşan atıkların yakılması, petrol rafinerileri ve istasyonları vb. gibi sayısız uçucu organik bileşik kaynağı bulunmaktadır. Bu kaynaklardan salınan uçucu organik bileşikler dört ana grup olarak sınıflandırılabilir: i. halojenli hidrokarbonlar ve floroklorokarbonlar ile perflorokarbonlar, ii. aromatik hidrokarbonlar, iii. mono ve poli alkoller, iv. ketonlar. Yaygın olarak bulunan uçucu organik bileşikler ve hava ortamında maksimum izin verilebilir konsantrasyon değerleri Tablo 2.1'de verilmiştir. Uçucu organik bileşikler alıcı çevre ortamına genel olarak endüstriyel baca gazı emisyonu, bu bileşiklerin mevcut olduğu tanklardan yükleme esnasındaki kayıplar, proses elemanlarının havalandırmalarındaki kaçaklar, taşıma boru ve ekipmanlarından sızmalar, atık su akımları, ısı değiştirici sistemlerinde soğutma ajanlarının buharlaşması vb. şeklinde verilmektedir (Schefflan ve Jacobs, 1973; Srivastava ve Eames, 1998; Khan ve Ghoshal, 2000; Pires vd., 2001; Ghoshal ve Manjare, 2002).

Tablo 2.1. Yaygın olarak bulunan uçucu organik bileşikler ve havada izin verilebilir konsantrasyon değerleri (Giaya vd., 2000; Khan ve Ghoshal, 2000; Pires vd., 2001; Schefflan ve Jacobs, 1973)

Uçucu organik bileşik adı	Havada izin verilebilir maksimum konsantrasyon	
	ppmv	mg/L
Asetaldehit	200	0.360
Aseton	500	1.186
Benzen	35	0.111
Etil asetat	400	1.440
Hekzan	500	1.760
Heptan	500	2.045
İzopropil alkol	400	1.022
Karbontetraklorür	50	0.315
Kloroform	100	0.487
Ksilen	200	0.868
Metanol	200	0.262
Metil klorür	100	0.207
Monoklorobenzen	75	0.345
Nafta (petrol ürünü)	500	2.000
Stiren monomer	200	0.850
Trikloroetilen	100	0.537
Toluen	200	0.752

Oluştukları kaynakta çevreye verilmeden önce uzaklaştırılmayan uçucu organik bileşikler çevreye ve dolayısıyla canlılara ciddi boyutta zarar verici etkilere sahiptir. Küresel ısınma bu etkilerden önemli sayılan bir çevre sorunudur. Kloroflorokarbonlar ozon tabakasının bozunmasına yol açarak güneşten gelen zararlı -uv ışınlarının yeryüzüne geçmesini kolaylaştırır (Tsai, 2002). Bu durum küresel ısınmaya sebep olur. Yerkürenin ısı dengesinin bozulmasına neden olan küresel ısınma sonucu buzulların erimesi göz ardı edilemeyecek seviyelere ulaşmıştır (Mote ve Kaser, 2007). Böylece uçucu organik bileşikler yerkürede iklim başta olmak üzere birçok olumsuz değişikliğe neden olabilir.

Havaya direkt buharlaşma yoluyla kolaylıkla karışabilen uçucu organik bileşikler solumayla canlılara geçerek ölümcül derecelere kadar varabilen sonuçlara yol açabilmektedir. Bazı uçucu organik bileşikler tahriş edici özelliği ile göz ve deride kalıcı da olabilecek sağlık sorunlarına neden olabilir. Uçucu organik bileşikler yapraklarda birikerek fotosentezi etkileyecek derecede etki ile bitkileri çürütürler. Kanserojen olan diğer bir kısım uçucu organik bileşikler ise toksin etkisiyle canlı ölümlerine yol açabilirler (Khan ve Ghoshal, 2000).

Su ortamına suda çözünerek ya da gaz fazla birlikte taşınarak karışan UOB'ler su kirliliği meydana getiriler. Su ortamında taşınarak kirliliğe sebep olan ve özellikle biyolojik parçalanma süresi uzun olan (Tsai, 2002) uçucu organik bileşikler suda yaşayan canlıları ve algler ve su yosunları gibi su altında yaşayan bitkileri olumsuz yönde etkilemektedir (Gschwend vd., 1982; Mantoura vd., 1982; Kerbach vd., 2006). UOB'ler toprak organik maddesi ile reaksiyona girerek onun kimyasal yapısını bozarlar. Literatürde UOB'lerin toprakta taşınım parametrelerinin belirlenmesine ilişkin birçok çalışma yapılmıştır (Goss, 1993; Cabbar, 1999; Yaşyerli, 1999; Kalender ve Akosman, 2004).

Gelişmiş ülkeler çevre politikaları ile zararlı çevre etkilerine sahip uçucu organik bileşiklerin havada bulunması gereken maksimum izin verilebilir konsantrasyon değerlerini belirlemişlerdir. Bunun neticesi olarak endüstriyel proseslerden üretim esnasında çevreye salınan kirleticileri belirlenen konsantrasyon değerlerine düşürmeleri konusunda yaptırımlar ortaya çıkmıştır (Gupta ve Verma, 2002; Tsai, 2002). Örneğin 1995'te Montreal protokolü gereği ozon tabakasına zarar veren kloroflorokarbonlar, 1,1,1-trikloroetan ve karbon tetraklorür gibi halojenli bileşikler için sınırlama getirilmiştir (Tsai, 2002). Küresel ısınmayla mücadelede Kyoto protokolü bu türden yaptırımlara örnek sınırlama çalışmalarındandır.

Uçucu organik bileşiklerin sahip oldukları zararlı çevresel etkilerden ötürü bulundukları ortamlardan uzaklaştırılmalarının yanı sıra proses ekonomisi açısından geri kazanılmaları da önemlidir (Hwang vd., 1997; Khan ve Ghoshal, 2000).

Yukarıda özetlendiği üzere uçucu organik bileşiklerin oluştukları kaynaklarda çevreye verilmeden önce bulundukları ortamlardan uzaklaştırılmaları ve/veya geri kazanılmaları gerekmektedir.

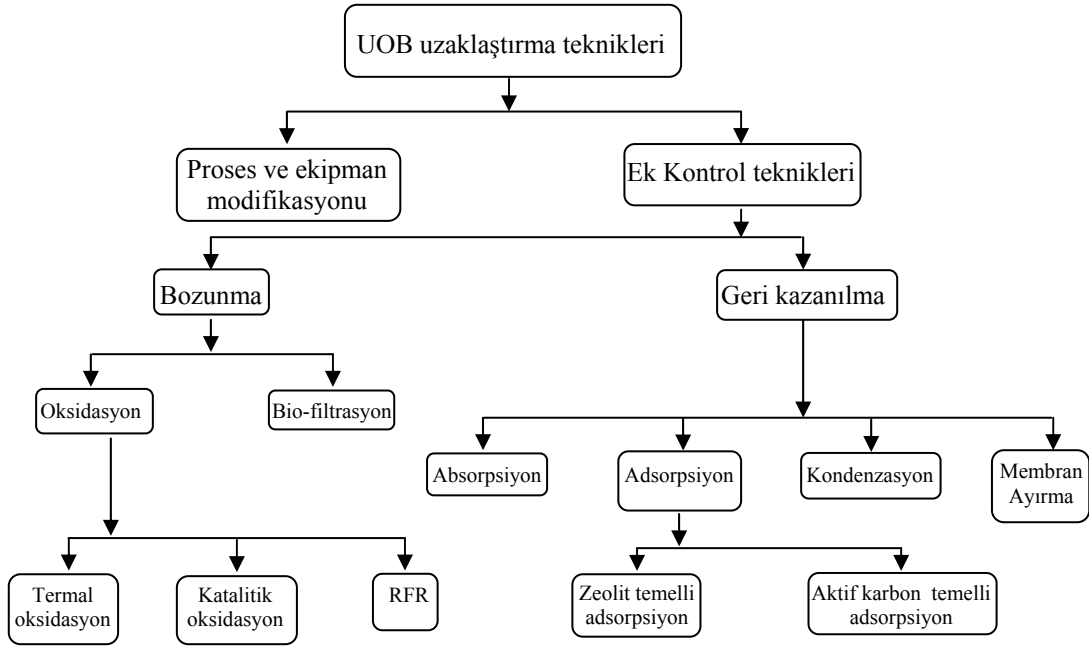
2.2. Uçucu Organik Bileşiklerin Giderilme ve Geri Kazanılma Teknikleri

Uçucu organik bileşik emisyonlarını kontrol etmek için geliştirilen teknikleri proses ekipman modifikasyonu ve ilave kontrol teknikleri olmak üzere iki kısımda toplamak mümkündür. Proses ve ekipman modifikasyonu ile UOB emisyon kontrolü; proses ekipmanı, hammadde ve proses değişkenleri modifiye edilerek yapılır. Diğer bir deyişle proseste yapılan değişiklikle UOB üretimi azaltılmış olur. Ek kontrol teknikleri ise UOB'lerin çevreye salınmadan önce uzaklaştırma ve geri kazanılma tekniklerini içermektedir. Tüm bu teknikleri bir arada gösteren bir şekil Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

Proses ve ekipman modifikasyonu genellikle UOB'lerin kaynaklarındaki oluşumunu azaltmasından dolayı çok tercih edilen bir yöntemdir. Modifikasyonlar, UOB oluşumunu azaltmak için proseste farklı hammadde kullanımı, UOB'in oluşumunu veya uçuculuğunu en aza indirmek için işletme şartlarındaki değişimler ve çevreye kaçakları azaltıcı ekipman dizaynı şeklindedir. UOB'ler kaynaklarındaki açık kapların üst kısmından buharlaşma, havalandırma, flanj veya vanalardan sızmalar ve proseste üretilme gibi yollarla çevreye salınacağından, ekipman modifikasyonları bu bölgelerin iyi bir şekilde kontrolünden ibaret olacaktır. Bu da kapların parça disklerle veya buhar emisyonlarını içeren basınç/vakum havalandırma başlıklarıyla sağlanabilir. Proses ve ekipman modifikasyonu UOB'in çevreye salınmasını bir ölçüde azaltsa da tek başına yeterli olmayan bir durumdur. Bu nedenle ilave kontrol tekniklerinin uygulanması gerekmektedir. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi ek kontrol tekniklerini bozunma ile giderme ve geri kazanım teknikleri olmak üzere iki kısımda incelemek mümkündür.

2.2.1. Uçucu Organik Bileşiklerin Bozunma Yöntemiyle Uzaklaştırılması

Uçucu organik bileşiklerin bozunma ile uzaklaştırılması bu bileşiklerin termal, katalitik ya da ters akımlı reaktörlerde yakılması ve bio-filtrasyonla CO₂ ile bio-kütleyle dönüştürülmesi işlemidir. Uçucu organik bileşiklerin bozundurularak bulundukları ortamlardan uzaklaştırılması bir taraftan çevre korumasını sağlarken diğer taraftan yeni enerji kaynağı oluşturmaktadır.



Şekil 2.1. Uçucu organik bileşik emisyon kontrol tekniklerinin sınıflandırılması

2.2.1.1. Termal, katalitik ve ters akımlı reaktörlerde oksidasyon

Uçucu organik bileşiklerin oksidasyonla bozundurularak giderilmesinde yanma sonucu oluşan ısıdan yararlanmak mümkündür. Termal oksitleyicilerde uçucu organik bileşiklerin ekonomik olarak bozunması sağlanabilir. Ancak gaz akımında organik madde içeriğinin düşük konsantrasyonlarda olması proses ekonomisini olumsuz yönde etkiler. Ayrıca 1000 °C'ye yakın sıcaklıklardaki işletme sıcaklıklarında yüksek seviyede NO_x'ler (burada azot havadan gelir) meydana gelmesi, havalandırma akımlarında bulunması muhtemel halojenli bileşikler ise kendilerine karşılık gelen asitlerine dönüşmesi ikincil bir kirliliğe neden olur. Böylece azımsanmayacak seviyede korozyona dirençli yapı malzemesi ekipman temizlik maliyetleri ortaya çıkar. Bundan başka gerektiği durumlarda özellikle düşük konsantrasyonlu gaz akımları için gerekli proses ısısı için ek yakıtı ihtiyaç duyulur (Ruddy ve Carroll, 1993; Khan ve Ghoshal, 2000; Tsai vd., 2002).

Katalitik oksidasyon termal oksidasyonunun daha verimli çalışmasını sağlamak amacıyla geliştirilmiş bir tekniktir. Katalitik oksidasyonda kullanılan katalizörler (platin, palladyum) dönüşmeyen uçucu organik bileşiklerin ve CO'nun CO₂'e dönüşmesini katalizler. Böylece yüksek oranda dönüşüm elde etmek için yüksek sıcaklıklar gerekmez. Fakat katalizörlerin pahalı olması, S, Cl⁻ ve silikon gibi safsızlıkların olması durumunda katalizörün zehirlenmesi,

zehirlenmiş katalizörlerin bir atık ürün teşkil etmesi ve yüksek sıcaklıklarda katalizör destek materyallerinin bozunması gibi nedenler katalitik oksidasyon yönteminin kullanımında sınırlamalara yol açar (Khan ve Ghoshal, 2000).

Oksidasyonla bozundurma yoluyla uçucu organik bileşiklerin giderilme yöntemlerinden biri de adyabatik olarak çalışan ters akışlı reaktör (RFR) tekniğidir. Bu teknik kirli gaz akımlarından uçucu organik bileşikleri uzaklaştırmada güçlü bir alternatiftir ve halen gelişme aşamasındadır. Ters akışlı bir sistemin kullanılmasının en büyük avantajlarından biri herhangi bir dış enerji ihtiyacına gerek kalmaksızın ototermal bir prosesle çalışmasıdır. Bununla beraber ters akımlı bir reaktörün tasarımında başlangıç yatırımının ve bakım maliyetinin yüksek olması bu tekniğin en önemli dezavantajıdır (Khan ve Ghoshal, 2000).

2.2.1.2. Bio-filtrasyon

Başlangıçta atık gazların kötü kokusunu azaltmak için kullanılan bio-filtrasyon prosesinin çeşitli endüstriyel aktiviteler sonucu oluşan uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında ucuz ve etkin bir proses olduğu kanıtlanmıştır (Ottenger ve Oever, 1983). Bio-filtrasyon tekniğinin temeli organik bileşiklerin dönüşüm reaksiyonlarında mikroorganizmaların (genellikle de bakterilerin) kullanılmasıdır. Böylece akışkan akımındaki organik kirleticiler CO₂ ve biokütleye dönüştürülür. Bir Bio-filtre genellikle dolgu bir kolondan ibarettir. Orta ölçekli işletme şartlarında biyolojik arıtım prosesi genellikle diğer birçok saflaştırma işleminde sıklıkla karşılaşılan diğer bir çevre ortamının (gaz-katı veya gaz-sıvı) kirliliğine neden olmaz. Ayrıca düşük konsantrasyonlarda organik bileşik içeren kirli gaz akımlarının saflaştırılmasında ve koku gidermede bio-filtrasyon yöntemi iyi bir etkinliğe sahiptir. Bio-filtre etkinliği kirleticinin parçalanabilirliğine bağlıdır. Buna karşın Antrofojenik (insanın genlerinin gelişmesi ile ilgili) bileşikler mikrobiyal enzimatik reaksiyonlara direnç gösteren kompleks bağ yapılarını içerebilir. Böylece oksidasyon tamamlanamayabilir ve hatta başlangıç bileşiklerinden daha toksin yan ürünler meydana gelebilir. Örneğin trikloroetilenin aerobik transformasyonu esnasında çok toksin bir yan ürün olan vinil klorür oluşabilir. Bu bio-filtrasyon tekniğinin dezavantajlarından biridir.

2.2.2. Uçucu Organik Bileşiklerin Geri Kazanılma Teknikleri

Gaz akımlarında bulunan uçucu organik bileşiklerin geri kazanılmasında kullanılan en yaygın teknikler kondenzasyon, absorpsiyon, membran ayırma ve adsorpsiyon şeklinde sınıflandırılabilir.

2.2.2.1. Kondenzasyon

Kondenzasyon ayırma işleminin yapılacağı ortamdan ısı çekme esasına dayanan soğutma işlemiyle buharın sıvıya dönüştürüldüğü prosestir. Böylece buhar halinde bulunan uçucu organik bileşikler bulundukları gaz akımlarından soğutularak yoğunlaştırılabilir (Schefflan ve Jacobs, 1973; Middleman, 1998; Coulson ve Richardson, 1991). Kondenzasyon ile gaz akımlarından uçucu organik bileşik geri kazanılması gaz akımındaki konsantrasyonu 5000 ppmv ve kaynama noktası yaklaşık 37 °C'nin üstünde olan bileşikler için etkin bir yöntemdir. Düşük konsantrasyon ve kaynama noktasına sahip gaz akımlarına kondenzasyon tekniğinin uygulanması işletme masrafını artırmaktadır. Kondenzasyon tekniğinde karşılaşılan bir başka sorun ise ısı değiştirici yüzeylerinde meydana gelebilecek polimerizasyon reaksiyonu ve onun istenmeyen yan ürünleridir (Khan ve Ghoshal, 2000; Tsai vd., 2002). Literatürde kondenzasyon metodunun adsorpsiyon tekniği ile birlikte kullanıldığı sistemler üzerine bir çalışma yapılmış ve uzaklaştırma veriminin arttığı sonucu elde edilmiştir (Gupta ve Verma, 2002).

2.2.2.2. Absorpsiyon

Gaz akımlarının uygun sıvı çözücülerle temasa getirilerek gazların çözündürülmesiyle (sıyırma) geri kazanım tekniği absorpsiyon olarak adlandırılır. Absorpsiyon işlemi kütle transferini kolaylaştırmak için gerekli olan sıvı-gaz yüzey alanını oluşturmak için özel olarak tasarlanan absorber kulelerinde gerçekleştirilir. Kuleler dolgulu ya da raflı olacak şekilde tasarlanabilir. Tasarımda dolgu malzemesi veya raflar sıvının buharla daha çok temas etmesini sağlamak amacıyla kullanılır. Uçucu organik bileşiklerin geri kazanılmasında absorpsiyon sistemi dizayn edilirken sistem kapasite aralığı 60-2800 m³/dk ve UOB konsantrasyonu 500-5000 ppm olarak düşünülmelidir. Diğer sistemlerde olduğu gibi uçucu organik bileşik geri kazanım absorberlerinde de tasarım yapılırken gaz-sıvı denge bilgisi, gaz ve sıvı akış hızları, sıvı-gaz temas bilgisi ve kütle dengesi göz önünde bulundurulur. Dalgulu kolonlarda dolgu ya rasgele ya da belirli bir istifle yapılabilir. Dalgulu yatak sıyırıcıları düşük çözünürlüklü kirleticiler durumunda sıvı ve buhar kalış süresinin yüksek kalış süreleri (>10 s) kullanılarak işletilir (Schefflan ve Jacobs, 1973; Khan ve Ghoshal, 2000).

2.2.2.3. Membran Ayırma

Başlangıçta tuz giderme prosesleri için kullanılan membran tekniği daha sonraları gaz penetrasyonu ve ters osmoz, kirli havadan çözücü (UOB) geri kazanılması gibi uygulamalarda

da kullanılmıştır. Membran tekniğinin uçucu organik bileşik geri kazanılmasında uygulanması deneysel araştırma safhasındadır. Uygulamada polimerik filmler, kompozit silikon plastik, aromatik poliamid gibi materyaller membran ve polieter (imid) ve polihidratoine gibi materyaller de membran destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yapılan bir literatür çalışmasında aromatik poli membranların kirli havanın miktarı bağıl olarak düşük olduğunda uçucu organik buharların geri kazanılmasında uygun bir ticari teknik olabileceği ifade edilmektedir (Deng vd., 1995). Membran temelli geri kazanım sistemleri deneysel olarak iyi sonuçlar vermesine rağmen aşağıda tartışılan birkaç durumdan dolayı bu tekniğin ayırma adaptasyonunun birçok faktöre bağlı olduğu görülmektedir. Bunlar: **i.** membranların çoğu uçucu organik bileşiklerin geçirgenliğinde seçicidir. Bu nedenle solventlerin toplam geri kazanılma etkinlikleri azdır, **ii.** membranlar oldukça pahalıdır, **iii.** membranlar işletme şartları, zorlukları olan ve bakteriyel gelişmelere duyarlı olan bir tekniktir, **iv.** membran temelli geri kazanım genelde yavaş prosesler için düşünülür. Proses hızındaki artış direkt olarak işletme masraflarıyla orantılıdır, **v.** tekrar kullanılabilir membranlar dışındaki membranların, kullanımdan sonra atık olarak çevre kirliliği problemi oluşturması ayrıca bir dezavantajdır (Khan ve Ghoshal, 2000).

2.2.2.4. Adsorpsiyon

Uçucu organik bileşiklerin geri kazanılması tekniklerinden adsorpsiyon, buraya kadar anlatılan bozunma yoluyla uzaklaştırma ve geri kazanma tekniklerine göre yeni ve birçok yönden daha avantajlı bir tekniktir (Ruhl, 1993; Dong vd., 1999; Takeuchi vd., 1999; Chiang vd., 2001; Giaya vd., 2000; Yun vd., 2000; Cheng vd., 2004). Bozunma yöntemiyle uçucu organik bileşik uzaklaştırılmasında yan ürün olarak oluşan kirlilikler adsorpsiyon tekniği kullanılarak büyük ölçüde bertaraf edilmektedir. Bunun yanında geri kazanım tekniklerinin çoğunda rastlanan düşük konsantrasyonda uygulanamama zorluğu uygun adsorpsiyon tekniğinin seçilmesiyle giderilebilmektedir. Uçucu organik bileşiklerin giderilmesinde ve/veya geri kazanılmasında adsorpsiyon tekniği kullanılarak bu avantajlar gibi daha birçok avantaj sıralanabilir. Buraya kadar anlatılan uçucu organik bileşiklerin giderilme ve geri kazanılma tekniklerinin avantaj ve dezavantajlarının özetlendiği bir tablo Tablo 2.2’de verilmiştir.

Adsorpsiyon bir akışkan ortamındaki moleküllerin uygun yüzey özelliklerine sahip olan bir katı üzerinde tutunma eğilimi olarak tanımlanır (Kirk-Othmer, 1971). Bu olay maddenin temel özelliği olan moleküller arasındaki çekim kuvvetinden ileri gelmektedir. Moleküller arasındaki çekim kuvveti katının yüzeyine yakın bölgelerde düşük enerjili alanların oluşmasına neden olur. Böylece, katı yüzeyine yakın bölgelerdeki molekül yoğunluğu yığın akışkan akımındaki molekül yoğunluğundan daha büyük olur.

Tablo 2.2. Uçucu Organik Bileşik (UOB) kontrol teknikleri için analizler (Khan ve Ghoshal, 2000)

Teknik	Yıllık işletme maliyeti, \$/m³	Uzaklaştırma verimi, %	Üretilen ikincil atık	Avantaj	Dezavantaj
Termal Oksidasyon	Recuperatif için 0.42-2.55, Rejeneratif için 0.57-4.25	95-99	Yanma ürünleri	Maksimum % 85 lik bir enerji geri kazanımı.	Daha sonraki ilave kontrol teknikleri için halojenli bileşiklerin uzaklaştırılması gerekebilir.
Katalitik Oksidasyon	0.42-2.55	90-98	Yanma ürünleri	Maksimum % 75 lik bir enerji geri kazanımı.	İşletme şartları sistemin verimini etkiler. Belirli bileşikler katalizörü zehirleyebilir. Bir sonraki aşamada ek kontrol tekniklerine ihtiyaç duyulabilir.
Bio-filtrasyon	0.42-2.12	60-95	Biokütle	Başlangıç yatırımı daha düşüktür, zararlı ikincil kirletici ürün azdır.	Yavaş bir prosestir, kullanılan mikroorganizmalar organik bileşikler için seçicidir bu nedenle de bir mikroorganizma kültür karışımına ihtiyaç duyulur (bu da zordur) İstenen madde geri kazanılamaz.
Kondenzasyon	0.57-3.4	70-85	Kondensat	Ürün geri kazanımı yıllık işletme maliyetini dengeleyebilir.	33 °C'nin üstünde kaynama noktasına sahip bileşikler için kullanılamaz. Bakım maliyeti yüksektir.
Absorpsiyon	0.71-3.4	90-98	Atık su	Ürün geri kazanımı yıllık işletme maliyetini dengeleyebilir.	UOB'lerin ön arıtımına ihtiyaç duyulabilir. Denge bilgilerinin olmadığı durumlarda dizaynda zorluk meydana gelebilir. Bakım maliyeti yüksektir.
Adsorpsiyon Aktif karbon	0.28-1	80-90	Kullanılmış karbon ve bu karbondaki kalan organikler	Ürün geri kazanımı yıllık işletme maliyetini dengeleyebilir.	Neme karşı duyarlıdır. Keton, aldehit ve eterler gibi bazı bileşikler gözenekleri tıkalı olabilir ve proses verimi düşebilir.
Adsorpsiyon Zeolit	0.42-1.13	80-90	Birkaç döngüden sonra kullanılan zeolit ve bundaki kalan organikler	% 90'lara varan relatif nemlerde yüksek etkinliğe sahiptir. Ürün geri kazanımı yıllık işletme maliyetini dengeleyebilir.	Zeolit maliyetinin yüksek olması. Uygulamada bazı sınırlamalara sahip olması.
Membran ayırma	0.42-0.85	90-99	Kullanılmış membranlar	İleri arıtmaya ihtiyaç duyulmaz Ürün geri kazanımı yıllık işletme maliyetini dengeleyebilir.	Membranların zor bulunması ve pahalı olması.

Çok bileşenli sistemlerde katı yüzeyine farklı afiniteye sahip çeşitli bileşikler adsorplandığı için katı yüzey tabakasındaki bileşim yığın gaz fazındaki bileşimden genel olarak farklıdır. Sıvılarda meydana gelen adsorpsiyonda katı yüzeyi ve yığın akımdaki bu bileşim farkı daha düşüktür. Adsorpsiyon yüzey kuvvetlerinin doğasına bağlı olarak fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde meydana gelebilir. Fiziksel adsorpsiyonda etkin olan yüzey kuvvetleri zayıf van der Waals kuvvetleridir. Buna karşın kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan bileşen ile katı yüzeyinde kimyasal bir bağın oluşmasına eşdeğer büyüklükte olan elektron transferi meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyonda etkin olan kuvvetler valans kuvvetleridir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir gerçekleşir ve adsorpsiyon ısısı düşüktür (<50 kcal/gmol). Kimyasal adsorpsiyon ise, nadir olan bazı durumlar dışında tersinmez olarak gerçekleşir ve adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyona göre yüksektir (Ponec vd., 1974; Ruthven, 1984).

Uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyon tekniği ile giderilmesi ve/veya geri kazanılmasında uygun adsorbent tekniğinin seçilmesinde aşağıdaki hususlar önemlidir:

- i. Uçucu organik maddenin türü ve konsantrasyonu
- ii. Adsorbent seçimi
- iii. Geleneksel ve geliştirilmiş farklı adsorpsiyon teknikleri

i. Uçucu organik maddenin türü ve konsantrasyonu

Uçucu organik maddenin türü ve konsantrasyonu belirlenirken kaynak araştırması ve bileşen analizi, reaksiyona girme kabiliyeti ve bileşen fiyatı göz önünde bulundurulması gereken önemli parametrelerdir. Emisyon kaynağına göre farklı bileşikler ortama verilir. Örneğin olefinik bileşikler, özellikle de etilen otomobil eksozlarından salınan hidrokarbonların en önemlisidir. Bu bakımdan tüm kontrol aşamalarının ilk sırasında emisyon kaynağının belirlenmesi ve daha sonra da akımda mevcut olan organik bileşiklerin türünün belirlenmesi gelir.

Atmosferdeki uçucu organik bileşiklerin reaksiyona girme kabiliyeti bileşiğin türüne göre değişim arz eder. Reaksiyona girme kabiliyeti (reaktivite) bileşik türünün belirlenmesinden sonra yapılarak toplam geri kazanım belirlemede yardımcı olan bir basamağı oluşturur. Reaktivite dört temel kategoride değerlendirilebilir: a. yüksek reaktivite; olefinler, özellikle de tri ve tetra alkil etilenler bu sınıftadır, b. orta reaktivite; polialkil benzenler, monoalkil etilenler ve 1-3 alkadienler, c. düşük reaktivite; etilen, monoalkil benzenler, alkanlar (karbon sayısı 4 veya daha yüksek), d. ihmal edilebilir reaktivite; benzen, asetilen, metan, etan, propan.

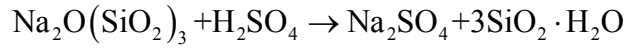
Bileşiklerin fiyatı üzerine yapılan analizler bir sonraki proses için ekonomik fizibiliteyi ortaya koymada önemli bir noktadır. Bileşiğin çevredeki miktarı; ucuzluğu kadar fazlaysa bu

durumda bu bileşiğin reaksiyona girme kabiliyetine bakılmaksızın geri kazanılması tavsiye edilir. Düşük maliyetli bileşiklerin geri kazanılması endüstriyel olarak bir fayda sağlamaz (Ghoshal ve Manjare, 2002).

ii. Adsorbent seçimi

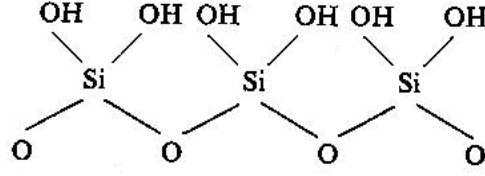
Uçucu organik bileşiklerin geri kazanılmasında adsorpsiyon tekniğinin uygun olduğu sonucuna varıldıktan sonra kullanılacak adsorbentin seçilmesi çok önemlidir. Adsorbent seçiminde adsorplama kapasitesi kuşkusuz en önemli parametredir. Bir adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi kristal yapısı, polarlığı gibi adsorbentin doğal yapısı ile adsorbentin aktif yüzey alanına bağlıdır. Yüzey alanı adsorbentin gözenekliliği ile değişir. Pratik uygulamalarda en çok kullanılan adsorbentler silika jel, aktif alümina, adsorpsiyon killeri, kieselguhr, aktif karbon, zeolitler ve diğer adsorbentlerdir (Ponec vd., 1974).

Silika jel: Silika jel polimerik kolloidal silisik asidin kısmen dehidrate olmuş şeklidir. Kimyasal bileşimi $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ olarak ifade edilir. Silisyum atomuna kimyasal olarak bağlanmış hidroksil grupları şeklinde bağlı olan su içeriği (jel), yaklaşık olarak ağırlıkça %5 civarındadır (Şekil 2.2). Silika jelin klasik üretim metodu asitle (genelde sülfürik asit) alkali metal silikatların aşağıdaki reaksiyon ile çözünme hidrolizi şeklindedir.



Silika jelin modern üretim yönteminde iyon değişimi reçinelerinin kullanımıyla sodyum silikattan sodyumun uzaklaştırılması direkt olarak gerçekleştirilir. Bir sonraki aşama olan kurutma işleminde ise partiküller, gözenek boyutunun esasen orijinal mikro partiküllerinin boyutuyla belirlenen mikro gözenek yapısını oluşturarak bir araya toplanırlar. Bitişik partiküller arasında bağ oluşumu komşu hidroksil grupları arasındaki su molekülünün ayrılmasıyla meydana gelir. Bu nedenle son yapı fiziksel olarak çok kuvvetli olur. Elde edilen son ürün uygulanan işleme bağlı olarak hububat tanesi ya da kürecik şeklinde olabilir. Kurutulan jelde orijinal mikro partiküllerin boyutu dolayısıyla da mikro gözeneklerin boyutu pH'a ve işlem esnasında çözeltideki diğer katyonlara bağlıdır. Nötr veya bazik ortamda gözenek boyutu asidik ortamdakinden daha büyük olur. Sentez esnasında, temel yapısındaki küresel partikül boyutları oldukça düzenli elde edilebildiğinden silika jelin gözenek boyut dağılımı homojendir.

Silika jel uygulamada büyük ölçüde özellikle kısmi basıncı yüksek su buharı bulunduran akımlarda suyun adsorpsiyonunda kullanılır. Amonyağa olan yüksek ilgisinden dolayı endüstriyel gaz maskesi ve havalandırma sistemlerinde de adsorbent olarak silika jel kullanılmaktadır. İnorganik solventlerin geri kazanılması silika jelin bir başka kullanım alanıdır.



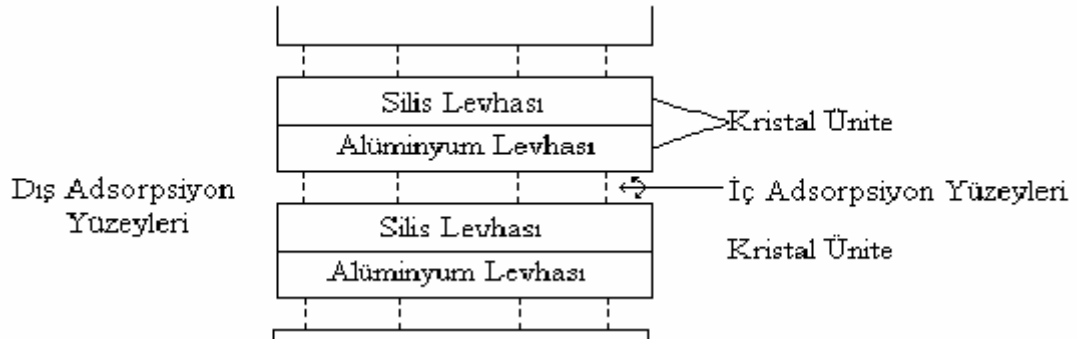
Şekil 2.2. Silika jelin kimyasal bağ yapısı

Aktif Alümina: Aktif alümina ham materyal olarak ya α -alümina trihidrat (α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ya da monohidrat jelinden (α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) hazırlanır. Yüksek sıcaklıklarda dehidrasyon (aktivasyon) ve daha sonra geri kristalizasyon sonucu farklı boyutlarda gözenekler içeren aktif alümina elde edilir. Aktif alüminanın yüzeyi şaşırtıcı biçimde kompleks, silika jelden daha polar ve alüminyumun amfoterik özelliğinin yansıması sonucu hem asidik hem de bazik karaktere sahiptir. Bundan başka aktif alüminanın yüzeyi oksidasyon ve redüksiyon özelliklerine sahiptir.

Alümina sahip olduğu polar yüzey özelliği ile non-polar gaz ve sıvıların kurutulmasında ve özellikle organik olmak üzere polar bileşiklerin adsorpsiyonunda kullanılır. Adsorpsiyon sonrası aktif alümina için rejenerasyon sıcaklığı 200-300 °C'dir. Alümina kalsiyum klorür ile kullanıldığında su için sorpsiyon kapasitesi artar, fakat yüksek sıcaklıklarda kalsiyum klorürün tedrici bir şekilde bozunmasından dolayı bu uygulama belirli bir sıcaklık aralığı ile sınırlıdır (Ponec vd., 1974; Ruthven, 1984).

Adsorpsiyon Killeri: Adsorpsiyon killeri, petrol ürünleri, çeşitli orijinli yağ ve vakslar ve bazı gıda endüstrisi uygulamalarında renk ve koku giderme, kurutma, bazı durumlarda nötralize etme ve plastik benzeri malzemeleri uzaklaştırmak amacıyla kullanılır. Adsorpsiyon killerinin rengi ve konsantrasyonu çıkarıldıkları kaynağa göre farklılık gösterir. Bunlardan biri petrol endüstrisinde kullanılan fuller toprağıdır. Fuller toprağının doğal oluşumu basit bir şekli Şekil 2.3'te gösterilen kaolin kilinin oluşumuna benzerdir ve temel bileşenleri montmorillonit ve atapulgit silikatlarıdır. Fuller toprağının iç yüzeyi 120-140 m²/g'a kadar erişebilir. Adsorpsiyon killeri adsorbent olarak ya toz ya da peletler halinde kullanılır. Rejenerasyon özel fırınlarda yüksek sıcaklıklara çıkılarak gerçekleştirilir. Bir kil türü olan doğal bentonitlerin adsorpsiyon kapasitesi sülfürik ya da hidroklorik asit ile aktifleştirilerek artırılır. Fakat bu şekilde kullanılan killer artık rejenere edilemez (Ponec vd., 1974).

Kieselguhr: Bazen diatomit ya diatomlu toprak olarak ta isimlendirilen kieselguhr orijini deniz canlılarına dayanan bir materyaldir.



Şekil 2.3. Kaolin kilinin basit şekli (Varol, 1997)

Kieselguhr yarı amorf SiO_2 ve düşük miktarlarda demir ve alüminyum oksitleri içerir. Kalsinasyon ve öğütme işlemlerinden sonra ısıya dayanıklı bu materyalin yüzey alanı sadece $10\text{-}90 \text{ m}^2/\text{g}$ seviyesindedir. Genelde katalizör desteği olarak kullanılan kieselguhr adsorpsiyon kolonlarında inert madde ve aktif karbona ilave edildiğinde de şeker endüstrisinde renk giderme ajanı olarak kullanılır. Ayrıca kieselguhr ilave edildiği adsorbent karışımının filtreleme özelliğini de artırır.

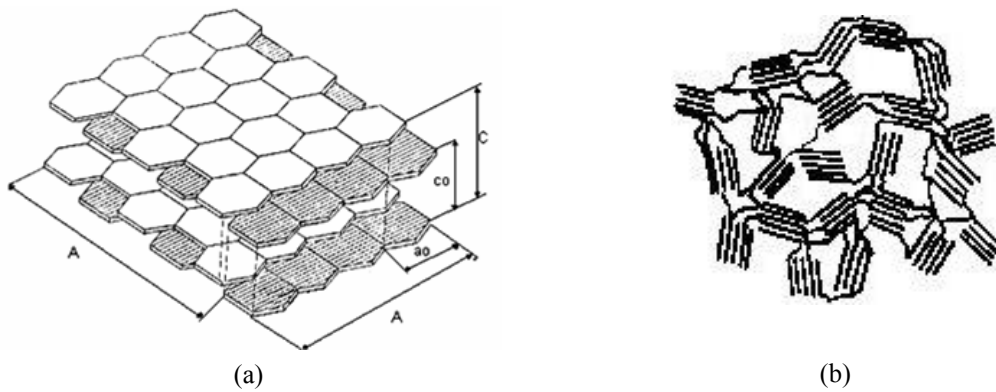
Aktif Karbon: Aktif karbon yüksek karbon içerikli ham materyallerin karbonizasyon ve daha sonra da aktivasyon işlemleri sonucu elde edilen ve birçok kirleticinin uzaklaştırılmasında kullanılan kimyasal bir üründür. Ham materyaller odun, kömür, turba, badem kabuğu, Hindistan cevizi kabuğu vb. gibi birçok kaynaktan elde edilebilir. Aktif karbon üretimi için başlangıç materyali havasız ortamda piroliz edildiğinde karbon içermeyen bileşiklerin çok büyük bir kısmı gaz halinde uzaklaştırılır. Böylece karbonize olmuş yarı mamul ürün oluşur ve bu ürün iki yolla aktifleştirilir. Birinci aktifleştirme işlemi gazların kullanıldığı fiziksel aktivasyon işlemidir. Fiziksel aktivasyon en çok su buharı ve karbondioksit ile $700\text{-}1100 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Fiziksel aktivasyon esasen karbonize olmuş üründeki temel mikro kristaller ile kısmen bozulmuş mikro kristaller arasındaki boşluklarda birikmiş halde bulunan katranın uzaklaştırılması işlemidir. Karbonizasyon öncesinde ham materyale genelde ZnCl_2 , K_2SO_4 gibi kimyasalların ilave edilmesi karbonizasyon esnasında katran oluşumunu engeller. Böylece karbonizasyondan sonra ilave bir aktifleştirmeye gerek kalmaz. Bu tür aktifleştirme prosesi kimyasal aktivasyon olarak bilinir.

Aktif karbon yapı olarak mikro kristallerden oluşur. Mikro kristaller iki boyuttaki grafit yapısına çok benzeyen altıgen yapıda ve aralarında 3.35 Å mesafe bulunan çeşitli paralel düzlemsel plakaları andırır (Şekil 2.4a). Grafittekinden farklı olarak aktif karbondaki düzlemsel tabakalar kendilerinin üst üste sıralandığı dik eksende farklı açılarda yer alır. Böylece plakalar daha düzensiz bir şekilde üst üste sıralanır ve amorf bir yapı ortaya çıkar. Mikro kristallerin çapı

bir karbon altıgen genişliğinin yaklaşık olarak dokuz katı kadardır. Mikro kristallerin karşılıklı yönelimleri tamamen rasgeledir (Şekil 2.4b).

Bireysel mikro kristallerin arasında kalan bölgelerde oluşan boşluklar “gözenek” olarak adlandırılır. Gözeneklerin büyük bir çoğunluğu uygun üretim prosesiyle oluşur ve bu gözenekler sayesinde aktif karbonun iç yüzey alanı dış yüzey alanına (geometrik yüzey) göre kıyaslanamayacak kadar büyüktür.

Aktif karbondaki bulunan gözenekler üç sınıfta toplanabilir: mikro, mezo ve makro gözenekler. Mikro gözenekler 18-20 Å'den daha küçük etkin yarıçapa sahip olan gözeneklerdir. Farklı tip aktif karbonlarda mikro gözenek hacmi 0.15-0.5 cm³/g arasında değişir ve mikro gözeneklerin yüzey alanı genellikle toplam yüzey alanının minimum %95'i kadardır. Etkin gözenek yarıçapı yaklaşık olarak 20-1000 Å arasında değişen kapiler kondenzasyonun gerçekleştiği gözenek tipi mezo gözeneklerdir. Mezo gözeneklerin hacmi genellikle 0.02-0.10 cm³/g ve yüzey alanları ise toplam yüzey alanının %5'inden daha küçüktür. Bununla birlikte çok özel şartlar oluşturularak üretilen aktif karbonlarda mezo gözeneklerin hacmi 0.3-0.85 cm³/g ve yüzey alanı ise 200 m²/g olabilir. Son olarak makro gözenekler ise kapiler kondenzasyonun meydana gelemeyeceği kadar büyüktür (>1000 Å) etkin yarıçapa sahiptir. Makro gözeneklerin etkin yarıçapı genel olarak 5000-20000 Å arasında ve yüzey alanı ise 0.5-2 m²/g arasında değişir. Adsorbent olarak kullanılan bir aktif karbondaki bu üç gözenek tipi (mikro, mezo ve makro) bir arada bulunur. Bu nedenle aktif karbon üç dağılımlı yapıya sahiptir (Poniec vd., 1974). Tipik bir aktif karbon örneği için fiziksel özellikler Tablo 2.3'te verilmiştir (Ruthven, 1984).



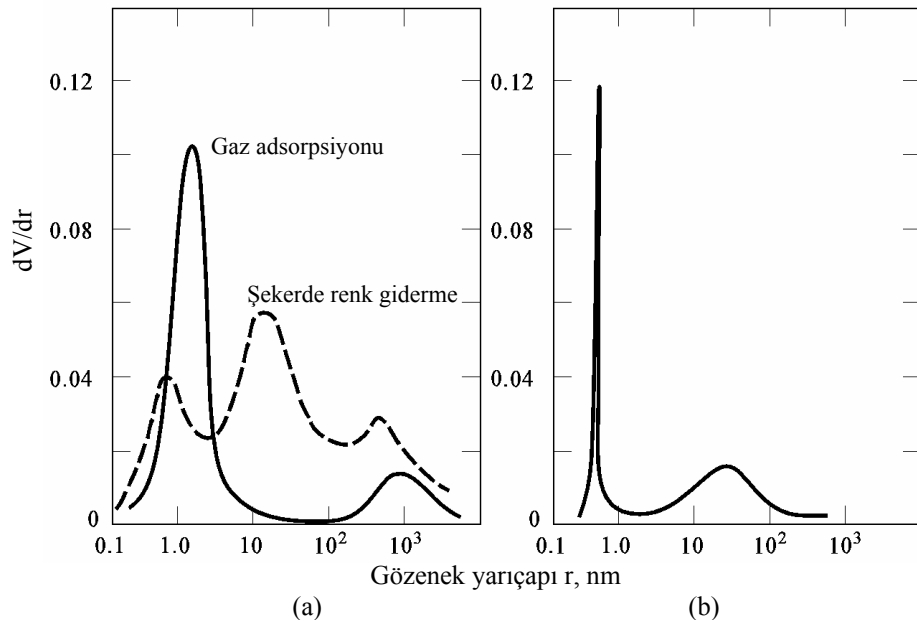
Şekil 2.4. (a) Grafitin yapısı (Snell vd.,1973'ten Avcı, <http://www.turkchemonline.com/index. php/nihai-urun/164-aktif-karbon-ve-ozellikleri>) (b) aktif karbonun temel mikro yapı diyagramı (Poniec vd., 1974)

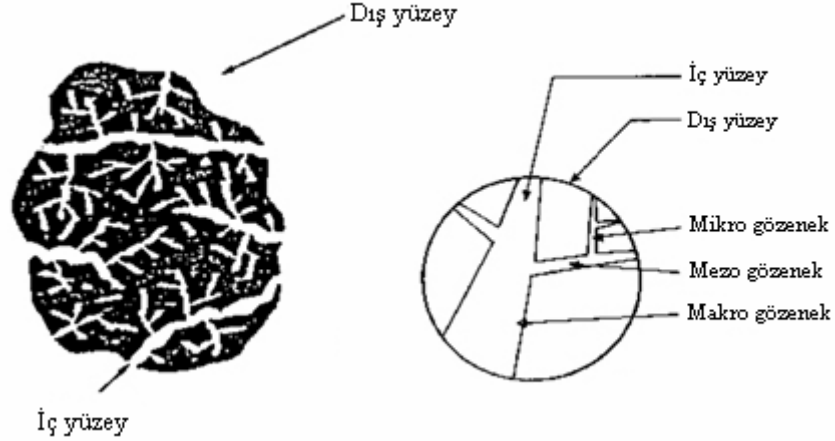
Tablo 2.3. Aktif karbon için tipik gözenek boyutu ve fiziksel özellikler (Ruthven, 1984)

	Mikro Gözenekler	Mezo Gözenekleri	Makro Gözenekler
Gözenek Hacmi, V_g (cm ³ /g)	0.15-0.5	0.02-0.1	0.2-0.5
Yüzey Alanı, S_g (m ² /g)	100-1000	10-100	0.5-2
Partikül Yoğunluğu, ρ_p (g/cm ³)		0.6-0.9	
Porozite, ϵ_p		0.4-0.6	

Aktif karbonun tipik bir gözenek dağılımı Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Şekil 2.5a'da görülen iki farklı gözenek boyut dağılımından düz çizgi ile çizilen eğri kesikli çizgi ile çizilenden daha çok mikro gözeneğe sahiptir. Bu durum aktif karbonun uygulama alanında farklı şekillerde kullanılmasına yol açar. Örneğin mikro gözeneği fazla olan aktif karbon gaz ayırma işlemlerinde kullanılırken mezo gözeneği fazla olan aktif karbon şekerde renk giderilmesinde kullanılmaktadır. Aktif karbonun gözenek yapısı Şekil 2.6'daki gibidir.

Adsorplanan bileşen molekülleri aktif karbonun geniş gözenek dağılımından dolayı küçük boyutlu gözeneklere rahatlıkla ulaşabilir. Çoğu aktif karbonun ortalama mikro gözenek yarıçapı 8 Å civarındadır ve bu değer birçok adsorplanan bileşen molekülleri için sterik engel oluşturmayacak kadar büyüktür. Böylece geleneksel yöntemlerle üretilen aktif karbonlar farklı molekül boyutlarına sahip bileşenlerin adsorpsiyonu için seçicilik özelliğine sahip değildir. (Ponec vd., 1974). Aktif karbonun sahip olduğu bu sınırlama daha sonraları yapılan araştırmalarla giderilmeye çalışılmıştır. Sonuçta geliştirilen yeni birtakım aktivasyon işlemleriyle daha dar aralıkta mikro gözeneğe sahip aktif karbon üretimi başarılmıştır. Böylece elde edilen bu yeni ürün aktif karbon, aktivasyon işlemiyle kazandırılan özelliğinden ötürü moleküler elek olarak isimlendirilmiştir.

**Şekil 2.5.** Tipik bir aktif karbon (a) ve karbon moleküler elek (b)'e ait gözenek boyut dağılım eğrileri (Kirk-Othmer, 1971)



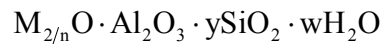
Şekil 2.6. Aktif karbonun gözenek yapısı (Marsh vd.,1997'den Avcı, <http://www.turkchemonline.com/index.php/nihai-urun/164-aktif-karbon-ve-ozellikleri>)

Geleneksel aktif karbon üretimine göre oldukça yeni olan karbon moleküler elekler halen üzerinde çalışma yapılan bir konudur (Ponac vd., 1974; Ruthven, 1984). Karbon moleküler eleğinin tipik bir gözenek boyut dağılımı eğrisi Şekil 2.5b'de gösterilmiştir.

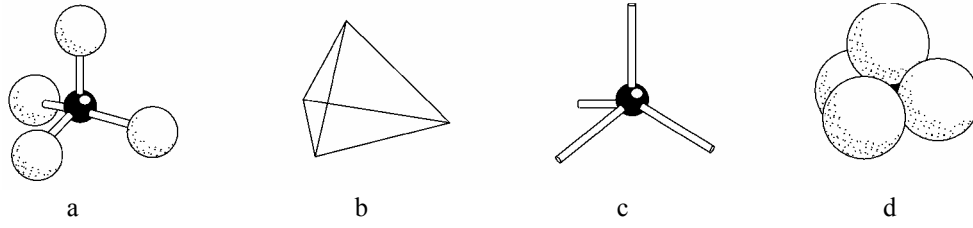
Aktif karbon ile polar veya polarize olan bileşiklerin adsorpsiyonu artar. Bu artışa, aktif karbon üzerinde yapısından kaynaklanan aktif bölgeler neden olur. Aktif karbon yüzeyindeki bu tür aktif bölgeler daha çok adsorplanan bileşende özellikle hidrojen ve oksijen gibi hetero atomların bulunmasından oluşur. Bu durumda van der Waals kuvvetleri güçlüdür ve hidrojen köprü bağları daha rahat kurulabilir. Bu özelliğinden dolayı aktif karbon organofildir. Genel olarak aktif karbonun su buharı adsorplama kapasitesi oldukça düşüktür. Bu özelliği ile de aktif karbon hidrofobik bir karaktere sahiptir.

Aktif karbon sıvı faz adsorpsiyonunda kullanılırken genel olarak toz halde; gaz faz adsorpsiyonunda kullanılırken de pelet halinde kullanılır. Aktif karbon, kirli su ve hava akımlarının saflaştırılması, çözücü uzaklaştırma ve geri kazanma, şekerde renk bozulmasını önleme gibi çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Aktif karbon uçucu organik bileşiklerin giderilmesinde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Zeolitler: Zeolitler 1A ve 2A elementlerin kristal yapıya sahip gözenekli sulu alüminyum silikatlardır. Genel kimyasal formülleri aşağıdaki şekildedir:

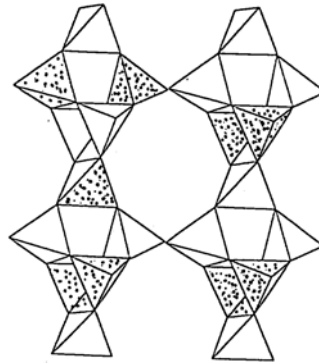


Burada M alkali ve toprak alkali metal katyonu, n katyonun değeri, y; 2 veya daha büyük değer, w ise zeolit boşluklarında bulunan suyun mol sayısıdır. Zeolit kristal yapısının en küçük birimi merkez atomu Si olan SiO_4 ve Al olan AlO_4 dörtyüzlüleridir. Bu dörtyüzlülerin çeşitli tipteki şekilleri Şekil 2.7'de gösterilmiştir (Kirk-Othmer, 1971).



Şekil 2.7. Çeşitli formlarda SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlü şekilleri: a. küre-çubuk modeli, b. Katı dörtyüzlü modeli, c. iskelet dörtyüzlü modeli, d. uzayda diziliş modeli (Kirk-Othmer, 1971)

Komşu grupların oksijen atomunu paylaşmasından dolayı SiO_4 grubu elektriksel olarak nötrdür (silisyum iyonu +4 değerlidir). Buna karşılık AlO_4 grubu alüminyumun +3 değerlikli olmasından ötürü -1 değerlikli olur. Bu negatif yük zeolit yapısında belirli noktalara yerleşmiş pozitif yüklü metal iyonlarından karşılanır. Bu metal iyon yüklerinin sayısı negatif yüklü alüminat gruplarının sayısına eşit olmak zorundadır (Ponec vd., 1974). Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve bir dereceye kadar da içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı $\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{Al}$ atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu açıklık pencere olarak adlandırılır ve pencere boyutu halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8-10 ya da 12 elemanlı halkalardan meydana gelir. Bu pencerelerin boyutları sırasıyla 5, 6 ve 7 Å° civarındadır. 4 ya da 6 halkalı pencerelerden oluşan yapılar adsorplama bakımından pek önem taşımazlar. Çünkü 6 elemanlı bir pencerenin boyutu yaklaşık 2.5 Å° kadardır ve ancak çok küçük moleküller (örneğin su) bu pencerelerden geçebilir (Ruthven, 1984). Zeolitler; moleküler elek adını bu özelliğinden almıştır. Bazı zeolitlerin boşluk sistemleri, pencerelerle birbirine bağlanmış gözenekler yerine bir kanallar sistemi olarak daha iyi tanımlanabilir. Kanal yapısı Şekil 2.8’de gösterildiği gibi tıpkı bir bal peteğine benzer şekildedir (Dyer 1988’den Ünalı, 1995 ve Dikmen 1998).



Şekil 2.8. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin kanal tipi bağlanma şekli (Dyer 1988’den Dikmen 1998)

Zeolitler doğada mineral halinde bulundukları gibi laboratuvar şartlarında yapay olarak ta sentezlenebilmektedir. Doğada doğal halde bulunan ve yapay olarak elde edilen zeolitler ve onların birim hücre formülleri Tablo 2.4'te verilmiştir (Kirk-Othmer, 1971). Zeolitlerin gözenek çapları iyon değiştirme yöntemiyle ayarlanabilmektedir. Gözenek çapı ayarlama işlemi zeolit yapısında bulunan katyonların temas haline getirilen çözeltilerdeki iyonlar ile yer değiştirmesi sağlanarak gerçekleştirilir. Örneğin 5A zeolitinin 5 Å olan gözenek çapı sodyum iyonu değişimi ile 4 Å e indirilebilir.

Zeolitlerde pencere çapları zeolit ve içerdiği katyonun türüne bağlı olarak 3-13 Å arasında değişir. Bu boyutlar birçok sıvı ve gaz molekülünün büyüklükleri ile benzer düzeydedir. Zeolitlerin mikro gözenekleri sentez edildiklerinde kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaşarak yapıdan uzaklaşır ve bu olay diğer bazı sulu minerallerde olduğu gibi kristal yapının bozulmasına neden olmaz. Buharlaştırılan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükteki gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir.

Tablo 2.4. Doğal ve yapay zeolitler ve birim hücre formülleri

Zeolit adı	Birim hücre formülü
Doğal Zeolitler	
Şabazit	$\text{Ca}_2 \left[(\text{AlO}_2)_4 (\text{SiO}_2)_8 \right] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Mordenit	$\text{Na}_8 \left[(\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{40} \right] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Eriyonit	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{4.5} \left[(\text{AlO}_2)_9 (\text{SiO}_2)_{27} \right] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Fojasit	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{29.5} \left[(\text{AlO}_2)_{59} (\text{SiO}_2)_{133} \right] \cdot 235\text{H}_2\text{O}$
Hölandit	$(\text{Na}, \text{K})\text{Ca}_4 \left[(\text{AlO}_2)_9 (\text{SiO}_2)_{27} \right] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Klinoptilolit	$(\text{Na}, \text{K})_6 \left[(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{30} \right] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Filipsit	$(0.5\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_3 \left[(\text{AlO}_2)_3 (\text{SiO}_2)_5 \right] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Yapay Zeolitler	
Zeolit A	$\text{Na}_{12} \left[(\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12} \right] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Zeolit X	$\text{Na}_{86} \left[(\text{AlO}_2)_{86} (\text{SiO}_2)_{106} \right] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$
Zeolit Y	$\text{Na}_{56} \left[(\text{AlO}_2)_{56} (\text{SiO}_2)_{136} \right] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$
Zeolit L	$\text{K}_9 \left[(\text{AlO}_2)_9 (\text{SiO}_2)_{27} \right] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Zeolit Omega	$\text{Na}_{6.8} \text{TMA}_{1.6} \left[(\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{28} \right] \cdot 21\text{H}_2\text{O}^a$
ZSM-5	$(\text{Na}, \text{TPA})_3 \left[(\text{AlO}_2)_3 (\text{SiO}_2)_{93} \right] \cdot 16\text{H}_2\text{O}^b$

^a TMA :Tetra metil amonyum

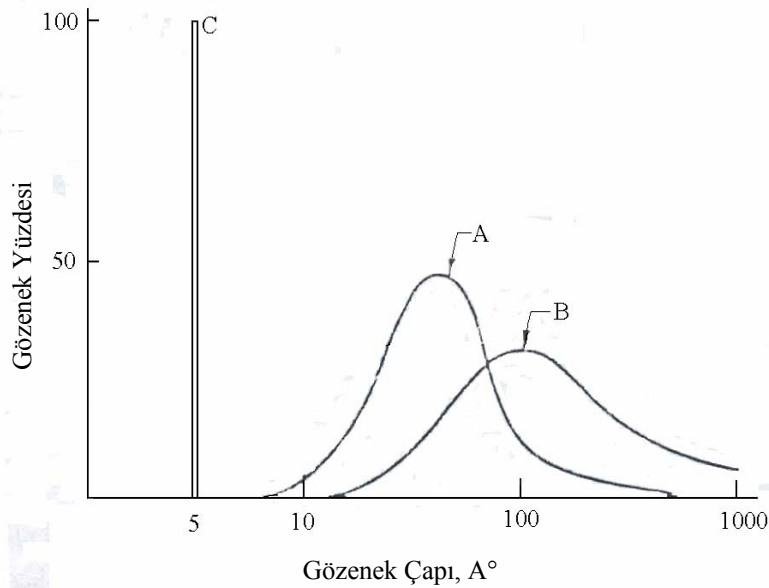
^a TPA : Tetra propil amonyum

Zeolitler tekdüze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalır. Zeolitler tekdüze bir gözenek yapısına sahip olduklarından ötürü genel olarak gözenek yapıları, bir dağılım gösteren diğer adsorbentlerden ayrılır (Şekil 2.9). Zeolitlerin bu iki adsorplama özelliği önceleri gerçekleştirilemeyen bazı arıtma ve ayırma işlemlerini bugün mümkün kılmıştır. Kurutma, CO₂, kükürt ve Hg gibi kirleticilerin tutulması, petrol ve petrol ürünlerinin saflaştırılması vb. zeolitlerin arıtma; havadan oksijen ve azotun ayrılması normal parafin/izoparafın, ksilen, olefin ayrılması gibi bileşiklerin ayrılması da zeolitlerin ayırma işlemlerine örnektir.

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri de düşük kısmi basınçlarda bile bazı maddeler için gösterdiği yüksek adsorplama kapasitesidir. Bu durum zeolitlerin gazlar ve sıvılar içerisinde düşük derişimlere sahip olan bazı safsızlıkların giderilmesinde kullanılmalarına yol açmıştır.

Zeolitlerin adsorbent olarak önemli bir diğer özelliği de adsorplama kapasitelerinin diğer adsorbentlere göre sıcaklıkla daha az değişmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmalarıdır.

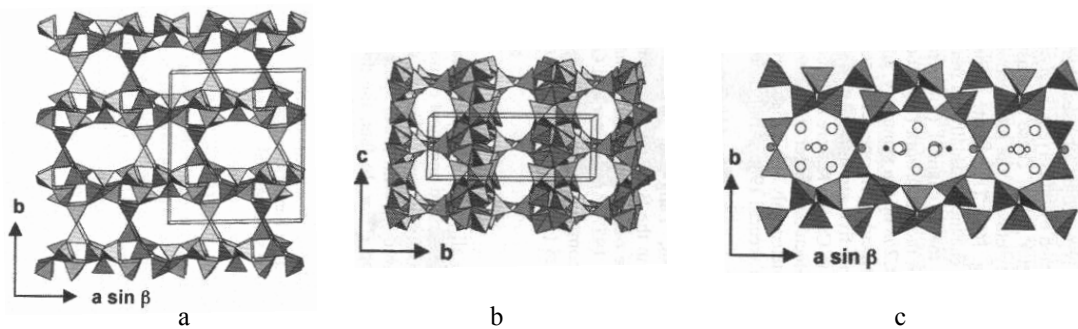
Doğal Zeolitlerden Klinoptilolit: Klinoptilolit doğal zeolitler arasında en fazla ticari uygulama alanına sahip ve Ülkemizde geniş ve ekonomik olarak değerlendirilebilecek rezervlerin olduğu zeolit türüdür (Altav, vd., 1994).



Şekil 2.9. Bazı adsorbentlerin gözenek boyut dağılımı, A silika jel, B aktif karbon, C 5A zeoliti

Klinoptilolit hölandit ile aynı kristal yapıya sahiptir. Kristal yapılarına bakarak bu iki minerali birbirinden ayırt etmek mümkün değildir. klinoptilolit hölanditten ayırt edilmesinde zeolitlerde çok önemli bir ayırt edici özellik olan Si/Al oranına bakılır. Si/Al oranı hölanditte 2.7'den daha küçük, klinoptilolitte ise 5.3'ten daha büyüktür. Klinoptilolit, hölandite göre silis içeriğinin büyük olması nedeniyle ısıya karşı daha dayanıklıdır. Klinoptilolit 700 °C'ye kadar kristal yapısını korurken hölandit 230 °C'de hölandit-B denilen bir başka kristal yapı materyale dönüşür ve 350 °C'de ise tamamen amorflaşır (Mumpton, 1960 ve Barrer, 1982'den Ünalı, 1995). Birim hücre formülleri Tablo 2.4'te verilen klinoptilolit ve hölandit'in kristal yapısı Monoklinik boşluk alanı C2/m ve birim hücre parametre değerleri $a=17.7 \text{ Å}$, $b=17.8 \text{ Å}$, $c=7.4 \text{ Å}$, $\beta=116.4^\circ 16'$ şeklindedir (Bish vd., 2001). Hölandit ve klinoptilolite ait kristal yapısı Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Şekil 2.10'da gösterilen kristal yapı katyonların yerleşmesine göre A, B ve C ile simgelenen kanal tiplerinden oluşmuştur. Bu kanallar hakkında ayrıntılı bilgi literatürde mevcuttur (Bish vd., 2001).

Klinoptilolitin adsorpsiyon işlemlerinde kullanılması üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Altav, vd., 1994; Hernandez vd., 2007; Ackley ve Yang, 1991; Ünalı, 1995; Dikmen, 1998; Yetgin, 2006). Klinoptilolit genelde CO_2 , H_2S , N_2 ve suyun uzaklaştırılması ile doğal gaz akımlarının saflaştırılmasında, havanın bileşenlerine ayrılmasında, asidik gaz akımlarından SO_2 uzaklaştırılmasında, ikili gaz karışımlarının ayrılmasında vb. gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Genelde anorganik gazlar ve doğal gaz üzerine yapılan çalışmalara daha sık rastlanmaktadır. Doğal gazın klinoptilolitteki adsorpsiyonunu ele alan bir çalışmada metanın yöresel kaynağı değişik klinoptilolitlerdeki adsorpsiyonunun önemli ölçüde değiştiği sonucu elde edilmiştir (Dikmen 1998). Uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonunu konu edinen bir çalışmada klorbenzen, kloroform ve karbon tetraklorür gibi halojenli uçucu organik bileşiklerin klinoptilolitteki adsorpsiyonu incelenmiştir. Dealüminasyon yöntemiyle aktifleştirilen klinoptilolitte adsorpsiyon veriminin arttığı ve çalışılan uçucu organikler arasında klorobenzenin en iyi adsorplandığı bulunmuştur (Hernandez vd., 2007).



Şekil 2.10. Klinoptilolitin kristal yapısı. a. kanalların bir setinden oluşan halkaların üstten görünüşü, b. C kanallarının üstten görünüşü, c. üç farklı katyon tipinin konumu

iii. Geleneksel ve geliştirilmiş farklı adsorpsiyon teknikleri

Uçucu organik maddelerle kirletilmiş bir gaz karışımının saflaştırılması ve bu bileşiklerin geri kazanılması işlemlerinde geleneksel olarak kullanılan ve yeni geliştirilen adsorpsiyon tekniklerini 4 ana başlık altında toplamak mümkündür: Sıcaklık kontrollü adsorpsiyon (TSA), basınç kontrollü adsorpsiyon (PSA), simüle edilmiş yatak adsorpsiyonu (SMBA) ve diğer adsorpsiyon teknikleri (Ghoshal ve Manjare, 2002). Genel olarak sabit yataklarda gerçekleştirilen sıcaklık ve basınç kontrollü adsorpsiyon tekniklerinde yüksek basınç ve düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon; düşük basınç ve yüksek sıcaklıklarda ise desorpsiyon işlemleri gerçekleştirilir. Kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile adsorpsiyon işlemi son zamanlarda gelişmeye başlamıştır. Sabit yataklarda karşılaşılan birtakım dezavantajların giderildiği bu teknik halen gelişme aşamasındadır ve üzerinde yapılan çalışmalar devam etmektedir.

2.3. Kuru Sorbent Enjeksiyon Tekniği: Uçucu Organik bileşik Adsorpsiyonunda Kullanılması ve Yapılan Çalışmalar

Gaz akımlarından uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyon ile giderilmesi veya geri kazanılmasında kuru sorbent enjeksiyon tekniğinin kullanılmasının temeli gaz akımlarındaki kirleticilerin birleştirilmiş yöntemlerle uzaklaştırılmasına dayanmaktadır.

Gaz akımlarında bulunan tek ya da çok bileşenli kirleticiler (asidik gazlar ile inorganik ve uçucu organik bileşikler gibi) ile toz halindeki diğer safsızlıkların tek bir toplama biriminde eşzamanlı olarak giderilmesi birleştirilmiş giderme ve/veya geri kazanma prosesi olarak tanımlanır. Birleştirilmiş giderme ve/veya geri kazanma işlemleri bir önceki bölümde uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırma yöntemlerinde olduğu gibi genel olarak sabit yatak, hareketli yatak, akışkan yatak ve kuru sıyırıcılar (sürüklenmeli partikül akışı) olmak üzere dört teknikte yapılır. Bu teknikler arasındaki temel fark kullanılan sorbentlerin partikül boyutu ve partiküllerin yatak içerisindeki hareket tarzlarının değişik olmasıdır. Uygulamada kullanılan bu yatak veya reaktörlerin şekilleri, yatakta kullanılan partiküllerin olması gereken boyut özellikleri ve bu yatakların partikül akışkanlaştırma açısından avantaj ve dezavantajları bir sonraki bölümde ayrıntılı şekilde ele alınacaktır. Birleştirilmiş prosesler için sabit, hareketli, akışkan ve kuru sıyırıcı (sürüklenmeli akış) yataklar için genel karakteristikler Tablo 2.5'te verilmiştir (Peukert, 1996).

Kesikli prosesle çalışan sabit yatakların en büyük dezavantajı rejenerasyon esnasında prosesin durdurulmasıdır. Bu durum işletme maliyeti açısından son derece önemlidir. Sabit yataklarda ortaya çıkan dezavantajlar daha sonra ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

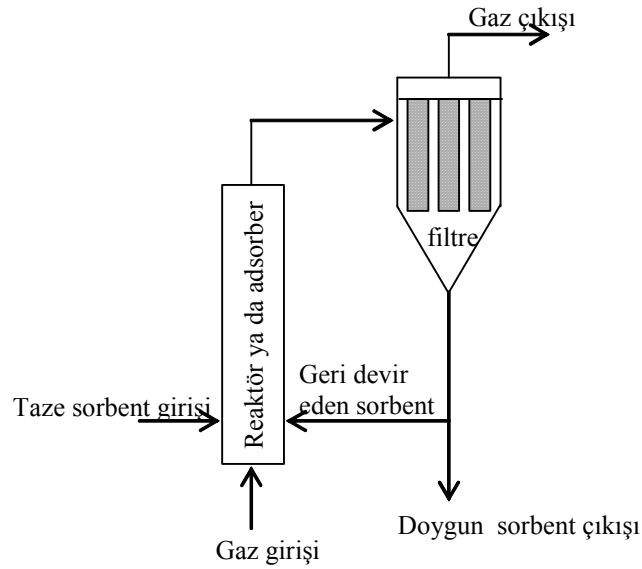
Tablo 2.5. Birleştirilmiş prosesler için geliştirilen yatak veya reaktörlerin özellikleri

Reaktör tipi Özellik	Sabit yatak	Hareketli Yatak	Akışkan Yatak	Kuru Sıyırıcı (Sürüklenmeli akış)
Üretilen iş/birim	düşük	orta	yüksek	yüksek
Basınç düşüşü	yüksek	orta-yüksek	orta-yüksek	düşük
Kollektör çapı	orta	orta	küçük-orta	çok küçük
Katı alıkonma süresi	saatlerce	birkaç saat	dakika	saniye
Gaz kalış süresi	saniye	saniye	saniye	saniye
Isı/kütle transferi	orta	orta	yüksek	çok yüksek
İşletme şekli	kesikli	sürekli	sürekli	sürekli
Sorbent yıpranması	düşük	orta	yüksek	yüksek
Rejenerasyon	mümkün	mümkün	mümkün	mümkün/zor

Gaz akımlarındaki kirleticilerin uzaklaştırılmasında partiküllerin sürüklenmeli akışı sağlanarak kuru sıyırma tekniğinin kullanılması sırasında tam olarak dezavantaj olamasa da karşılaşılan zorluk rejenerasyon işlemidir. İşletmede çok küçük boyutta (10-100 mikron) partiküller kullanıldığından ve birleştirilmiş proseslerde esas olan birlikte giderme olduğundan gaz akımındaki toz halinde bulunan diğer kirletici partiküllerle karışma meydana gelir. Bunun dışında Tablo 2.5'te de görüldüğü gibi kuru sorbent enjeksiyonu ile gerçekleştirilen kuru sıyırma tekniği diğer geleneksel yöntemlerle kıyaslanmayacak kadar etkin bir kirletici uzaklaştırma tekniğidir. Bunun yanında çok düşük kirletici konsantrasyonu içeren gaz akımlarının saflaştırılması işlemlerinde de en etkin yöntem yine kuru sorbent enjeksiyon tekniğidir. Kuru sorbent enjeksiyon prosesinin temsili bir akış şeması Şekil 2.11'de gösterilmiştir.

Kuru sorbent enjeksiyonu ile gaz akımlarındaki kirleticilerin uzaklaştırılması öncelikle asidik gazlar (SO_x , NO_x , HCl , H_2S , HF) için uygulanmıştır. Daha sonraları özellikle atık yakılması sonucu oluşan baca gazlarındaki dioksin, furan ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında kuru sorbent enjeksiyon tekniği kullanılmıştır. Bunun dışında kuru sorbent enjeksiyon tekniğinin katalitik dönüşüm işlemlerinde de kullanılabileceği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur (Bell, 1995'den; Peukert, 1996; Hübner vd., 1996). Çeşitli bileşik ve bileşik gruplarının kuru sorbent enjeksiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasında kullanılan gaz-katı reaksiyon tipi ve sorbent/katalizör bilgisi Tablo 2.6'da özetlenmiştir.

Kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile uçucu organik bileşiklerin giderilmesi ve/veya geri kazanılması üzerine yapılan çalışmalar yeni olup oldukça kısıtlıdır.



Şekil 2.11. Kuru sorbent enjeksiyonu prosesinin temsili bir akış şeması (Peukert, 1996)

Tablo 2.6. Çeşitli bileşenlerin kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile uzaklaştırılmasında kullanılan gaz-katı reaksiyon tipi ve sorbent/katalizör bilgisi (Peukert, 1996)

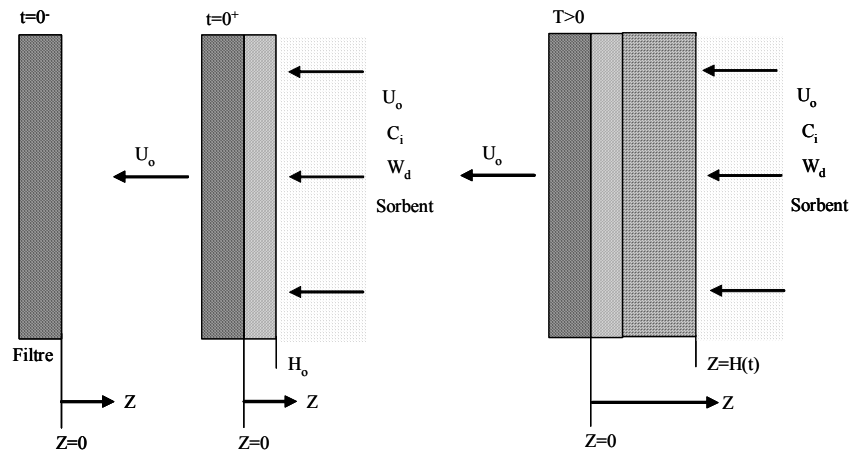
Bileşen	Gaz-katı reaksiyon tipi	Sorbent/katalizör
SO ₂ , HCl, HF, H ₂ S	Katalitik değil	Ca, Na, Al, Zn, Mo, Fe, oksitler
NO _x , NH ₃ , HCN, CO, organik bileşenler (dioksin ve furanlar)	Katalitik dönüşüm	V, W, Ti, soy metaller, metal oksitler, zeolitler
Alkalın buharı	Adsorpsiyon/reaksiyon	Kil mineralleri, kaolin, montmorillonit
Ağır metaller, örneğin Cd, Hg, Pb, Zn	Adsorpsiyon, Adsorpsiyon/reaksiyon	Kok, seramik oksitler
Organik bileşikler, örneğin dioksin ve furanlar	Adsorpsiyon	Aktif karbon, linyit

2.3.1. Gaz Akımlarındaki Kirleticilerin Kuru Sorbent Enjeksiyon Tekniği ile Uzaklaştırılması Üzerine Yapılan Çalışmalar

Daha önce de belirtildiği gibi gaz akımlarında bulunan kirleticilerin kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile uzaklaştırılması üzerine yapılan ilk çalışmalar asidik gazlar için yapılmıştır.

Stouffer vd. (1989) borusal bir reaktörde sorbent olarak hidrathlı kireçtaşı partiküllerini kullanarak kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile baca gazı desülfürizasyonu mekanizmasını belirlemiştir. Bir pilot tesiste yürütülen bu çalışma sonucunda reaktör ortamının nemliliğinin artmasıyla tutulan kükürt dioksit miktarının arttığı gözlenmiştir.

Kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile gaz akımlarından asidik gazların uzaklaştırılmasına yönelik matematiksel modelin geliştirildiği bir çalışma Duo vd. (1993a) tarafından yapılmıştır. Aynı araştırmacılar tarafından elde edilen matematiksel model eşitliği çözümü ile literatürde yapılmış deneysel çalışmalar karşılaştırılmıştır (Duo vd. 1993b). Yukarıda bahsedilen çalışmalarda matematiksel model eşitlikleri Şekil 2.12’de gösterilen farklı katı besleme şekilleri düşünülerek türetilmiştir. Bu çalışmalarda filtre kekinde meydana gelen uzaklaştırma verimine genel olarak reaksiyon hız sabiti, katı hal difüzyonu, eksenel dispersiyon ve katı besleme şeklinin etkileri araştırılmıştır. Gerçekleştirilen ilk model çalışmasında (Duo vd., 1993a) özetle, eksenel dispersiyonun önemli olduğu, tüm adsorpsiyon etkinliğine kimyasal reaksiyon hız sabitinin difüzyon katsayısına göre daha fazla katkıda bulunduğu ve yarı kesikli katı besleme şeklinin sürekli sisteme göre daha etkin olduğu sonuçlarına varılmıştır. İkinci çalışmada ise (Duo vd., 1993b) birinci çalışmada elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Duo vd., (1994) katı-gaz reaksiyonlarında oluşan ürün tabakasının dönüşüm oranı ile değişimini incelemişlerdir. Bu çalışmada, düşük dönüşüm oranlarında azalan çekirdeğin ya küçük ya da aşırı büyük başlangıç kritik yarıçapa sahip olduğu; bunun yanında yüksek dönüşüm oranlarında ise azalan çekirdeğin optimum başlangıç kritik yarıçapının değerinde olduğu sonuçları elde edilmiştir. Benzer bir çalışma reaksiyon hız sınırlama adımına yönelik yapılmıştır (Duo vd., 1995). Halojenli asidik gazların kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile giderildiği bir başka çalışmada ise giderme verimine partikül boyutunun etkisi incelenmiştir. Partiküllerin gaz akımıyla birlikte sürüklenerek taşındığı bu çalışmada partikül boyutu azalmasıyla giderme veriminin arttığı, fakat belirli bir partikül boyutundan sonra da değişmediği sonucuna varılmıştır (Duo vd., 1996).



Şekil 2.12. Duo vd. 1993a; 1993b’de düşünülen filtrede katının zamanla birikme durumları

Yüksek sıcaklıklarda gaz akımlarındaki kirleticilerin sabit, hareketli, akışkan ve kuru sıyırma yöntemleriyle giderilmesinin özetlendiği ve ayrıntısına bu bölümün daha önceki kısımlarında değinildiği bir çalışma Peukert (1996) tarafından yapılmıştır.

Literatürde asidik gazların kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile uzaklaştırılmasına yönelik yukarıdaki çalışmalara ilave olarak birkaç çalışma daha mevcuttur (Neathery, 1996; Golesworthy, 1999; Shemwell vd., 2000; Kaiser vd., 2000; Shemwell vd., 2001; Collado, 2003; Wu vd., 2004; Michael vd., 2007; Chibante vd., 2007; Ortiz ve Ollero, 2008).

Everaert vd. (2003) organik bileşik sınıfından dioxin ve furanların sürüklenmeli akış, sabit ve sabit/hareketli yataklar kullanılarak karbonlu adsorbentlerde adsorpsiyon davranışlarını modelleyen bir çalışma yapmışlardır. Literatür verilerinin kullanıldığı bu çalışmada elde edilen model sonuçlarının yatak işletme şartlarına ve adsorbent karakteristiğine güçlü biçimde bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Cudahy ve Helsel, (2000) yapmış oldukları çalışmada ise geniş literatür kaynağına dayanarak klorlu benzenler, klorlu fenoller, polibromlu dioksinler, furanlar ve polibromlu klorlu dioksin ve furanlar gibi yanma gazlarında bulunan kirletici ve toksin bileşiklerin karbon enjeksiyonu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon ile % 90 ve daha fazla bir verimle uzaklaştırılabileceğini ifade etmektedirler.

Yukarıda özellikle asidik gaz giderilmesinde kullanılan kuru sorbent enjeksiyon tekniğinin çevrede son derece zararlı etkilere sahip olan uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyon prosesi ile etkin bir şekilde giderilmesi veya geri kazanılmasının mümkün olduğu yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur (Archer vd., 2000; Allen vd., 2001a; 2001b; Tiernery, 2006). Yapılan bu çalışmalarda da belirtildiği üzere kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile uçucu organik bileşik adsorpsiyonu oldukça yeni bir konudur. Literatürde üzerinde az sayıda çalışma bulunan kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile adsorpsiyon araştırmacılar açısından ilgi çekici bir konu olma özelliği taşımaktadır.

Archer vd. (2000) kuru sorbent enjeksiyon tekniğini aktif karbon kullanarak, yanma gazlarında sıkça rastlanan ve oldukça toksik olan perkloroetilen adsorpsiyonu için düzenlemişlerdir. Bu çalışmada, ve bu çalışmadaki araştırmacılar tarafından yapılan diğer çalışmalarda (Allen vd., 2001a; 2001b) kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile adsorpsiyonun geleneksel olarak süregelen sabit yatak adsorpsiyonuna üstünlükleri aşağıdaki şekilde özetlenmiştir:

- i. Sabit yataklarda kullanılan adsorbent partiküllerinin boyutu akışkan akımının engellenmemesi için mm seviyesinde olmalıdır. Kuru sorbent enjeksiyon tekniğinde ise partiküller gaz akımıyla birlikte hareket ettiğinden partikül boyutu 10-100 µm arasında olabilir. Bu durum adsorpsiyon yüzey alanının artırılması bakımından oldukça önemlidir.

- ii. Kuru sorbent enjeksiyon tekniğinde adsorbent partikülleri gaz akımı ile birlikte hareket ettiği ve sürekli adsorbent beslemesi olduğu için yığın gaz fazı konsantrasyonu kolon boyunca herhangi bir noktada her zaman aynı değerdedir ve kolon boyunca yığın gaz fazı konsantrasyonu azalma eğilimindedir.
- iii. Sabit yataklarda aktif halde bulunan adsorbent yüzey alanı miktarı kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile gerçekleştirilen adsorpsiyona göre oldukça düşüktür.
- iv. Adsorbent partikülleri gaz fazı akımıyla birlikte hareket ettiğinden kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile adsorpsiyonda partikül etrafında oluşacak gaz fazı kütle transfer direnci daha kolay yenilebilir.

Ayrıca, kuru sorbent enjeksiyon kolonu boyunca partikül kalış süresi ile yığın gaz fazı bileşiminin farklı katı besleme hızı için incelendiği bu çalışmada adsorplanan bileşen konsantrasyonunun zamanla arttığı belirlenmiştir. Kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile adsorpsiyon için türetilen teorik model eşitliklerinin çözümü ile pilot tesiste yapılan deneysel sonuçların oldukça uyumlu olduğu bu çalışmada gösterilmiştir.

Aynı çalışmacılar tarafından yapılan bir diğer çalışmada bir gaz akımına partikül enjeksiyonu ile adsorpsiyon prosesi için model eşitlikleri geliştirilmiş ve çözülmüş ve ayrıntılı şekilde irdelenmiştir (Allen vd., 2001a). Yığın gaz akım konsantrasyonun sabit ya da değişken kabul edildiği iki ayrı durum için katı küresel partiküllerde radyal yöndeki bileşen konsantrasyon değişimi bu çalışmanın kapsamında incelenmiş ve çözümler grafikler halinde verilmiştir. Allen vd. (2001a)'nin incelediği diğer parametreler partikül kütle besleme hızı, ortalama partikül çapı, yığın gaz akış hızı ve partikül boyut dağılımı standart sapma değeridir. Katı besleme hızının adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilediği, ortalama partikül çapı ve terminal akış hızının üstünde olan yığın gaz akış hızı ile adsorpsiyonu bir seviyeye kadar etkilediği yapılan bu çalışma tarafından ortaya konmuştur. Partikül boyut dağılımı standart sapma ve partikül boşluk fraksiyonunun adsorpsiyonda önemli olduğu da vurgulanan diğer bir husustur (Allen vd. 2001a). Allen vd. 2001b, 2001a'da çözülen model eşitliği sonuçlarından katı besleme hızının adsorpsiyona etkisini deneysel sonuçlarla kıyaslamış ve teorik çözümlerle deneysel verilerin uyumlu olduğunu belirlemişlerdir. Bu çalışmada adsorpsiyon dengesi için sonuçların kıyaslanmasında ampirik eşitliklerde (D-R eşitliği) kullanılmıştır ve kuru sorbent enjeksiyon eşitliğindeki sonuçların deneysel verilerle daha uyumlu olduğu sonucu elde edilmiştir.

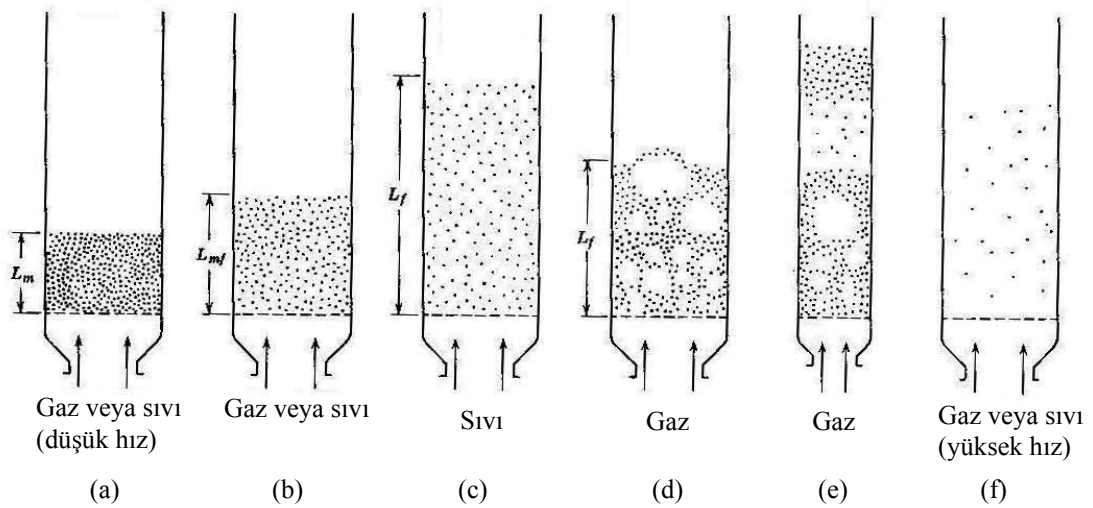
Tiernery vd. (2006) toluen buharının aktif karbondaki adsorpsiyonunu kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile incelemiştir. Bu çalışmada kullanılan deney düzeneği sadece aşağı doğru akışlı olacak şekilde tasarlanmıştır. Deneysel ve teorik sonuçların karşılaştırıldığı bu çalışmada adsorpsiyonda partikül içi kütle transferinin etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

3. AKIŞKANLAŞTIRMA

Akışkanlaştırma çok küçük partikül boyutuna sahip katıların gaz veya sıvı akımları ile temas haline getirilerek bir akışkan gibi davranmasını sağlama işlemidir (Kunii ve Levenspiel, 1964).

3.1. Akışkan-Partikül Temas Şekilleri

Çeşitli durumlarda partiküllerin bir yatak boyunca hareketi Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Düşük akışkan akış hızlarında akışkan yatakta bulunan sabit katı faz arasındaki boşluklardan sızarak akar. Bu durum sabit yataklarda meydana gelir (Şekil 3.1a). Akış hızının artmasıyla partiküller katı içerisinde daha farklı yönlerde de hareket etmeye başlar. Akışkan hızının artırılmasına devam edilirse partiküllerin akışkan ortamında asılı gibi durduğu akışkanlaşma durumu meydana gelir (Şekil 3.1b). Akışkanlaşmanın bu türünde partikül ile akışkan arasındaki sürtünme kuvveti ile partikül ağırlığı birbirini dengeler, bitişik partiküller arasındaki basınç kuvvetinin düşey bileşeni ortadan kaybolur ve yataktaki basınç düşüşü yatağın her yerinde partikül ve akışkanın ağırlığına eşit olur. Akışkanlaşmanın bu türü minimum akışkanlaşmanın medyana geldiği başlangıç akışkanlaşma durumudur.



Şekil 3.1. Katı-akışkan temas tipleri a. sabit yatak, b. başlangıç ya da minimum akışkanlaşma, c. lokal akışkanlaşma, d. topaklanarak ya da kabarcıklaşarak akışkanlaşma, e. yığılma akışkanlaşması, f. pnömatik taşıma

Sıvı-katı sistemlerinde minimum akışkanlaşma hızının üzerindeki bir hızda genellikle yatakta homojen bir akışkanlaşma meydana gelir (Şekil 3.1c). Gaz-katı sistemlerinde minimum akışkanlaşma hızının üstünde çalışıldığı durumlarda ise akımın kabarcıklaştığı ve kanallaştığı gözlenir. Daha yüksek gaz akış hızlarında partiküller topaklanmaya başlar (Şekil 3.1d,e).

Hem gaz hem de sıvı akışkan yataklar, yatağın üst sınırı ve yüzeyi tam ve açıkça tanımlandığı sürece yoğun faz akışkan yatak olarak düşünülür. Katının terminal hızını aşacak derecede yüksek akışkan hızlarında yatağın üst sınırı kaybolur ve sürüklenme meydana gelir. Böylece katının akışkan ile birlikte yatağın dışına sürüklenmesi gerçekleşir. Şekil 3.1f’de gösterilen bu durum pnömatik taşınım olarak isimlendirilir (Kunii ve Levenspiel, 1964).

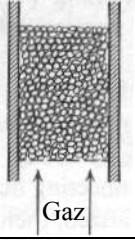
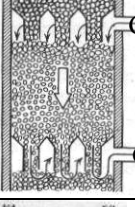
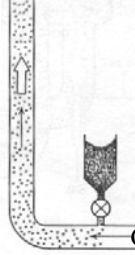
Endüstriyel işlemlerde sıklıkla kullanılan akışkan-partikül temas şekillerine göre çeşitli türden yatak ve onların avantaj ve dezavantajları Tablo 3.1’de özetlenmiştir.

3.2. Akışkan Yatakların Endüstriyel Uygulamaları

Akışkan yatakların endüstriyel uygulamaları aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (Kunii ve Levenspiel, 1964) :

- o **Fiziksel İşlemler:** Taşıma, toz halindeki katıların karıştırılması, ısı değiştirici, metal yüzeylerinin plastik malzemelerle kaplanması, kurutma ve cilalama, kondenzasyon, adsorpsiyon.
- o **Sentez Reaksiyonları:** Etilenin oksidasyonu, alkil klorür, ftalik anhidrit, Sohio prosesi ile akrilonitril, Fisher-Tropsch sentezi, diğer uygulamalar.
- o **Hidrokarbonların Kriting ve Reforming Reaksiyonları:** Akışkan katalitik kriting, akışkan katalitik reforming, akışkan koklaştırma, termal kriting.
- o **Karbonizasyon ve Gazlaştırma:** Bitümlü şist ve kömürün karbonizasyonu, kömür ve kok gazlaştırma, kömürden elde edilen aktif karbon aktifleştirmesi.
- o **Kalsinasyon ve Klinkerleme:** Kireçtaşı, dolomit ve fosfat kayalarının kalsinasyonu, çimento klinkeri üretimi.
- o **Gaz-Katı Reaksiyonları:** Sülfür cevherinin kavrulması, demir oksidin indirgenmesi.

Tablo 3.1. Farklı yatak tiplerinin kıyaslanması (Kunii ve Levenspiel, 1964)

Yatak türü	Şekil	Partikül	Basınç düşüşü	Sıcaklık dağılımı	Gaz-katı reaksiyonu
Sabit yatak		1. Oldukça büyük ve homojendir, 2. Partiküller yatakta sinterleşmeye uğrayabileceğinden düşük sıcaklıkta kontrol gerekir.	Düşük basınç sistemleri dışında düşük gaz hızı ve yüksek partikül boyutundan dolayı ciddi bir problem oluşturmaz.	Isı içeriği yüksek sistemlerde büyük sıcaklık gradyenti meydana gelir.	Sürekli sistemler için elverişsizdir, kesikli sistemlerde ise homojen olmayan ürün üretilir.
Hareketli yatak		1. Oldukça büyük ve homojendir. 2. Sirkülasyon sisteminde hava akımını yükseltmede elverişli uygulama tarafından yönetilen üst sınırlama vardır, 3. Minimum akışkanlaşma hızı tarafından alt sınırlama vardır.	Sabit ve akışkan yataklar arasında.	Sıcaklık gradyenti uygun gaz akış hızıyla veya yeterince büyük katı sirkülasyonu ile kontrol edilebilir.	1. Toz halinde olmasa da oldukça küçük küçük boyutlu homojen besleme, 2. Büyük ölçekli işletmelerde uygun değildir.
Akışkan yatak		1. Mümkün olduğu kadar küçük ve geniş boyut dağılımında, 2. Partiküllerin kap ve boruları aşındırmasıyla erozyon gibi ciddi zararlara yol açabilir.	Uzun yataklarda basınç düşüşü fazladır, bu da büyük güç tüketimini doğurur.	Sıcaklık neredeyse sabittir. Kontrol ısı değiştirici, uygun sürekli besleme ya da katı uzaklaştırması ile yapılabilir.	1. Küçük ve geniş boyut aralığında kullanılabilir. 2. Homojen sıcaklıkta büyük ölçekli işletmeler mümkündür., 3. Kesikli işletmeler için honojen ürün yüzdesi yüksektir.
Eşyönlü pnömatik taşınım		1. Akışkan yatakla aynı partikül boyutu, 2. Minimum taşınım hızı tarafından yönetilen üst boyut sınırı vardır.	Akışkan yatak ile hareketli yatak arasında.	Katı akışı yönündeki sıcaklık gradyenti katının yeterli sirkülasyonu ile minimize edilebilir.	Hızlı gerçekleşen reaksiyonlar için uygundur.

3.3. Akışkan Yataklarda Minimum Akışkanlaşma Hızı ve Terminal Hız

3.3.1. Minimum akışkanlaşma Hızı

Herhangi bir partikül için akışkanlaşma olayı partikül ağırlığının yukarı doğru hareket halinde olan gaz akımı tarafından oluşturulan sürüklenme kuvvetine eşit olduğu zaman gerçekleşir. Bu ifade bir başka şekilde aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\left(\text{Yatak boyunca} \right) \left(\text{Akışkanın aktığı} \right) = \left(\text{Yatak} \right) \left(\text{Katıların} \right) \left(\text{Katının} \right) \\ \left(\text{basınç düşüşü} \right) \left(\text{borunun kesit alanı} \right) = \left(\text{hacmi} \right) \left(\text{Sürtünmesi} \right) \left(\text{özümlü ağırlığı} \right) \quad (3.1)$$

Eşit. 3.1'in matematiksel formda yazılmasıyla;

$$(\Delta P)(A) = W = (A L_{mf})(1 - \varepsilon_{mf}) \left[(\rho_s - \rho_g) \frac{g}{g_c} \right] \quad (3.2)$$

elde edilir. Burada ΔP boru boyunca basınç düşüşü, A kesit alanı, W birim uzunluk başına yapılan iş, ε_{mf} partiküllerin akışkan yataktaki boşluk fraksiyonu, L_{mf} yatakta akışkanlaşan partiküllerin yüksekliği (Şekil 3.1b), ρ_s katının gerçek yoğunluğu, ρ_g yığın gaz akımının yoğunluğu, g yerçekimi ivmesi ve g_c yerçekimi ivmesi düzeltme faktörüdür. Eşit. 3.2'nin düzenlemesi ile;

$$\frac{\Delta P}{L_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf}) (\rho_s - \rho_g) \frac{g}{g_c} \quad (3.3)$$

elde edilir. Bir yatakta akışkanlaşmanın başladığı andaki boşluk oranı bir sabit yataktaki boşluk oranından daha küçüktür. Akışkan yatak bir sabit yatağın en gevşek hali gibi düşünülebilir. ε_{mf} rasgele dolgu verilerinden ya da daha basit bir şekilde bir deneysel ölçümle belirlenebilir. Literatürde ε_{mf} değerleri akışkan yatakta kullanılan partikülün fiziksel özelliklerine göre tablolar halinde mevcuttur (Kunii ve Levenspiel, 1964).

Sabit yataklarda basınç düşüşü Ergun denklemiyle korele edilebilir. Ergun denklemi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$\frac{\Delta P}{L} g_c = 150 \frac{(1-\varepsilon_m)^2}{\varepsilon_m^3} \frac{\mu u_0}{(\phi_s \bar{d}_p)^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon_m)}{\varepsilon_m^3} \frac{\rho_g u_0^2}{\phi_s \bar{d}_p} \quad (3.4)$$

Burada, L akışın meydana geldiği borunun uzunluğu, $\bar{d}_p$ ortalama partikül çapı, μ gazın viskozitesi, ϕ_s partikül için küresellik faktörü, ε_m partiküllerin sabit yataktaki boşluk fraksiyonu ve u_0 boş kolonda gazın akış hızıdır. Çeşitli katılar için küresellik faktörü yatak boşluk fraksiyonuna bağlı olarak literatürden bulunabilir (Kunii ve Levenspiel, 1964).

Ergun denklemi partikül için tanımlanan Reynolds sayısının (Re_p) değerine göre (Eşit. 3.5) farklı şekillerde ifade edilmektedir.

$$Re_p = \frac{d_p \rho_g u_0}{\mu} \quad (3.5)$$

$$Re_p < 20 \text{ ise; } \frac{\Delta P}{L} g_c = 150 \frac{(1-\varepsilon_m)^2}{\varepsilon_m^3} \frac{\mu u_0}{(\phi_s d_p)^2} \quad (3.6)$$

$$Re_p > 1000 \text{ ise; } \frac{\Delta P}{L} g_c = 1.75 \frac{(1-\varepsilon_m)}{\varepsilon_m^3} \frac{\rho_g u_0^2}{\phi_s d_p} \quad (3.7)$$

olur. Akışkan yataklarda minimum akışkanlaşma yüzeysel hız (u_{mf}) ifadesi Eşit. 3.3 ile Eşit. 3.4'ün birleştirilmesi sonucu elde edilir.

$$\frac{1.75}{\phi_s \varepsilon_{mf}^3} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\phi_s^2 \varepsilon_{mf}^3} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (3.8)$$

Eşit. 3.8 de Re_p 'nin değerine göre farklılık gösterir. $Re_p < 20$ ise Eşit. 3.3 ile Eşit. 3.6'dan

$$u_{mf} = \frac{(\phi_s d_p)^2}{150} \frac{\rho_s - \rho_g}{\mu} g \left(\frac{\varepsilon_{mf}^3}{1-\varepsilon_{mf}} \right) \quad (3.9)$$

ifadesi elde edilir. $Re_p < 1000$ ise Eşit. 3.3 ile Eşit. 3.7'den

$$u_{mf}^2 = \frac{\phi_s d_p}{1.75} \frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g} g \varepsilon_{mf}^3 \quad (3.10)$$

elde edilir. ε_{mf} ve ϕ_s bilinmiyorsa, Wen ve Yu bağıntısı gereği aşağıdaki yaklaşımlar yapılabilir (Kunii ve Levenspiel, 1964).

$$\frac{1}{\phi_s \varepsilon_{mf}^3} \cong 14 \quad \text{ve} \quad \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\phi_s^2 \varepsilon_{mf}^3} \cong 11 \quad (3.11)$$

Böylece partikül için tanımlanan Reynolds sayısı aşağıdaki gibi ifade elde edilir:

$$\text{Re}_p = \frac{d_p \rho_g u_0}{\mu} = \left[1135.69 + 0.0408 \frac{d_p^2 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu^2} \right]^{\frac{1}{2}} - 33.7 \quad (3.12)$$

Küçük partiküller ($\text{Re}_p < 20$) için minimum akışkanlaşma hızı, aşağıdaki gibidir:

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_g) g}{(1650)(\mu_g)} \quad (3.13)$$

Büyük partiküller için ($\text{Re}_p > 1000$) için minimum akışkanlaşma hızı için ise;

$$u_{mf}^2 = \frac{d_p (\rho_p - \rho_g) g}{(24.5)(\rho_g)} \quad (3.14)$$

şeklinde ifade edilebilir (Kunii ve Levenspiel, 1964).

3.3.2. Terminal Hız

Akışkanlaştırma işlemlerinde partiküllerin akışkan akımı ile sürüklenmek suretiyle pnömatik (Şekil 3.1f) olarak taşınması için gaz akımının bir üst sınır hızında akması gerekir. Gaz akımı akış hızının bu üst sınır değerinde partiküller serbest düşme hızı ya da “terminal hız” denen hıza ulaşır. Akışkan yataklar minimum akışkanlaşma hızı ile terminal hızın altındaki gaz

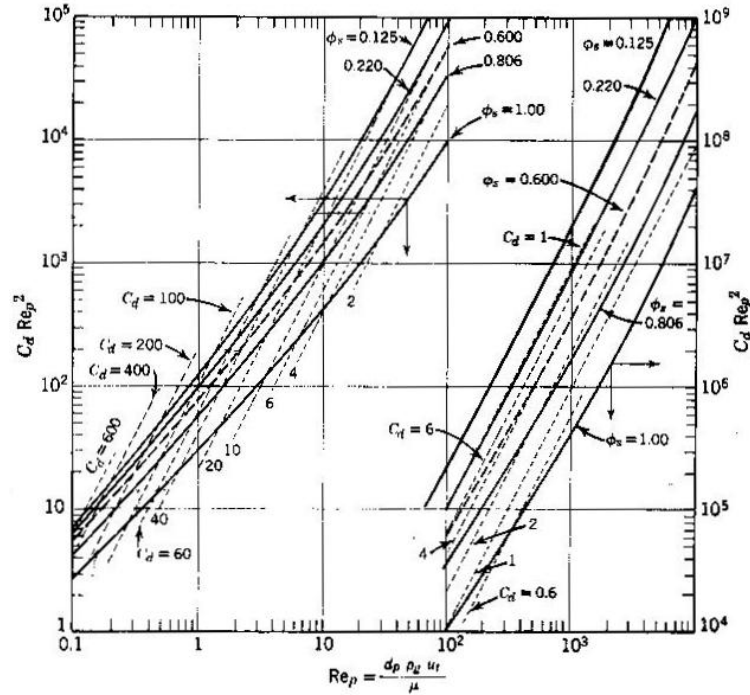
akış hızlarında çalıştırılır. Kuru sorbent enjeksiyon sisteminde ise gaz akış hızı terminal ya da daha yüksek değerlerde olmalıdır. Terminal hız (u_t) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir:

$$u_t = \left[\frac{4gd_p(\rho_s - \rho_g)}{3\rho_g C_d} \right]^{1/2} \quad (3.15)$$

Burada C_d sürüklenme sabiti olup deneysel olarak belirlenebilir. Hem küresel hem de küresel olmayan partiküllerin terminal hızı, u_t deneysel veriler yardımıyla oluşturulmuş $Re_p - C_d Re_p^2$ (Şekil 3.2) grafiklerinden belirlenebilir. $C_d Re_p^2$ ifadesi aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$C_d Re_p^2 = \frac{4gd_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g)}{3\mu^2} \quad (3.16)$$

Bilinen d_p , ρ_g , ρ_s ve μ değerleri ile Eşit. 3.16'dan $C_d Re_p^2$ hesaplanır. C_d değeri tahmin edilerek Şekil 3.2'den Re_p okunur. Terminal hızdaki bu Reynolds sayısı değeri kullanılarak aşağıdaki ifadeden u_t hesaplanır.



Şekil 3.2. Partiküllerin terminal hızını belirlemede kullanılan eğriler (Kunii ve Levenspiel, 1964)

$$\text{Re}_p = \frac{d_p \rho_g u_t}{\mu} \quad (3.17)$$

Tahmin edilen C_d değeri ile Eşit. 3.15 kullanılarak yeni bir u_t hesaplanır. Eşit. 3.15 ve 17'den hesaplanan terminal hız değerleri birbirine eşit oluncaya kadar bu işlemlere devam edilir. Böylece terminal hız değeri belirlenmiş olur.

Küresel partiküller için terminal hızın belirlenmesine ilişkin alternatif ve daha kolay bir yol partikül için C_d değerinin Reynolds sayısının belirli aralık değerlerinde aşağıda verilen ifadelerle eşit olmasıdır.

$$\text{Re}_p < 0.4 \text{ için } C_{d,küresel} = \frac{24}{\text{Re}_p} \quad (3.18)$$

$$0.4 < \text{Re}_p < 500 \text{ için } C_{d,küresel} = \frac{10}{\text{Re}_p^{1/2}} \quad (3.19)$$

$$500 < \text{Re}_p < 200.000 \text{ için } C_{d,küresel} = 0.43 \quad (3.20)$$

Bu ifadeler Eşit. 3.15'te yerine yazılırsa;

$$\text{Re}_p < 0.4 \text{ için } u_{t,küresel} = \frac{g(\rho_s - \rho_g) d_p^2}{18\mu} \quad (3.21)$$

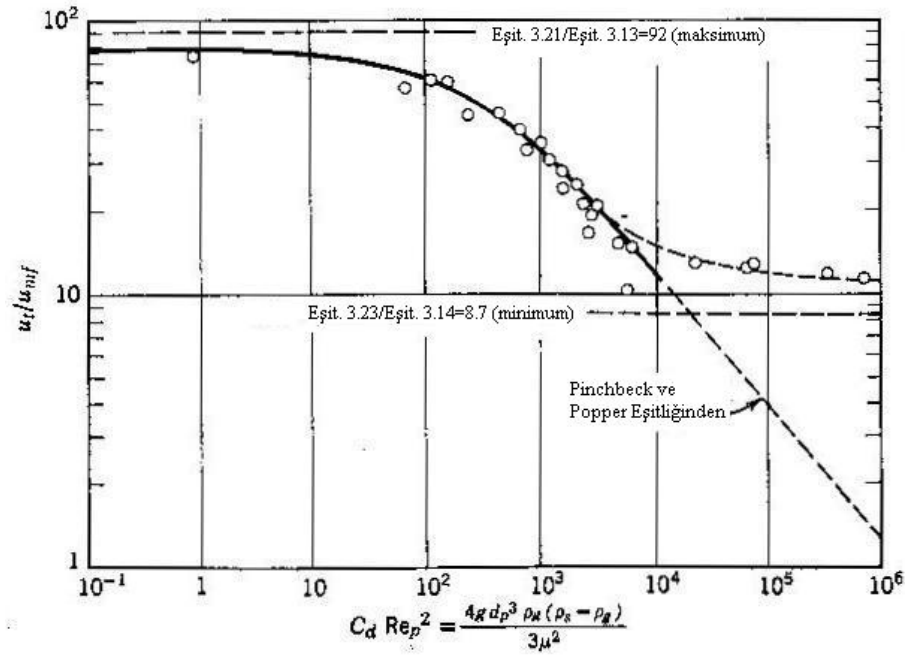
$$0.4 < \text{Re}_p < 500 \text{ için } u_{t,küresel} = \left[\frac{4 (\rho_s - \rho_g)^2 g^2}{225 \rho_g \mu} \right]^{1/3} d_p \quad (3.22)$$

$$500 < \text{Re}_p < 200.000 \text{ için } u_{t,küresel} = \left[\frac{3.1g(\rho_s - \rho_g) d_p}{\rho_g} \right]^{1/2} \quad (3.23)$$

elde edilir.

Pincbeck ve Popper (Kunii ve Levenspiel, 1964'ten) küresel partiküller için terminal hızın minimum akışkanlaşma hızına oranını (u_t/u_{mf}) hesaplamada kullanılan bir eşitlik türetmişlerdir. Bu eşitliğin çözümü ile deneysel verilerin kıyaslandığı grafik Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Şekil 3.3'te görüldüğü gibi $\text{Re}_p < 0.4$ için u_t/u_{mf} değeri Eşit. 3.21'in Eşit. 3.13'e

oranı sonucu elde edilen 91.6 olup bu değer maksimum noktadır. $Re_p > 1000$ için ise u_t/u_{mf} değeri Eşit. 3.23'ün Eşit. 3.14'e oranı sonucu elde edilen 8.7 olup bu değer de minimum noktadır. Bu grafikten tüm değerlerin bilinmesiyle rahatlıkla hesaplanan $C_d Re_p^2$ ifadesi kullanılarak u_t/u_{mf} oranı belirlenir ve daha sonra terminal hız hesaplanabilir.



Şekil 3.3. Terminal hızın minimum akışkanlaşma hızına oranının $C_d Re_p^2$ ile değişimi (Kunii ve Levenspiel, 1964)

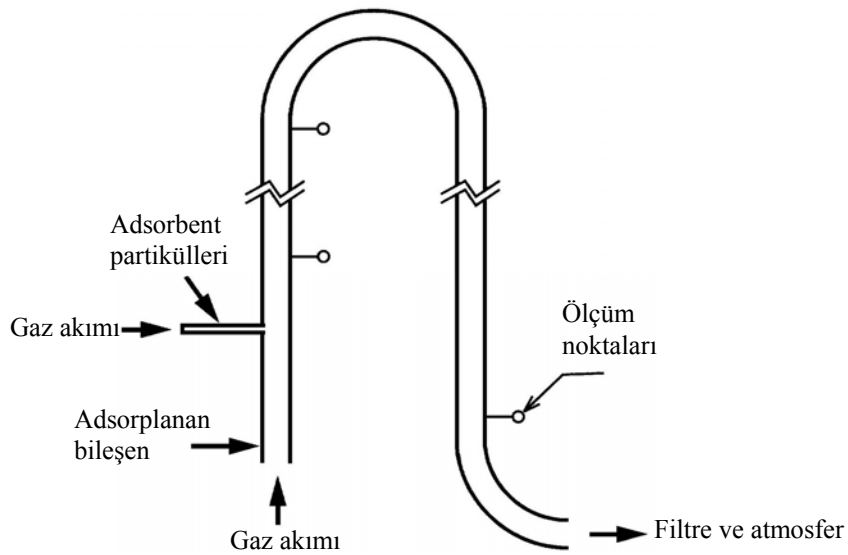
4. KURU SORBENT ENJEKSİYON SİSTEMİNİN MODELLENMESİ

Kuru sorbent enjeksiyon sisteminde partiküller bir kolon boyunca akan gaz akımına verilir ve adsorpsiyon işlemi katı hareket ederken meydana gelir (Şekil 4.1). Gaz akımının kuru sorbent enjeksiyon sistemi kolonu içerisinde homojen şekilde aktığı düşünülür. Böyle bir sistemde gaz fazından katı yüzeyine bileşen adsorpsiyonu adsorbent materyalinin özelliğine ve gaz akış şartlarına bağlıdır. Kuru sorbent enjeksiyon sistemi için geliştirilen modelde partikül özelliklerinin partikül boyutundan bağımsız olduğu, adsorplanan bileşen konsantrasyonu dışında tüm gaz akış şartlarının homojen olduğu, partiküllerin küresel olduğu ve adsorpsiyon ısısının ihmal edilebileceği varsayımları yapılmıştır. Pratik uygulamalarda genelde kullanılan düşük adsorplanan bileşen konsantrasyonu yapılan bir diğer varsayımdır. Ayrıca, partikül ve gazın fiziksel özelliklerinin partikül hacmi ve incelenen gaz bölgesi boyunca sabit olduğu kabul edilmiştir (Allen vd., 2001b).

Kuru sorbent enjeksiyon sistemi modellenirken meydana gelen ayırma işlemi iki kısımda düşünülebilir: Yığın gaz akımından partikül yüzeyine kütle transferi ve partiküldeki adsorpsiyon.

4.1. Partikül Gözeneklerindeki Adsorpsiyon

Gözenekli bir yapıya sahip olan bir partikülün gözenek boşluklarında adsorplanan bir bileşenin kütleli bileşim cinsinden korunum eşitliği aşağıdaki eşitlikte verildiği gibidir:



Şekil 4.1. Kuru sorbent enjeksiyon sistemi (Allen vd., 2001b)

$$\frac{\partial \varepsilon_p \rho Y}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 \varepsilon_p \rho u_r Y)}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \varepsilon_p D_e \frac{\partial \rho Y}{\partial r} \right) - \dot{m}_A \quad (4.1)$$

Burada, ε_p partikül gözenekliliği, ρ gaz faz yoğunluğu, D_e gözeneklerdeki gaz fazda adsorplanan bileşenin etkin difüzyon katsayısı, Y radyal yönde (r) adsorplanan bileşen kütleli konsantrasyonu, $\dot{m}_A$ birim partikül hacmi başına adsorplanan bileşen kütleli gaz fazdan katı faza adsorpsiyonla azalma hızı ve u_r gazın gözeneklerdeki radyal hızıdır.

Eşit 4.1'in sol tarafındaki ilk terim partikül gözenekleri içinde adsorplanan bileşen birikimini; ikinci ifade partikül içinde adsorpsiyon veya desorpsiyonun neden olduğu radyal gaz akışı ile ilgili olan konveksiyon ifadesini, sağ tarafındaki ilk terim adsorplanan bileşenin moleküler difüzyon terimini ve ikinci terim ise katı gözenek duvarlarına adsorplanma hızı terimini ifade etmektedir.

Eşit 4.1 genel işletme şartlarına uygun olarak basitleştirilebilir. Öncelikle konveksiyon terimi eşitlikteki diğer terimlerle karşılaştırıldığında adsorplanan bileşenin gaz fazdaki kütleli bileşiminin birkaç katıdır. Böylece gaz fazında adsorplanan bileşen miktarının çok küçük olması durumunda, konveksiyon terimi ihmal edilerek eşitlikten çıkarılabilir. Kuru sorbent enjeksiyon tekniğinde durum genelde bu şekildedir.

Gözenek duvarlarında adsorplanan bileşen için adsorpsiyonla kaybolma hızı gözenekte bulunan gazdaki adsorplanan bileşenin kütleli konsantrasyonu cinsinden (ρY) ifade edilebilir. Bu ifadede gaz faz ile katı faz arasındaki uygun denge ilişkisi kullanılır. Allen vd. (2001a); (2001b)'de yapılan çalışmalarda bahsedilen denge ilişkisi olarak adsorpsiyon işlemlerinde geniş bir uygulama alanı bulunan Freundlich eşitliği kullanılmıştır:

$$m = k_F (\rho Y)^q \quad (4.2)$$

Burada m adsorplanan gazın katı fazdaki konsantrasyonu olup partikülün birim hacmi başına adsorplanmış kütle olarak tanımlanır. k_F ve q ise Freundlich sabitleridir. Lokal denge sağlandığı varsayımıyla, Eşit. 4.2'nin zamana göre türevi aşağıdaki sonucu verir:

$$\dot{m}_A = k_F q (\rho Y)^{q-1} \frac{\partial \rho Y}{\partial t} \quad (4.3)$$

Burada $\dot{m}_A = \partial m / \partial t$ dir. Konveksiyon terimi ihmal edilip Eşit 4.3 Eşit. 4.1'de yerine yazılır ve elde edilen eşitlik düzenlenirse;

$$\left[\varepsilon_p + k_F q (\rho Y)^{q-1} \right] \frac{\partial \rho Y}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \varepsilon_p D_e \frac{\partial \rho Y}{\partial r} \right) \quad (4.4)$$

elde edilir. Eşit. 4.4 lineer olmayan bir kısmi diferansiyel denklem olup çözümü için uygun sınır şartları gerekmektedir. Partikül merkezindeki sınır şartı simetriden kaynaklanır. Partikül dışındaki sınır şartlarından biri partikülü çevreleyen gaz fazı bölgesindeki zamandan bağımsız difüzyon eşitliğinin çözümüyle elde edilir. Konsantrasyon için dış kısımdaki çözümde zaman skalası d_p / D_{AB} dir. Burada d_p partikülün çapı ve D_{AB} moleküler difüzyon katsayısıdır. Partikül içerisindeki çözüm için zaman skalası ise sadece difüzyona değil, ayrıca gaz moleküllerinin gözenek yüzeylerindeki adsorpsiyonuna da bağlıdır. Lin vd. (1996)'nin ifade ettiğine göre; sağ taraftaki köşeli parantez içinde bulunan iki terimden ikincisi daha baskındır. Bunun nedeni büyük yüzey alanından dolayı dengede katı fazda adsorplanan bileşenin hacmi başına kütlesinin gaz fazdaki hacim başına kütle değerinden daha fazla olmasıdır. Eşit. 4.4'e bakıldığında adsorpsiyonun meydana geldiği bir partiküldeki difüzyon bir gözenekteki difüzyon ile hemen hemen aynı olup difüzyon katsayısı $\varepsilon_p D_e (\rho Y)^{1-q} / k_F q$ ifadesi ile verilir. Bu durumdan dolayı dış ve iç şartlardaki zaman skalaları oranı aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\frac{1}{q} \frac{D_e}{D_{AB}} \left[\frac{\rho \varepsilon_p Y}{k_F (\rho Y)^q} \right] \quad (4.5)$$

Eşit. 4.5'teki köşeli parantez içindeki ifade partikül içindeki katıda adsorplanan madde kütlesinin gaz fazdaki adsorplanan bileşen madde kütlesine oranıdır. q üssü 1 mertebesinde olursa, etkin difüzyon katsayısının moleküler difüzyon katsayısına oranı ve gaz-katı kütle oranı 1'den daha küçük olur. Bu durumda not edilmesi gereken bir diğer önemli nokta zaman skalasını karakterize eden iç değişimler dış değişimlerden daha küçüktür. Sonuç olarak dış değişimler yaklaşık olarak zamanla değişmeyen kararlı hal olarak düşünülebilir ve partikül yüzeyindeki kütle transfer katsayısı, k , yığın gaz fazındaki dış kütle değişimi ifadesi yardımıyla ifade edilebilir. Böylece; Eşit. 4.4 için başlangıç şartı:

$$t = 0'da \quad Y = 0 \quad (4.6)$$

Sınır şartları ise:

$$r = \frac{d_p}{2} \text{ de } \varepsilon_p D_e \frac{\partial \rho Y}{\partial r} = \rho k (Y_B - Y_S) \quad (4.7)$$

$$r = 0 \text{ 'da } \frac{\partial Y}{\partial r} = 0 \quad (4.8)$$

olarak ifade edilir. Burada Y_B yığın gaz fazı konsantrasyonu ve Y_S ise partikül yüzeyindeki gaz fazı konsantrasyonudur. Kütle transfer katsayısı Reynolds ve Schmidt sayılarına bağlı olarak aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir:

$$k = \frac{D_{AB}}{d_p} (2 + 0.6 \text{Re}_p^{1/2} \text{Sc}^{1/3}) \quad (4.9)$$

Burada Re_p partikül için tanımlanan Reynolds sayısı olup aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$\text{Re}_p = \frac{\rho |u_p - u| d_p}{\mu} \quad (4.10)$$

Sc ise Schmidt sayısı olup;

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (4.11)$$

ile hesaplanır. Bu eşitliklerde u_p partikül akış hızı ve u ise partikülün çevresindeki gazın akış hızıdır. μ ve ρ ise sırasıyla gazın viskozitesi ve yoğunluğudur.

Yukarıda verilen kısmi diferansiyel denklemler (Eşit 4.1-4.8) den görüldüğü üzere partikül ya da akışkan gaz akımının birçok fiziksel özelliğini içermektedir. Eşitliklerin bu halleri ile çözümleri oldukça zordur. Bu nedenle bu tip eşitlikler çözülürken genelde boyutsuzlaştırma yapılır. Böylece elde edilen boyutsuz diferansiyel denklemler ve sınır şartlarıyla çözüm daha kolaydır. Aşağıda sırasıyla boyutsuz radyal yöndeki konsantrasyon (Y^*), Freundlich sabiti k_F^* , zaman (t^*) ve yarıçap (r^*) değerleri verilmiştir:

$$Y^* = \frac{Y}{Y_{B0}} \quad (4.12)$$

$$k_F^* = \frac{k_F q (\rho Y_{B0})^{q-1}}{\varepsilon_p} \quad (4.13)$$

$$t^* = \frac{t D_e}{d_p^2 (1 + k_F^*)} \quad (4.14)$$

$$r^* = \frac{r}{d_p} \quad (4.15)$$

Yukarıda verilen eşitliklerde Y_{B0} yığın gaz fazının başlangıç konsantrasyonudur. Eşit 4.14'teki boyutsuz zaman skalası daha önce bahsedilen eşdeğer difüzyon katsayısı fikrinin sonucu olarak elde edilen zaman skalası ile uyumludur. Eşit 4.12-4.15 ifadeleri Eşit. 4.4'te yerine yazılırsa;

$$\left[\frac{1 + k_F^* (Y^*)^{q-1}}{1 + k_F^*} \right] \frac{\partial Y^*}{\partial t^*} = \frac{1}{r^{*2}} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^{*2} \frac{\partial Y^*}{\partial r^*} \right) \quad (4.16)$$

elde edilir. Sınır şartları ise;

$$r^* = \frac{1}{2} \text{ de} \quad \frac{\partial Y^*}{\partial r^*} = Bi (Y_B^* - Y_S^*) \quad (4.17)$$

$$r^* = 0 \text{ da} \quad \frac{\partial Y^*}{\partial r^*} = 0 \quad (4.18)$$

Sınır şartlarındaki boyutsuzlaştırma Biot (Bi) sayısının ortaya çıkmasını sağlar.

$$Bi = \frac{k d_p}{\varepsilon_p D_e} \quad (4.19)$$

Yukarıda türetilen boyutsuz eşitliklerin çözümünde dört parametrenin etkin olduğu görülmektedir: boyutsuz Freundlich sabiti k_F^* , Freundlich üssü q , Reynolds ve Schmidt sayıları. Bu durum kuru sorbent enjeksiyon tekniğinde partikül içi difüzyonu ve adsorpsiyon için önemli bir basitleştirme sağlar. Ancak, partikül gözenekleri içindeki etkin difüzyon katsayısı Knudsen difüzyonu etkisi sonucu dış gazdaki difüzyon katsayısı değerinden oldukça düşük olursa, bu durumda ileri basitleştirmelerin yapılması gerekir. Yüksek dış difüzyon katsayısı büyük Biot sayısı sonucunu doğurur. Bunun anlamı; kütle transferi partikül dışındaki yığın gaz fazındaki difüzyon ile değil, partikül içindeki difüzyon mekanizması tarafından kontrol edilir demektir. Biot sayısının 1'den çok büyük olması durumunda $Y_s^* = Y_B^*$ olur ve Eşit. 4.17'deki sınır şartı $\partial Y^*/\partial r^* = 0$ halini alır. Böylece büyük Biot sayılarında dış kütle transferinin adsorpsiyon üzerine etkisinin ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu söylenebilir. Bu durumun istisnası t^* 'ın çok düşük olduğu erken zamanlarda meydana gelen adsorpsiyondur. Bu durumda dış difüzyon katsayısının iç difüzyon katsayısına oranı 10 veya daha büyüktür ve dış kütle transfer direnci oldukça güçlüdür. Böylece partikül içinde adsorplanan bileşenin difüzyon ve adsorpsiyonunun dış gaz akımının etkisine bağlılığının yüksek Biot sayılarında Biot sayısına değil, Reynolds ve Schmidt sayılarına olduğu sonucuna varılır. Bu durumun bir istisnası partiküllerin son derece büyük ve düz gözenek yapısına sahip olmasıdır. Böylece Knudsen difüzyon etkisi ve bükümlülük faktörü küçük olur.

İleri bir basitleştirme adsorplanan bileşenin gaz faz yerine yoğunlaşmış gaz fazında meydana gelmesiyle yüksek kütle konsantrasyonunun değişmemesi sonucu olarak mümkündür. Bu k_F^* 'in büyük olması anlamına gelir ve $k_F^* \rightarrow \infty$ olarak Eşit. 4.16'daki çözümü artık etkilemez.

4.2. Partikül Hareketi

Kuru sorbent enjeksiyon sistemi kullanılarak adsorpsiyon işlemlerinde partikül hareketi, adsorpsiyon akış esnasında meydana geldiği için önemlidir. Özellikle dikey yönde yukarı doğru akışlı sistemlerde adsorpsiyonla bileşen tutulması olayı daha fazla gerçekleşir (Allen vd., 2001a). Durgun partiküllere, gaz akımına verildikten sonra sürüklenme ve yerçekimi ivmesinin etkisiyle ivme kazandırılır. Partikül yoğunluğu, ρ_p gaz yoğunluğundan, ρ_g daha yüksek olduğunda partikül hızındaki (u_p) değişim aşağıdaki eşitlikle verilebilir:

$$\frac{du_p}{dt} = -g - \frac{(u_p - u)}{\tau_s} \left[1 + \frac{\text{Re}^{2/3}}{6} \right] \quad (4.20)$$

Burada, u borudaki gaz akış hızıdır. τ_s ise Stokes zaman skalası olup aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\tau_s = \frac{\rho_p d_p^2}{18\mu} \quad (4.21)$$

Gaz akımına verilen partiküllerin terminal hıza ulaşması için gerekli zaman Stokes zaman skalasıyla ilişkilidir. Bir partikülün terminal hıza ulaşması esnasında adsorpsiyon prosesinin derecesi Stokes zaman skalasının partikül difüzyon zaman skalasına, τ_A oranıyla ilişkilidir:

$$\frac{\tau_s}{\tau_A} \propto \left(\frac{\rho_p}{\rho} \right) \left(\frac{1}{1 + k_F^*} \right) \left(\frac{\rho D_e}{\mu} \right) \quad (4.22)$$

Daha önce bahsedildiği gibi burada $k_F^* \gg 1$ ve gözeneklerdeki etkin difüzyon katsayısı yığın gaz fazdaki moleküler difüzyon katsayısından daha küçüktür. Bu durumda, Eşit. 4.22'nin sağ tarafındaki ikinci ve üçüncü terimler çok küçük olur. Diğer taraftan yoğunluklar oranı terimi ise büyük olur. Büyük oranda ikinci ve üçüncü terimlerdeki küçüklük yoğunluklar oranındaki büyüklüğe göre baskın geleceğinden Stokes zaman skalasının difüzyon zaman skalasına oranı küçük olacaktır. Bu durumda partikülün terminal hıza ulaşması için gerekli zaman adsorpsiyon prosesi için gerekli zamanın yanında ihmal edilecek kadar düşük kalır. Böylece ivmelenmenin kısa peryotta göz ardı edilebileceği ve partikül hareketinin basitçe sabit ve terminal hıza eşit olacağı anlaşılır.

4.3. Yığın Gaz Fazında Konsantrasyon Değişimi

Kuru sorbent enjeksiyon tekniğinde yığın gaz akımında bulunan ve püskürtülen katı partiküllerde adsorplanarak tutulan bileşen konsantrasyonunun zamanla değişimi aşağıda verilen diferansiyel denklem ile hesaplanabilir:

$$\frac{d\rho u Y_B}{dx} = - \int_0^\infty \dot{m} \frac{\phi}{V_p} f_v(d_p) dd_p \quad (4.23)$$

Burada, Y_B adsorplanan bileşenini yığın gaz fazdaki konsantrasyonu, x kolonda eksenel yöndeki mesafe, $\dot{m} d_p$ boyutundaki tek bir partiküle anlık adsorpsiyon hızı olup Eşit. 4.3'ten hesaplanır, ϕ partikül toplam boşluk oranı, $V_p d_p$ boyutundaki küresel partikülün hacmi, $f_v(d_p)$ ise d_p diferansiyel partikül boyutu başına partiküllerin diferansiyel hacim fraksiyonu olarak tanımlanan partikül boyut dağılımıdır. Eşit. 4.23'ün sağ tarafında bulunan integral terimi kolonun eksenel yönündeki toplam partikül boyutunu kapsar ve integralin toplam değeri birim hacim başına adsorplanan bileşenin toplam kütle transfer hızını verir. Eşit. 4.23'ü boyutsuzlaştırmak için aşağıdaki tanımlanan ifadeler kullanılır:

$$x^* = \frac{x D_e}{u d_p^2} \frac{1}{1 + k_F^*} \quad (4.24)$$

$$\phi^* = \frac{\phi}{\phi_T} \quad (4.25)$$

$$\dot{m}^* = \frac{\dot{m}}{\rho \bar{d}_p Y_{B0} D_e} \quad (4.26)$$

$$f_v^* = f_v \bar{d}_p \quad (4.27)$$

$$d_p^* = \frac{d_p}{\bar{d}_p} \quad (4.28)$$

Burada, $\bar{d}_p$ tüm partiküllerin ortalama partikül boyutudur. Eşit. 4.24-4.28 kullanılarak Eşit. 4.23 aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\frac{dY_B^*}{dx^*} = -\frac{6}{\pi} (1 + k_F^*) \phi_T \phi^* \int_0^\infty \dot{m}^* \frac{f_v^*}{(d_p^*)^3} dd_p^* \quad (4.29)$$

Burada, ϕ_T partiküllerin tümü terminal hıza ulaşır ulaşmaz sahip olunan hacim fraksiyon değeridir ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir:

$$\phi_T = \frac{\dot{M}}{\rho_p A} \int_0^\infty \frac{1}{u_t} f_{V_0} dd_p \quad (4.30)$$

Burada, $\dot{M}$ katı adsorbentin kütesel besleme hızı, A akışın meydana geldiği kolonun kesit alanı, u_t partiküllerin terminal hızı, f_{V_0} ise partiküllerin hareketsiz olduğu durgun haldeki partikül boyut dağılım fonksiyonudur.

Partikül boyut dağılımı fonksiyonunu matematiksel olarak ortaya koymak için birçok dağılım fonksiyonu vardır. Bunların en önemlilerinden biri de log-normal dağılım fonksiyonudur. Archer vd., 2000; Allen vd., 2001a; 2001b yapmış oldukları çalışmalarda log-normal dağılım fonksiyonunu aşağıdaki şekilde tanımlamışlardır:

$$d\varphi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{\xi^2}{2}\right\} d\xi \quad (4.31)$$

Burada, ξ normalleştirilmiş çap, φ ξ ve $d\xi$ 'deki partiküllerin boşluk fraksiyonudur. Normalleştirilmiş çap,

$$\xi = \frac{\ln(d_p / \bar{d}_{pG})}{\ln \sigma_p} \quad (4.32)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada, $\bar{d}_{pG}$ partiküllerin geometrik ortalaması ve σ_p geometrik standart sapmadır. Eşit. 4.23'ün çözümünde $\phi f_V dd_p$ için aşağıdaki eşitlik kullanılır:

$$\phi f_V dd_p = \frac{\dot{M}}{\rho_p A u_p} f_{V_0} dd_p \quad (4.33)$$

Kuru sorbent enjeksiyon tekniği için yukarıda verilen model eşitliklerinin çözümünde nümerik yaklaşımda bölünmüş yarıçap değerlerine (Δr) bağlı olarak zaman artışı için (Δt) aşağıdaki ifade kullanılmıştır (Allen vd., 2001a). Aynı çalışmada model eşitlikleri çözümünü etkileyecek fiziksel parametrelerin çözüme etkileri ayrıntılı biçimde ele alınmıştır.

$$\Delta t = 10 \frac{(\Delta r)^2}{D_e} (1 + k_F^*) \quad (4.34)$$

5. MATERYAL VE METOT

5.1. Materyal

Uçucu organik bileşiklerin kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada iki farklı adsorbent ve uçucu organik bileşik kullanıldı. Adsorbent olarak adsorpsiyon işlemlerinde sıklıkla kullanılan aktif karbon ve doğal zeolitlerden klinoptilolit ile çalışıldı. Aktif karbon Chemviron Şirketi tarafından üretilen Envirocarb marka ticari aktif karbonun satın alınmasıyla temin edildi. 3 mm'lik peletler halinde olan aktif karbon örneği deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere öğütüldü ve partikül boyutu 100 mesh'lik elek altında olacak şekilde eleme işlemine tabi tutuldu. Katı bünyesinde bulunan nem 105 °C'ye ayarlanmış etüv kullanılarak uzaklaştırıldı. Nemi giderilmiş aktif karbon örneği deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere sızdırmaz kapaklı cam kavanozlarda muhafaza altında tutuldu. Ülkemizde rezerv bakımından iyi durumda olan doğal zeolit sınıfından klinoptilolit ise Manisa'nın Gördes ilçesi yöresinden temin edildi. Klinoptilolit örneği toz halde olduğundan sadece eleme işlemi ile <100 mesh partikül boyutundaki örnekler deneylerde kullanılıncaya kadar aktif karbondaki gibi kurutuldu ve muhafaza edildi.

Deneysel çalışmalarda kullanılan aktif karbon ve klinoptilolit örneklerine ait gerçek yoğunluk, partikül ve gözenek boyut dağılımı gibi fiziksel özellikler deneysel olarak belirlendi. Gerçek yoğunluk (He piknometresi) ve partikül boyut dağılımı (Master Sizer Lazer tekniği) için analizler ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Teknoloji Geliştirme Başkanlığı Laboratuvarlarında; gözenek boyut dağılımı (BET yöntemi) ise Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Merkezi (TÜBİTAK-MAM)'nde yapıldı.

Deneysel çalışmalarda adsorplanan bileşen olarak halojenli uçucu organik bileşiklerden Riedel marka (%99.9 GC saflıkta) kloroform ve Merck marka (%99.9 GC saflıkta) karbon tetraklorür kullanıldı. Kloroform ve karbon tetra klorür için bazı fiziksel özellikler Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan uçucu organik bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri (Schefflan ve Jacobs, 1973; Reid vd., 1977)

Bileşik	Molekül Ağırlığı (g/gmol)	Normal donma noktası (°C)	Normal kaynama noktası (°C)	Sıvı faz yoğunluğu (g/cm ³)	Buhar faz yoğunluğu (g/L)	Dipol Moment (debyes)	Pitzer' in Aksentrik Faktörü
Kloroform	119.4	-63.5	61.2	1.489	4.36	1.1	0.216
Karbon tetraklorür	153.8	-22.6	76.7	1.595	5.36	0	0.194

5.2. Deney Sistemi

Deneyisel çalışmalar temelde kuru sorbent enjeksiyon sistemi (KSES) ve sabit yatakta yapılan çalışmalar olmak üzere ayrı ayrı iki farklı yöntemle yürütüldü. Kuru sorbent enjeksiyon sistemindeki deneyler şekli Şekil 5.1’de gösterilen deney setinde gerçekleştirildi. Kuru sorbent enjeksiyon sistemi için deneyel düzeneğin fotoğrafı ise Şekil 5.2’de gösterilmiştir. Şekil 5.2’de gösterilen deney sisteminin fotoğrafında saturatördeki kırmızı sıvı sadece görsellik oluşturma amacıyla kullanılmıştır. Normalde kloroform ve karbon tetraklorür renksiz organik sıvılardır.

Sabit yatak deney seti Şekil 5.3’te gösterilmiştir. Şekil 5.3’te görüldüğü üzere sabit yatak deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneğinin kuru sorbent enjeksiyon sistemi deney düzeneğinden tek farkı kuru sorbent enjeksiyon sisteminde kullanılan kolon ve katı besleme sistemi yerine bir sabit yatağın kullanılmasıdır. Bunun yanında sabit yatağın ısıtılması işlemi ısı bandı ile değil pompa marifetiyle sıcak suyun dolaştırıldığı bir ısıtma ceketı yardımıyla yapıldı.

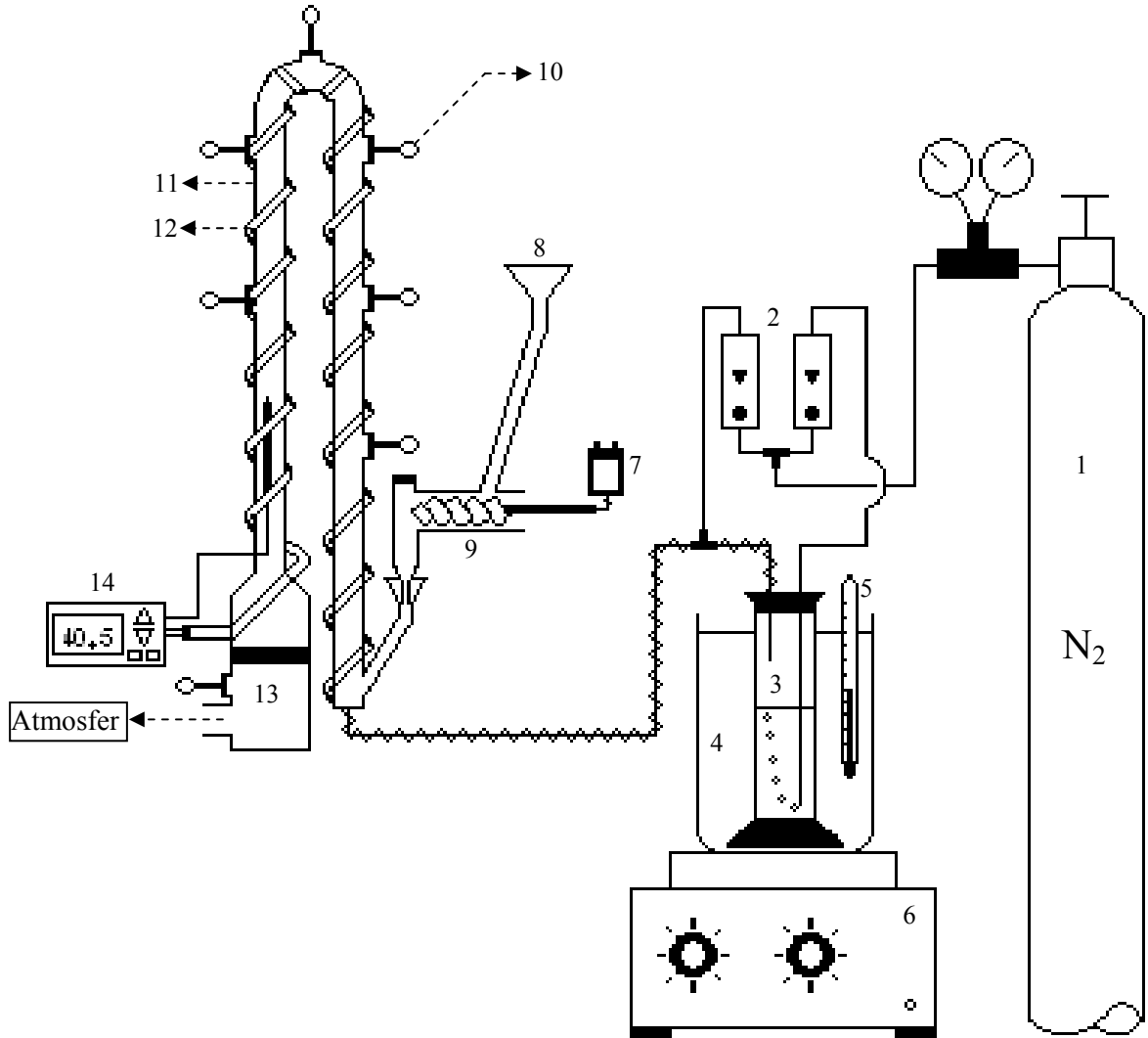
Şekil 5.1’de görüldüğü gibi kuru sorbent enjeksiyon sistemi için deneyel düzenek azot tüpü, rotametre, saturatör, su banyosu, tabla ısıtıcı, termometre, katı besleme sistemi, ısıtıcı bant ve dijital termostattan oluşmaktadır.

Deneyisel çalışmalarda, nem, safsızlık ve toz partiküllerini içermemesi açısından hava bileşimine en yakın gaz olan %99 oranında saf azot gazı kullanıldı. Kuru sorbent enjeksiyon sisteminde azot gazı tüp çıkışından saturatör ve gaz akımının birleştirildiği “T” borusuna kadar bakır boru hattı ile taşınmıştır. Sistemde kolon başta olmak üzere diğer tüm aparatlar ve taşıma boruları camdan yapılmıştır. Kuru sorbent enjeksiyon sistemi cam kolonunun iç çapı 2.5 cm’dir. Azot gazının gerek kolonda gerekse saturatördeki akış hızı rotametreler ile ayarlandı.

Uçucu organik bileşik konsantrasyon ayarı bir saturatör ile yapıldı. Saturatör alt kısmında sıvı halde uçucu organik bileşik içeren, ağız kısmı gaz giriş ve çıkışına izin verecek şekilde tasarlanan sızdırmaz mantarla kapatılmış mezür şeklinde bir cam kaptır. Mantar, klorlu uçucu organik bileşiklerden etkilenmemek için alüminyum folyo ile kaplandı. Homojen bir konsantrasyon elde etmek için saturatör bir su banyosu yardımıyla ısıtıldı. Su banyosunu ısıtma amacıyla bir tabla ısıtıcı kullanıldı. Banyo sıcaklığı cıvalı termometre ile ölçüldü.

Rotametrelerdeki gaz hızları ve banyo sıcaklığının ayarlanmasıyla elde edilen belirli konsantrasyondaki azot-uçucu organik madde gaz karışımı adsorpsiyon için kuru sorbent enjeksiyon sistemi veya sabit yatağa gönderildi.

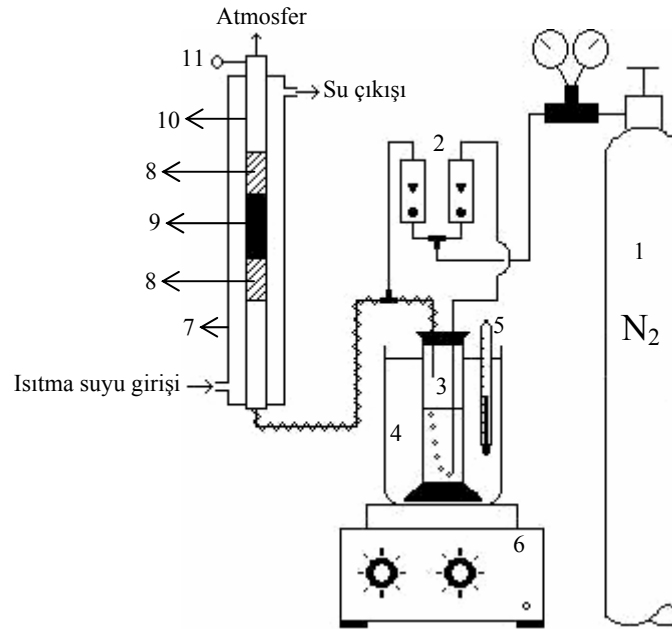
Kuru sorbent enjeksiyon sisteminde katı besleme sistemi, Şekil 5.1 ve 5.2’de görüldüğü gibi katı bunkeri, katı taşıma helezonu ve helezonu çalıştıran bir rotordan ibarettir. Katı taşıma helezonu yatay pozisyonda olup DC kaynak ile çalışan bir rotorun miline monte edilmiştir. Katı bunkeri helezonun çalıştığı yatay kısma sabit bir açıyla bağlanacak şekilde tasarlanmıştır.



Şekil 5.1. Kuru sorbent enjeksiyon sistemi deney düzeneği. 1. Azot tüpü, 2. rotametreler, 3. saturatör, 4. su banyosu, 5. termometre 6. tabla ısıtıcı, 7. rotor, 8. katı bunker, 9. katı besleme helezonu, 10. numune alma bölgeleri, 11. KSES kolonu, 12. kolon ısıtma bandı, 13. filtre sistemi, 14. dijital termostat



Şekil 5.2. Kuru sorbent enjeksiyon sisteminin fotoğrafı



Şekil 5.3. Sabit yatak deney düzeneği. 1. Azot tüpü, 2. rotametreler, 3. saturatör, 4. su banyosu, 5. termometre 6. tabla ısıtıcı, 7. ısıtma ceketi, 8. cam yünü, 9. adsorbent, 10. sabit yatak, 11. numune alma bölgesi

Rotor milinin dönmesiyle hareket eden helezon adsorbent materyalini kuru sorbent enjeksiyon sistemine beslemektedir. Katı besleme hızı rotora güç veren elektriksel kaynağın voltaj değerinin değiştirilmesiyle ayarlandı. Rotor maksimum 12 V'luk güç ile çalışmaktadır.

Kuru sorbent enjeksiyon sisteminde hem kolon sıcaklığını ayarlama hem de uçucu organik bileşiklerin taşıma borularında yoğunlaşmasını engellemek için ısı bandı kullanıldı. Isı bandının istenen sıcaklıkta çalışması ise bir dijital termostat ile sağlandı. Dijital termostatin çalışma hassasiyeti $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'dir.

Uçucu organik madde konsantrasyonu ölçümleri gaz kromatografisi yöntemiyle yapıldı. Bu amaçla TCD bulunduran SRI-8610 marka gaz kromatografisi kullanıldı. Gaz kromatografisinde taşıyıcı gaz olarak azot, kolon olarak ise karbowaks dolgulu kolon ile çalışıldı.

5.3. Deneylerin Yapılışı

5.3.1. Başlangıç Gaz Konsantrasyonu Tayini ve Analizler

Kuru sorbent enjeksiyon sistemi (KSES) kolonuna gönderilen gazın başlangıç konsantrasyonu ikiye ayrılan ve her birinin hızı rotametreyle ayarlanan gaz boru hatlarından birinin sıvı halde uçucu organik bileşik ile dolu bir saturatörden geçirilmesi suretiyle ayarlandı. Saturatörden geçen belirli akış hızındaki gaz burada sıvı fazdan buharlaşma ile gerekli miktar uçucu organik bileşiği bir gaz karışımı oluşturmak suretiyle bünyesine alır. Uçucu organik bileşik içeren gaz akımıyla, içermeyen gaz akımı daha sonra bir "T" borusuyla birleştirildi. Başlangıç konsantrasyonunun zamanla değişmemesi için saturatör homojen sıcaklık dağılımının sağlandığı bir su banyosu yardımıyla ısıtıldı. Su banyosunun sıcaklığı ve saturatöre gönderilen gaz akımının akış hızı ayarlanmak suretiyle istenilen başlangıç konsantrasyonuna sahip gaz akımı elde edildi ve KSES kolonuna gönderildi. "T" borusundan çıkan gaz taşıma borularında uçucu organik bileşiklerin yoğunlaşmasını engellemek için bu borulara ısı bandı sarılarak ısıtıldı.

Gerek kuru sorbent enjeksiyon sistemi ve gerekse sabit yatak deneylerinde KSES kolonuna gönderilen gaz karışımlarının başlangıç konsantrasyonu ile deneysel çalışmalar sırasında ilgili yerlerden gerekli şartlarda alınan gaz karışımlarının konsantrasyonu gaz kromatografisi yöntemiyle belirlendi. Bu amaçla öncelikle çalışma eğrisi oluşturuldu. Bilinen konsantrasyonlarda gaz karışımı hazırlamak için sıvı haldeki uçucu organik bileşiklerden hesaplanan miktarda alınarak 50 ml'lik sızdırmaz ve inert kapaklı cam şişelere enjekte edildi. Sızdırmaz şişeler uçucu organik maddelerin kaynama noktasının biraz üstüne ayarlanan

(kloroform için ~62 °C ve karbon tetraklorür için ~77 °C) etüve yerleştirildi. Böylece enjekte edilen uçucu organik bileşiklerin cam şişe ortamında tamamen buharlaşması sağlandı. Daha sonra her biri farklı konsantrasyonlarda olan şişelerden Head-Space tekniği ile 1 ml gaz örneği alınarak gaz kromatografisinde analiz edildi. Konsantrasyon-kromatogram pik alanı grafiği ile çalışma eğrisi oluşturuldu (Cabbar ve Bostancı, 2001). Deneysel çalışmalar esnasında elde edilen ve konsantrasyonu belirlenecek olan gaz karışımlarından gaz enjektörleri vasıtasıyla alınan 1 ml’lik örnekler gaz kromatografisinde analiz edildi. Gaz kromatografisinden elde edilen kromatogramların pik alanları çalışma eğrisi kullanılarak konsantrasyon değerlerine dönüştürüldü. Çalışmalarda kullanılan kloroform ve karbon tetraklorür örneklerine ait konsantrasyon-kromatogram pik alanını gösteren çalışma eğrisi grafikleri EK-1’de verilmiştir.

Gaz kromatografisinde taşıyıcı gazın kolondaki hacimsel akış hızı 30 ml/dak., kolon sıcaklığı kloroform ve karbon tetraklorür için sırasıyla 80 °C ve 90 °C ve detektör sıcaklığı ise kolon sıcaklıklarından 20 °C yüksek olacak şekilde ayarlandı.

5.3.2. Kuru Sorbent Enjeksiyon Sistemi için Deney Yapılışı

Yukarıda anlatılan yöntemle hazırlanan başlangıç gaz konsantrasyonu belli olan bir gaz karışımı KSES kolonuna gönderildi. 500, 1000 ve 2000 ppmv olmak üzere üç farklı başlangıç gaz konsantrasyonu; her konsantrasyon değerinde sonuçlar ve tartışma bölümünde irdelenecek olan çalışılan katıların terminal hızları dikkate alınarak 3, 4 ve 5 L/dak. gaz akış hızlarında çalışıldı.

Kuru sorbent enjeksiyon tekniğinde en önemli parametrelerden biri olan katı besleme hızının adsorpsiyona etkisi 0.0025, 0.006 ve 0.009 g/s katı besleme hızlarında çalışılarak incelendi. 0.0025-0.009 g/s arasında üç farklı katı besleme hızı ile gaz akımına verilen aktif karbon kolon boyunca püskürtüldü ve kolonun çıkış noktasına yerleştirilen bir filtre sistemiyle tutularak atmosfere verilmesi engellendi.

Kuru sorbent enjeksiyon sisteminde konsantrasyon takibi deneyleri üç grup şeklinde yürütüldü. Bunlardan ilki Şekil 5.2’de görüldüğü gibi kolonun farklı bölgelerine yerleştirilmiş olan numune alma bölgelerinden (gaz akımının katı ile temas ettiği ilk bölgeden itibaren eksenel yönde 15, 25, 35, 45, 55, 65 ve 95 cm) alınan gaz örneklerinin analizidir. İkincisi filtrenin olmadığı durumda filtrenin yerleştirildikten hemen sonraki (95 cm) bölgede zamanla konsantrasyon analizi deneyleridir. Buraya kadar anlatılan iki deney grubunda da sabit kolon sıcaklığında (40 °C) çalışıldı. Kuru sorbent enjeksiyon sistemi KSES kolonu elektriksel olarak çalışan ısı bandı kullanılarak ısıtıldı. Isı bandının sıcaklığı ± 2 °C hassasiyeti olan bir dijital termostat ile ayarlandı. Son deney grubu olan üçüncü deney grubunda ise uçucu organik

bileşiklerin kuru sorbent enjeksiyon sisteminin sadece filtre çıkışındaki bölgeden zamanla alınan gaz örneklerinin analizi yapıldı. Filtre çıkışındaki konsantrasyon analizlerinin yapıldığı üçüncü grup deneyleri 40 °C ve belirli bazı şartlarda da 30 ve 50 °C kolon sıcaklığında gerçekleştirildi. Gerçekleştirilen tüm deneysel çalışmalar atmosferik basınçta yapıldı.

5.3.3. Sabit Yatak Sistemi için Deney Yapılışı

Sabit yatak deneyleri klorlu uçucu organik bileşiklerin çalışılan katı adsorbentlerdeki adsorpsiyonu ile ilgili denge bilgisini elde etmek amacıyla yapıldı.

Basınç düşüşünün etkisiyle gaz akışının engellenmesinin önüne geçmek için sabit yataklarda genelde mm boyutunda dolgu materyalleri kullanılır. Bu nedenle sabit yatak adsorpsiyonu 2 mm çapındaki silindirik peletler halindeki aktif karbon ve -4+8 mesh arasındaki klinoptilolit örnekleriyle gerçekleştirildi. Toz halindeki klinoptilolit örnekleri pres cihazı kullanılarak pelet haline getirildi, sonra uygun şekilde öğütülerek küçük parçalara ayrıldı, -4+8 mesh olacak şekilde elendi, kurutuldu ve böylece adsorpsiyon işleminde kullanıldı.

Sabit yatak deneyleri çalışılan her iki katı örneğinden de 5 g kullanılarak 40 °C olan tek bir sıcaklıkta, 1 atm basınç ve 3 L/dak. gaz akış hızında gerçekleştirildi.

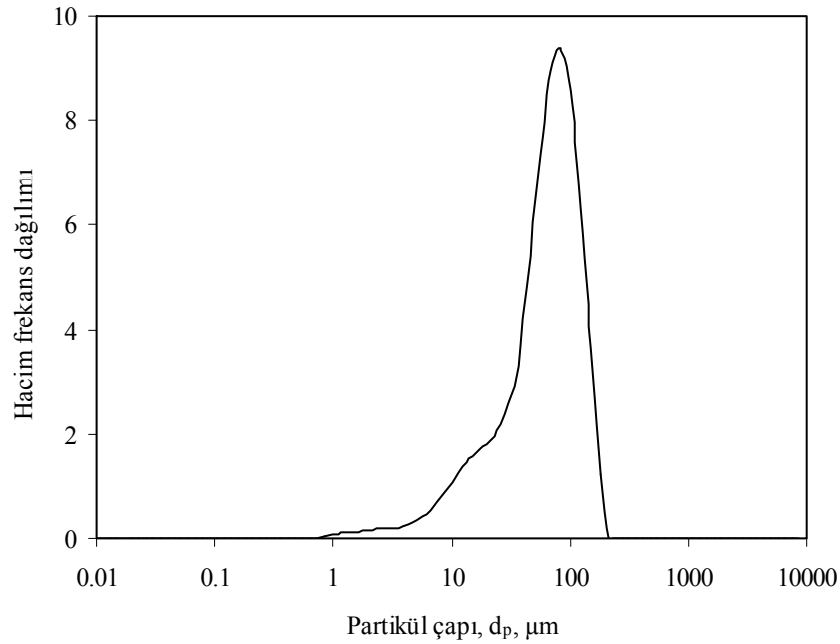
Başlangıç konsantrasyonları belli olan (130-1250 ppmv aralığında) klorlu uçucu organik bileşikler yukarıda verilen miktarda aktif karbon ya da klinoptilolit ile doldurulmuş sabit yatağın alt kısmından gönderildi. Sabit yatağın üst kısmında bulunan çıkış noktasından belirli zaman değerlerinde (dak.) 1 ml'lik gaz örnekleri alınarak gaz kromatografisinde analiz edildi. Yatak çıkış akımı konsantrasyonu giriş akımı konsantrasyonuna eşit oluncaya kadar adsorpsiyon işlemine devam edildi. Böylece zamanla çıkış akımı konsantrasyonunun değişimini veren sıçrama (breakthrough ya da bağıl konsantrasyon) eğrileri elde edildi.

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

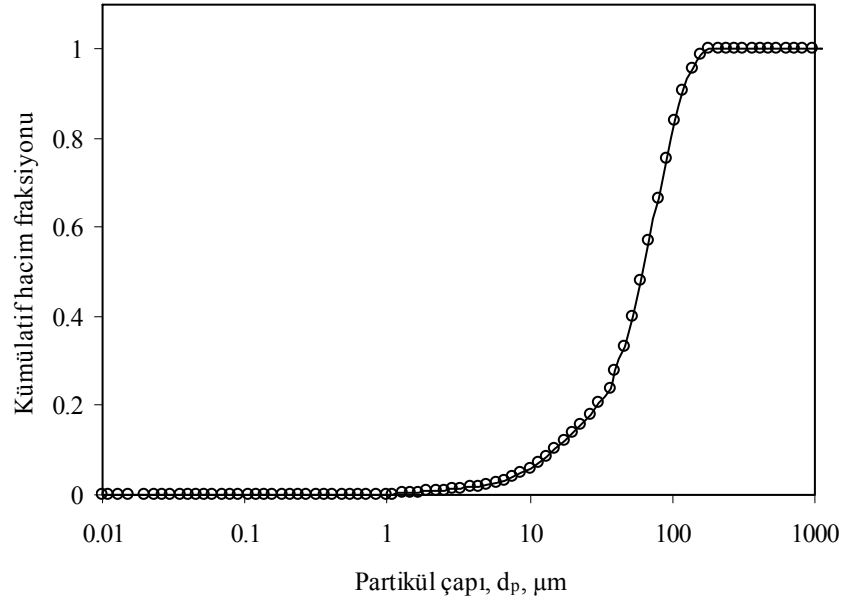
6.1. Deneylerde Kullanılan Adsorbentlerin Fiziksel Özellikleri

Yapılan deneysel analizler sonucunda aktif karbonun gerçek yoğunluğu, 1.1155 g/cm^3 ve klinoptilolit yoğunluğu ise 2.2318 g/cm^3 olarak belirlenmiştir.

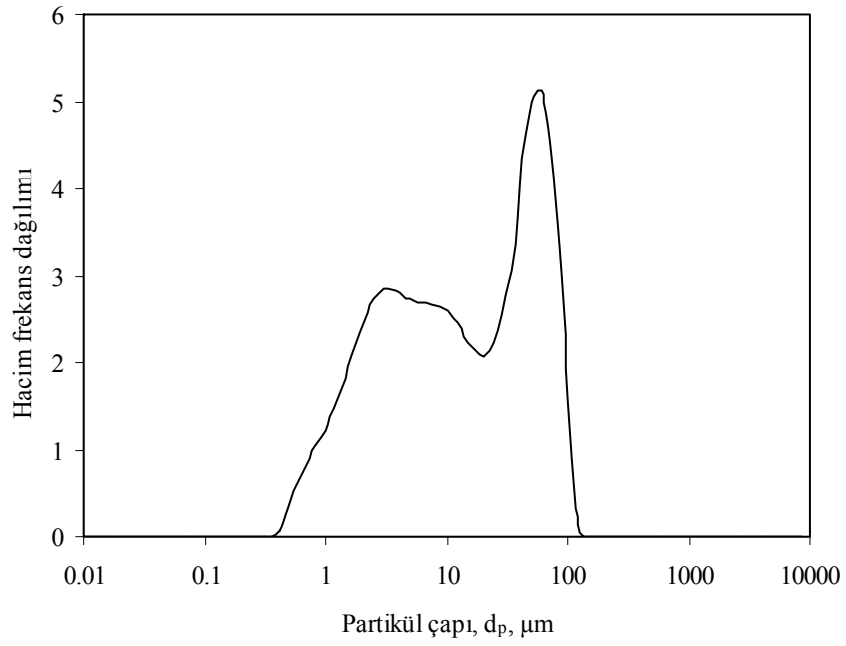
Çalışmalarda kullanılan aktif karbon örneği için Master Sizer Lazer tekniği ile yapılan analizi sonucu elde edilen frekans ve kümülatif partikül boyut dağılımı grafikleri sırasıyla Şekil 6.1 ve 6.2’de gösterilmiştir. Şekil 6.1’de görüldüğü gibi kuru sorbent enjeksiyon sistemi deneylerinde kullanılan aktif karbon örneğinin partikül çapı $1\text{-}210 \text{ }\mu\text{m}$ arasında değişmektedir. Partikül boyut dağılımı grafiklerinden faydalanarak aktif karbonun ortalama partikül çapı $65.502 \text{ }\mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan klinoptilolit için frekans ve kümülatif partikül boyut dağılımı grafikleri ise Şekil 6.3 ve 6.4’te gösterilmiştir. Şekil 6.3 ve 6.4’ten görüldüğü gibi klinoptilolit örneği aktif karbon örneğine göre daha düzensiz bir partikül boyut dağılımına sahiptir. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan klinoptilolit örneği için ortalama partikül çapı ise $24.751 \text{ }\mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır.



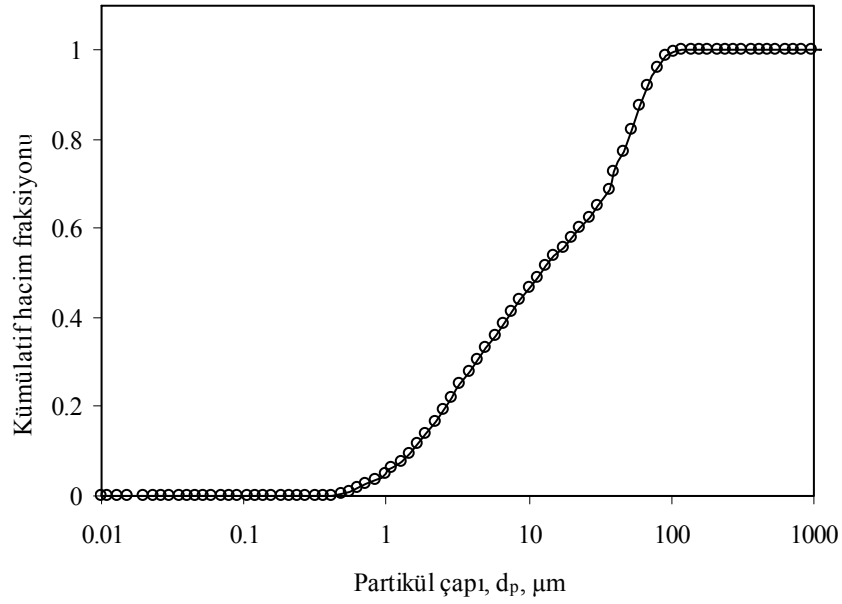
Şekil 6.1. Aktif karbona ait hacim frekansına göre partikül boyut dağılımı



Şekil 6.2. Aktif karbona ait kümülatif hacim fraksiyonuna göre partikül boyut dağılımı



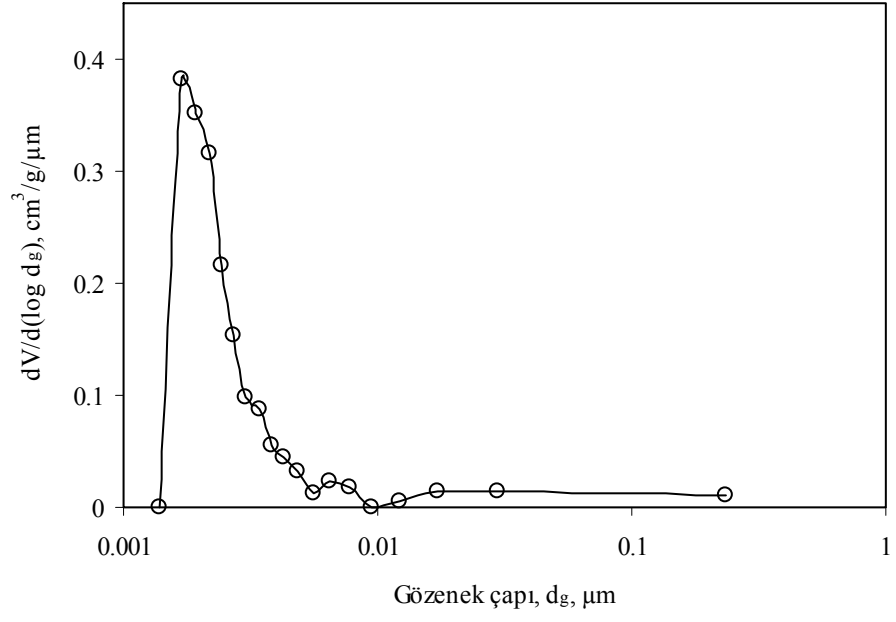
Şekil 6.3. Klinoptilolite ait hacim frekansına göre partikül boyut dağılımı



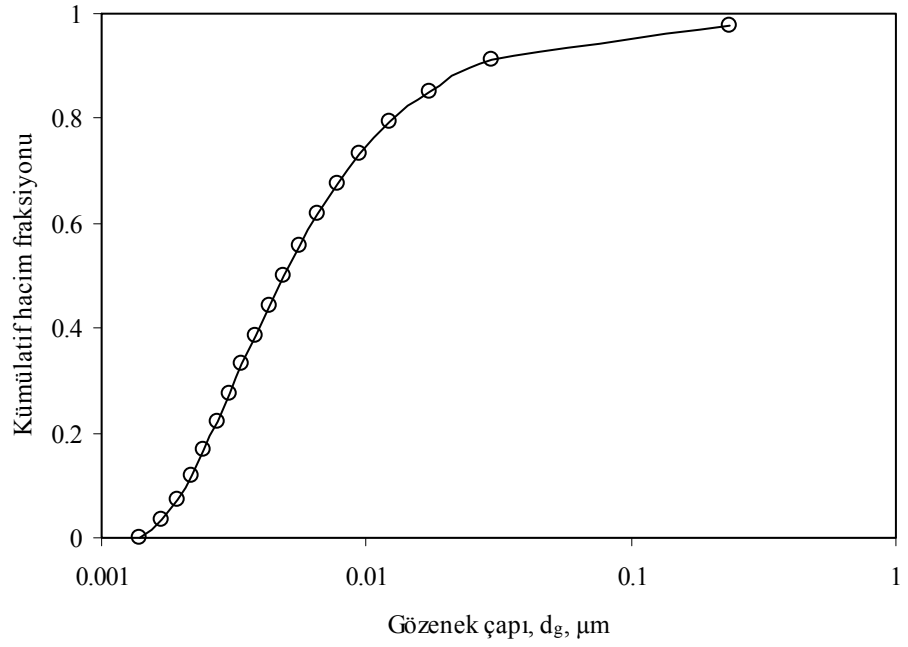
Şekil 6.4. Klinoptilolite ait kümülatif hacim fraksiyonuna göre partikül boyut dağılımı

Kuru sorbent enjeksiyonu deney çalışmalarında adsorbent olarak kullanılan ve gözenekli bir yapıya sahip aktif karbon için penatre olan hacme bağlı olarak gözenek boyut dağılımı ile kümülatif hacim gözenek boyut dağılımı grafikleri sırasıyla Şekil 6.5 ve 6.6'da gösterilmiştir. Klinoptilolit örneği için penatre olan hacim gözenek boyut dağılımı ve kümülatif hacim gözenek boyut dağılımı da Şekil 6.7 ve 6.8'de gösterilmiştir.

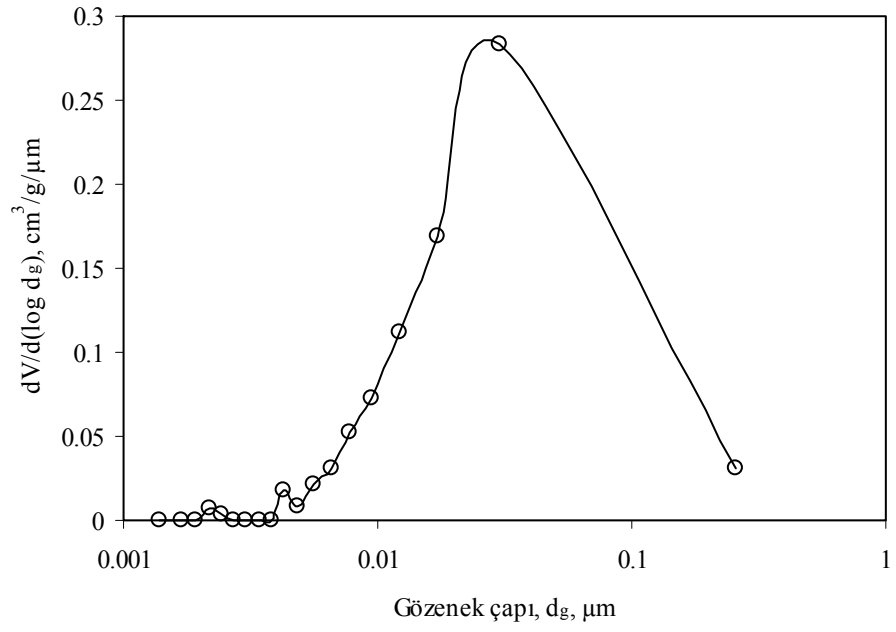
Gözenek boyut dağılımı ölçümlerinden, deneysel çalışmalarda kullanılan aktif karbon ve klinoptilolit örnekleri için ortalama partikül çapı, partikül gözenekliliği ve BET yüzey alanı gibi fiziksel parametreler de belirlenmiştir. Partikül gözenekliliği birim gram katıdaki boşluk (gözenek) hacminin katının birim gramının hacmine oranı ($1/\text{gerçek yoğunluk}$) ile belirlenebilir (Smith, 1981). Böylece katı gözenekliliği BET yöntemi ile belirlenen gözenek hacmi ile gerçek yoğunluğun çarpılmasından hesaplandı. BET yöntemiyle çalışılan katıların yüzey alanı da ölçüldü. Aktif karbon ve klinoptilolit örneklerinin belirlenen fiziksel özellikleri Tablo 6.1'de verilmiştir.



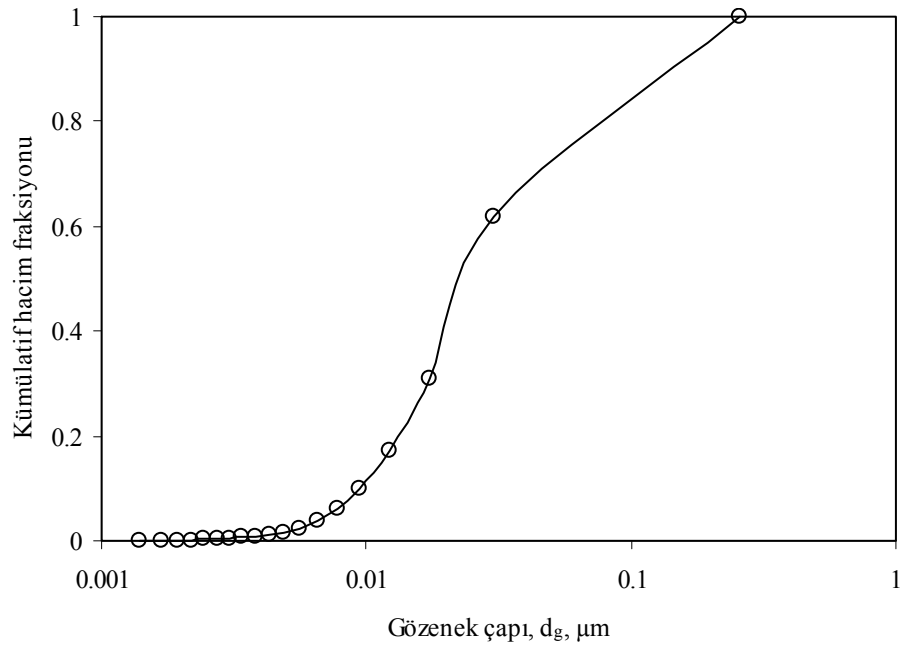
Şekil 6.5. Aktif karbona ait gözenek çapına karşı gözenek dağılım eğrisi



Şekil 6.6. Aktif karbona ait gözenek çapına karşı kümülatif gözenek hacmi eğrisi



Şekil 6.7. Klinoptilolite ait gözenek çapına karşı gözenek dağılım eğrisi



Şekil 6.8. Klinoptilolite ait gözenek çapına karşı kümülatif gözenek hacmi eğrisi

Tablo 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan aktif karbon ve klinptilolit örneklerinin fiziksel özellikleri

	Aktif karbon	Klinoptilolit
Yoğunluk, g/cm ³	1.1155	2.2318
Ortalama partikül çapı, $\bar{d}_p$, µm	65.502	24.751
Geometrik ortalama çap, $\bar{d}_{p,G}$, µm	50.534	11.144
Geometrik standart sapma, σ_p	2.374	8.175
Ortalama gözenek çapı, d_g , µm	0.001994	0.03203
BET yüzey alanı, m ² /g	838,8	34.84
t-metot mikro gözenek hacmi, cm ³ /g	0.3245	0.005787
Gözenek hacmi, cm ³ /g	0.3578	0.2259
Partikül gözenekliliği,-	0.399	0.504

Tablo 6.1’de verilen geometrik ortalama çap ve geometrik standart sapma değerleri aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\bar{d}_{p,G} = \exp \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i \ln(d_{p_i})}{N} \right) \quad (6.1)$$

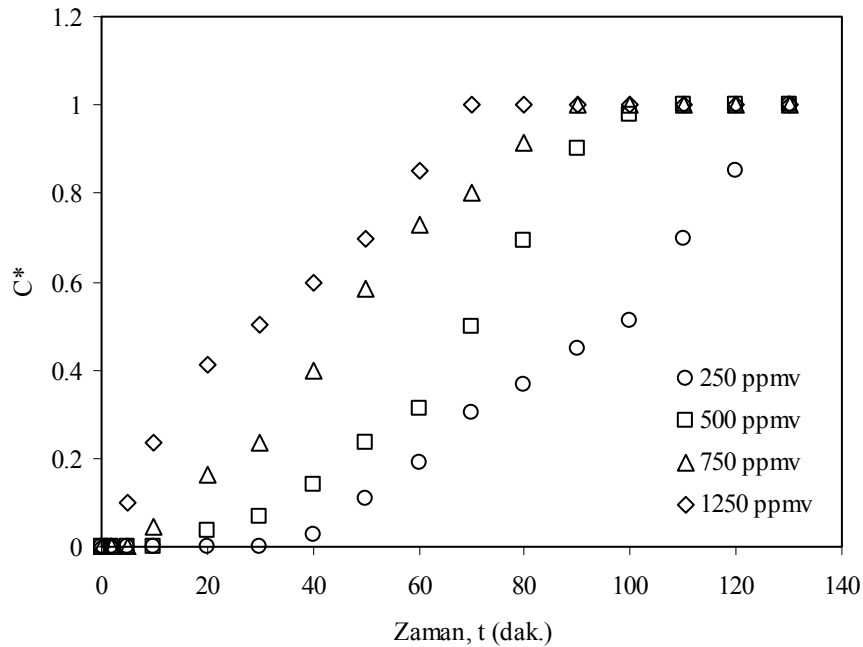
$$\sigma_p = \exp \left[\left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i (\ln d_{p_i} - \bar{d}_{p,G})^2}{N-1} \right)^{1/2} \right] \quad (6.2)$$

Burada n_i d_{p_i} çapındaki partiküllerin hacim frekans değeri ve N ise ortalama ve standart sapmanın hesaplandığı verilerin sayısıdır.

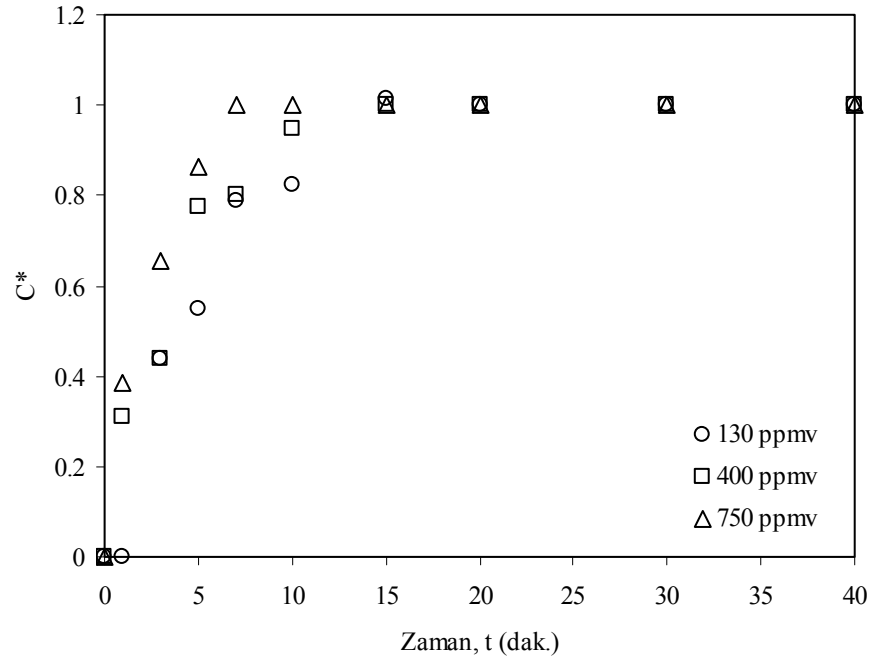
6.2. Sabit Yatak Deney Sonuçları

Bu kısımda, çalışılan katılarda uçucu organik bileşiklerin sabit yataktaki adsorpsiyonunun sonuçları tartışılacaktır. Aktif karbon ve klinoptilolitte kloroform ve karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için deneysel sıçrama eğrileri Şekil 6.9-6.12’de gösterilmiştir. Şekil 6.9-6.12’de gösterilen grafiklerde C^* boyutsuz konsantrasyon terimi olup sabit yatak çıkışındaki konsantrasyon değerinin sabit yatağa gönderilen gazın giriş konsantrasyonuna oranıdır. Şekil 6.9-6.12’de aktif karbon ve klinoptilolitte çalışılan her iki klorlu uçucu organik bileşiğin çıkış gaz akımındaki konsantrasyonunun zamanla arttığı ve sabit yatağın doygunluğa ulaştığı belirli bir zaman sonra giriş gazı konsantrasyonuna eriştiği görülmektedir.

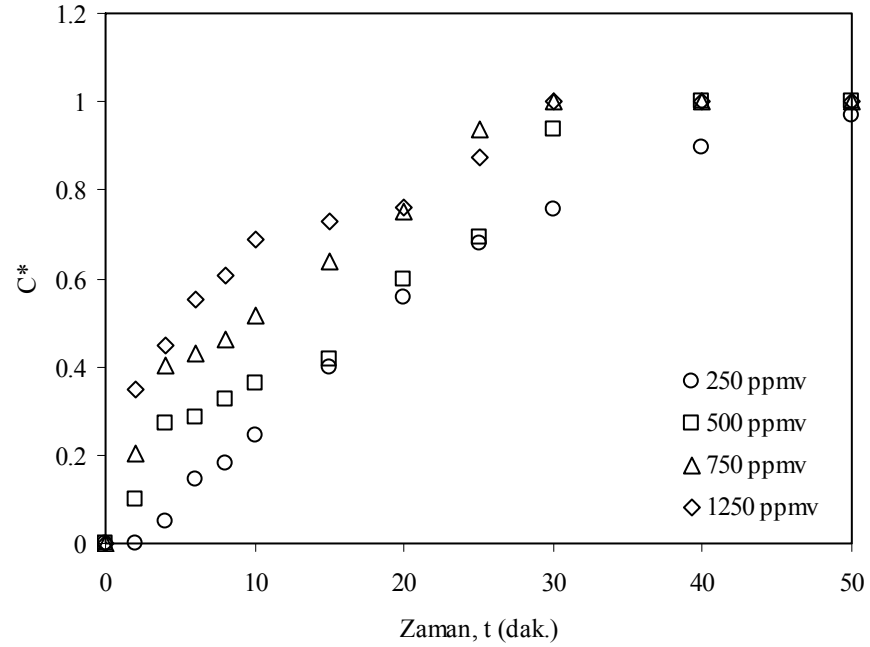
Şekil 6.9-6.12’deki sonuçlardan faydalanarak çalışılan klorlu uçucu organik bileşiklerin aktif karbon ve klinoptilolitteki adsorplanmış kütleleri hesaplanabilir. Böylece gaz fazı konsantrasyonu-birim katı kütlesi başına adsorplanmış madde kütlesi ilişkisini içeren ve çok yaygın olarak bilinen Freundlich ve Langmuir gibi adsorpsiyon izoterm eğrileri elde edilebilir. İzoterm eğrilerinden faydalanarak ta izoterm sabitleri hesaplanabilir.



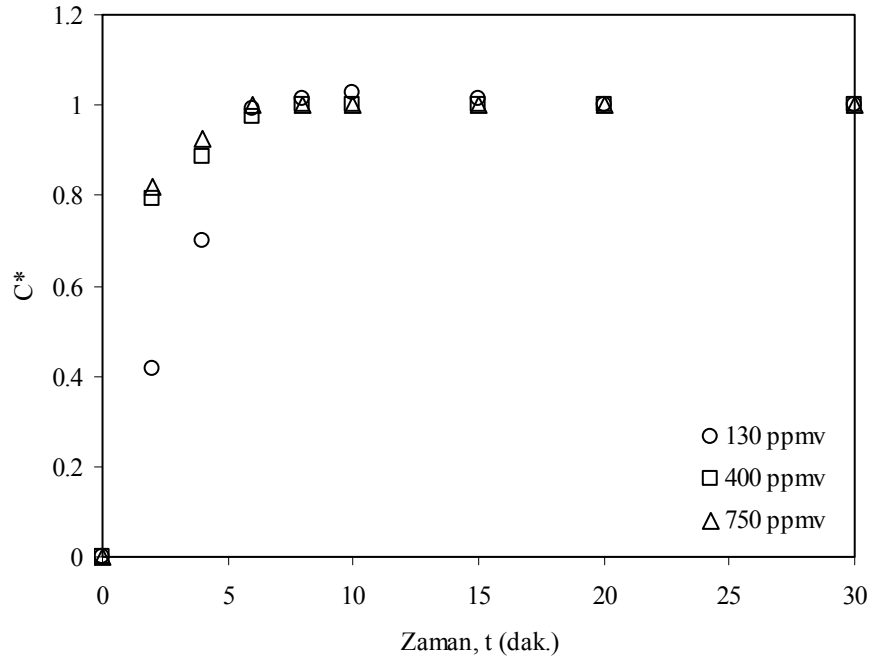
Şekil 6.9. Farklı başlangıç gaz akımı konsantrasyonları için aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonuna ait sıçrama eğrileri



Şekil 6.10. Farklı başlangıç gaz akımı konsantrasyonları için klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonuna ait sıçrama eğrileri



Şekil 6.11. Farklı başlangıç gaz akımı konsantrasyonları için aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonuna ait sıçrama eğrileri



Şekil 6.12. Farklı başlangıç gaz akımı konsantrasyonları için klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonuna ait sıçrama eğrileri

Literatürde yapılan çalışmalarda bir katıda adsorplanan herhangi bir bileşen için elde edilen sıçrama eğrilerinden faydalanarak adsorpsiyon kapasitesinin aşağıdaki eşitlikle hesaplanabileceği gösterilmiştir (Lin vd., 1996; Gironi vd., 2003; Garcia, vd., 2004; Lee vd., 2008) :

$$M = FC_0 t_r - \int_0^{t_r} FC_{\text{çıkış}} dt \quad (6.3)$$

Burada, F sabit yatakta akan gaz akımının hacimsel debisi, C_0 sabit yatağa gönderilen gaz akımının konsantrasyonu, $C_{\text{çıkış}}$ sabit yaktan çıkan gaz akımının herhangi bir zamandaki konsantrasyonu, t_r çıkış gaz akımı konsantrasyonunun giriş gaz akımı konsantrasyonuna eşit olduğu ilk zaman, M , kullanılan katı adsorbentte adsorplanan bileşenin t_r zamanı sonunda adsorplanmış kütlesidir. Sıçrama eğrilerinden elde edilen M değerinin sabit yatakta adsorpsiyon için kullanılan katı kütlesine ya da katı hacmine oranlanması ile birim katı kütlesi ya da hacmi başına adsorplanmış bileşen kütlesi (m) hesaplanır. Eşit 6.3 yatağa gönderilen gaz karışımındaki adsorplanan bileşen konsantrasyonunun oldukça düşük tutulduğu ve böylece eşitlikte yatak gözenekliliğinin ihmal edilebileceği varsayımıyla türetilmiştir (Gironi vd., 2003).

Şekil 6.9-6.12’de gösterilen sıçrama eğrilerindeki veriler yardımıyla Eşit. 6.3’teki M değerleri hesaplandı. M değerlerinin hesaplanması için yazılan örnek bir Mathcad programı Ek-2’de verilmiştir. Eşit. 6.3’teki integral işlemi Mathcad kullanılarak sayısal yöntemle hesaplandı. Hesaplanan M değerlerinin sabit yatakta kullanılan katı hacmine oranlanması ile m (kg adsoplanan/m³ adsorbent) değerleri belirlendi. Çalışılan uçucu organik bileşiklerin aktif karbon ve klinoptilolitteki hesaplanan m değerleri ve gaz fazı denge konsantrasyonları kullanılarak matematiksel ifadeleri sırasıyla aşağıdaki eşitliklerle ifade edilen Freundlich ve Langmuir izotermi yardımıyla adsorpsiyon denge bilgileri elde edildi.

$$m = k_F C^{1/n} \quad (6.4)$$

$$m = \frac{Q^o b}{1 + bC} C \quad (6.5)$$

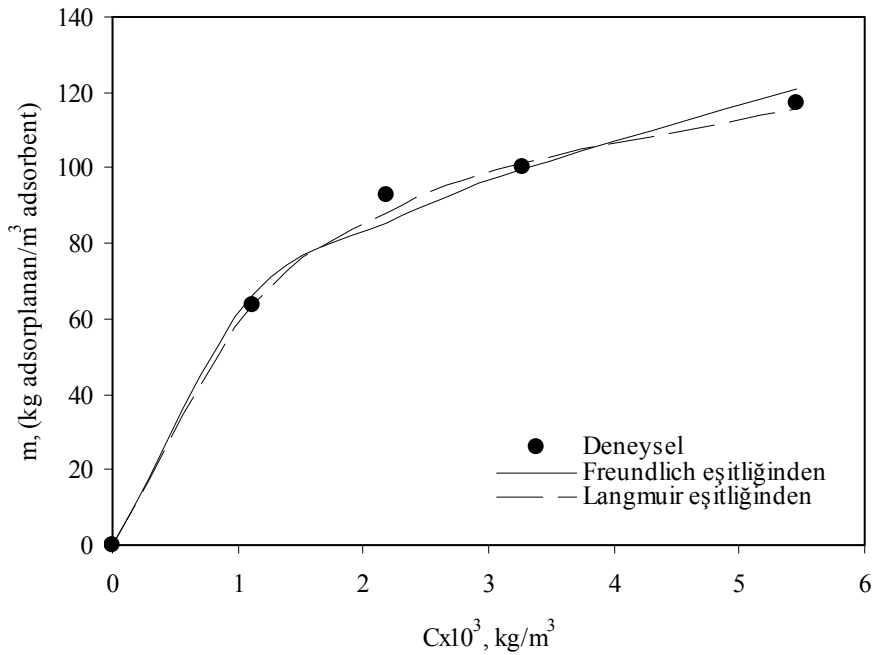
Burada, k_F ve n Freundlich parametreleri, Q^o ve b ise Langmuir sabitleridir ve C ise dengedeki gaz fazı konsantrasyonudur. Kloroform ve karbon tetraklorürün aktif karbon ve klinoptilolitte deneysel olarak saptanan ve Freundlich ve Langmuir eşitliklerinden hesaplanan adsorpsiyon denge bilgisi eğrileri Şekil 6.13-6.16’da gösterilmiştir. Şekil 6.13-6.16’daki Freundlich ve Langmuir izoterm eğrileri deneysel verilerden faydalanarak hesaplanan ve Tablo 6.2 ve Tablo 6.3’te verilen izoterm sabitleri ile oluşturuldu. Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri hesaplanırken Eşit. 6.4 ve Eşit. 6.5’teki denklemlerin lineerleştirilmiş halleri kullanıldı. Freundlich izotermi için oluşturulan $\ln(C) - \ln(m)$ grafiklerinin eğiminden n ve kaymasından k_F ; Langmuir izotermi için ise oluşturulan $C - C/m$ grafiklerinin eğiminden $1/Q^o$ ve kaymasından ise $1/Q^o b$ hesaplandı. Deneysel verilerle oluşturulan lineerleştirilmiş izoterm denklemlerinin regresyon katsayısı (r^2) değerleri de Tablo 6.2 ve 6.3’te verilmiştir. Şekil 6.13-6.16 ve Tablo 6.2-6.3’te görüldüğü üzere çalışılan uçucu organik bileşiklerin aktif karbon ve klinoptilolitteki adsorpsiyon denge bilgisinin her iki izotermle de uyumlu olduğu söylenebilir. Bu uyum çok az bir farklılıkla Langmuir izotermine daha belirgindir. Şekil 6.9-6.12 ile Tablo 6.2-6.3’ten çalışılan her iki uçucu organik bileşiğin de klinoptilolite göre aktif karbondaki daha fazla adsorplandığı görülmektedir. Bu sonuçlardan Manisa Gördes yöresi doğal zeolit grubundaki klinoptilolitin kloroform ve karbon tetraklorür için çalışılan aktif karbona göre daha zayıf özellikli bir adsorbent olduğu söylenebilir.

Tablo 6.2. Çalışılan uçucu organik bileşiklerin aktif karbondaki Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri ve regresyon katsayıları

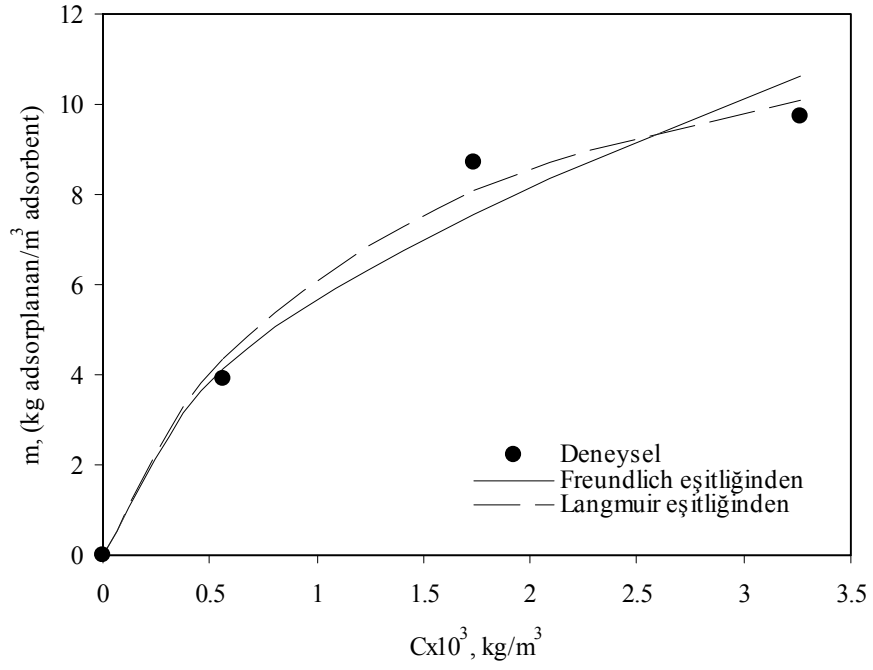
	Freundlich parametreleri			Langmuir parametreleri		
	k_F $\left(kg^{1+\frac{1}{n}} m^{\frac{3}{n}-3} \right)$	n	r^2	Q^o (kg/m^3)	b (m^3/kg)	r^2
Kloroform	872.9	2.638	0.954	147.1	680.0	0.997
Karbon tetraklorür	700.6	1.752	0.999	68.02	210.0	0.989

Tablo 6.3. Çalışılan uçucu organik bileşiklerin klinoptilolitteki Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri ve regresyon katsayıları

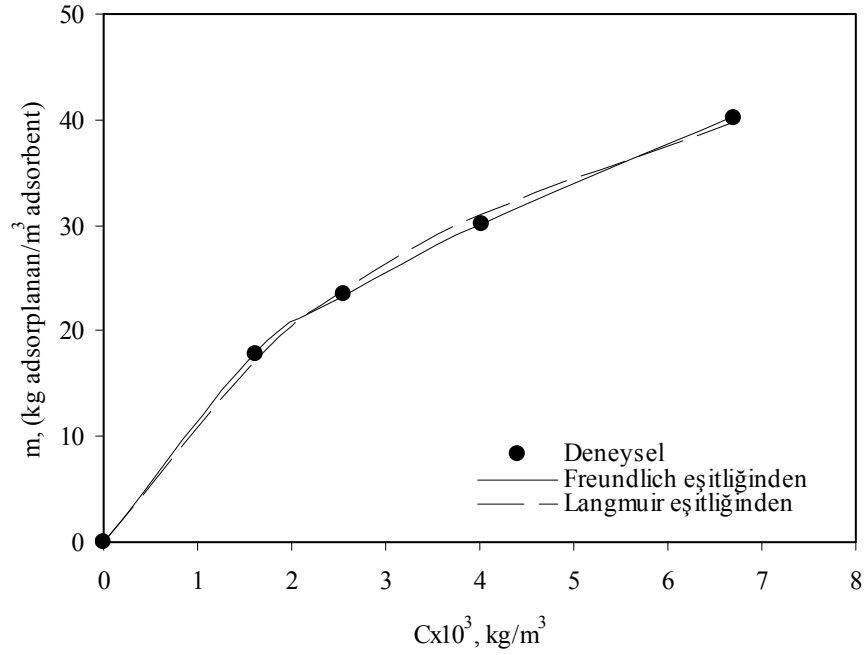
	Freundlich parametreleri			Langmuir parametreleri		
	k_F $\left(kg^{1+\frac{1}{n}} m^{\frac{3}{n}-3} \right)$	n	r^2	Q^o (kg/m^3)	b (m^3/kg)	r^2
Kloroform	235.6	1.848	0.938	13.95	796.7	0.973
Karbon tetraklorür	119.3	1.742	0.996	9.671	258.5	0.999



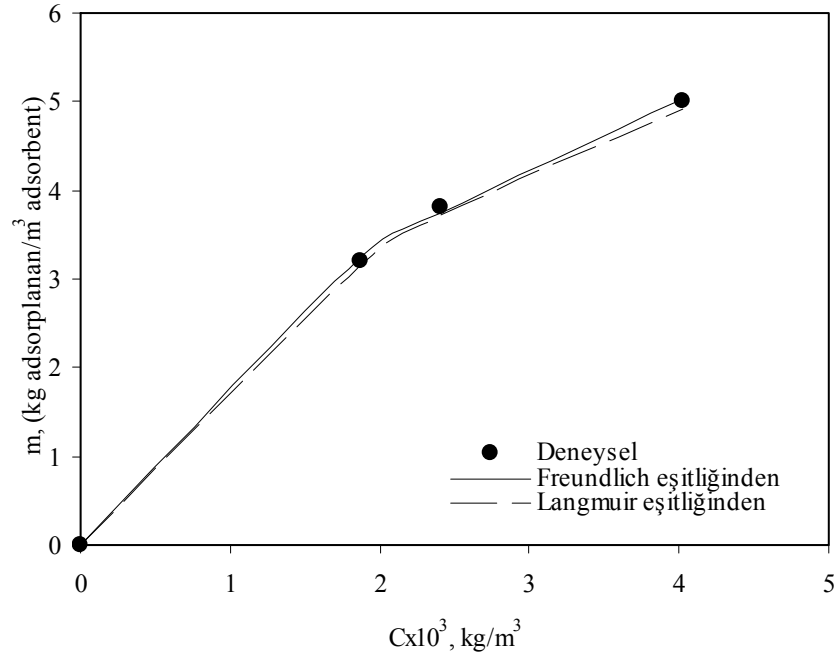
Şekil 6.13. Aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon denge bilgisi



Şekil 6.14. Klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon denge bilgisi



Şekil 6.15. Aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon denge bilgisi



Şekil 6.16. Klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon denge bilgisi

Literatürde yapılan bir çalışmada doğal ve dealümine edilmiş klinoptilolit ile SiO_2 'de kloroform, karbon tetraklorür ve klorobenzen gibi uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonu incelenmiş ve Freundlich parametreleri bulunmuştur (Hernandez vd., 2007). Hernandez vd. (2007)'in yaptığı çalışmada dealümine edilmiş klinoptilolitin adsorpsiyon kapasitesi SiO_2 'ye göre yaklaşık 6-7 kat daha düşük bulunmuştur. Aynı çalışmada doğal klinoptilolitin en düşük adsorplama kapasitesine sahip olduğu ifade edilmektedir. Doğal klinoptilolitte mevcut K^+ , Ca^{+2} gibi katyonlar kanal tipi gözenekleri bloklayıp onların yapısını olumsuz olarak etkilemektedir. Seyreltik HCl kullanarak klinoptilolitte katyon değişimine yol açan dealüminasyon işlemi ile gözenek ağızları açılır ve kanal yapısı iyileştirilerek aktif adsorpsiyon yüzey alanı artırılabilir. Hernandez vd. (2007) yapmış oldukları çalışmada katyon değişimi ile doğal klinoptilolitin adsorpsiyon kapasitesinin arttığını gözlemlemişlerdir.

Çalışılan aktif karbon ve klinoptilolit örneklerinde Şekil 6.9-6.12 ile Tablo 6.2-6.3'te görüldüğü gibi kloroform karbon tetraklorüre nazaran daha iyi adsorplanmıştır. Bu durum kloroformun dipol momentinin karbon tetraklorürün dipol momentinden daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan molekül yapısı, molekül büyüklüğü ve polarite değerlerinin fonksiyonu olan aksentrik faktörü adsorpsiyon hakkında daha kesin bir tahmin yapılmasına olanak sağlamaktadır. Tablo 5.1'e bakılırsa kloroformun aksentrik faktörünün (0.216) karbon tetraklorürün aksentrik faktöründen (0.194) büyük olması çalışılan klorlu uçucu organik bileşiklerin aktif karbon ve klinoptilolitteki adsorpsiyonu için elde edilen deneysel sonuçlarla uyumlu olduğunu göstermektedir.

6.3. Kuru Sorbent Enjeksiyon Sistemi Deney Sonuçları

6.3.1. Minimum Akışkanlaşma ve Terminal Hızlar

Bölüm 3'te ayrıntılı şekilde ele alınan katı partiküllerin bir gaz akımında hareketi, kuru sorbent enjeksiyon tekniğinde son derece önemlidir. kuru sorbent enjeksiyon tekniğinde katı partiküllerin gaz akımıyla birlikte sürüklenmeli akış oluşturacak şekilde hareket etmesi istenir. Böylece çalışılan aktif karbon ve klinoptilolit örneklerinin minimum akışkanlaşma ve terminal hızlarının belirlenmesi gerekir.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan katı örneklerinin minimum akışkanlaşma hızı (u_{mf}), partiküller için tanımlanan Reynolds sayısına (Re_p) bağlı olarak Eşit. 3.13 ya da 3.14 ile hesaplanabilir. Bu nedenle öncelikle Re_p 'nin hesaplanmasının (Eşit. 3.12) gerektiği görülür. Azot gazının 40 °C'deki yoğunluğu 1.091 kg/m³ ve viskozitesi ise 0.018 cp'dır (Reid vd., 1977). Aktif karbon ve klinoptilolit fiziksel özellikleri de dikkate alınarak (Tablo 6.1) Eşit. 3.12 ile Re_p hesaplandı. Minimum akışkanlaşma hızı hesabında her iki katı için de $Re_p < 20$ olduğundan Eşit. 3.13 kullanıldı.

Çalışılan katıların terminal hızları Bölüm 6'da anlatılan üç yöntemle hesaplandı. Bu metotlardan birincisi için Şekil 3.2'deki eğriler kullanıldı. İkinci metotta aktif karbon partiküllerinin küresel olduğu kabul edilerek Eşit. 3.18'den sürüklenme katsayısı belirlendi ve daha sonra Eşit. 3.21 ile terminal hız hesaplandı. Son metotta ise, Pincbeck ve Popper tarafından ileri sürülen ve terminal hızın minimum akışkanlaşma hızına oranının elde edileceği Şekil 3.3 kullanıldı. Terminal hız değeri bu üç metotla bulunan değerlerin ortalaması alınarak belirlendi. Çalışılan aktif karbon ve klinoptilolit için minimum akışkanlaşma, terminal hız ve hesaplama ve grafik okumalarından elde edilen bazı sabitler Tablo 6.4'te verilmiştir.

Tablo 6.4. Minimum akışkanlaşma, terminal hız ve bazı sabit değerleri

	Re_p Eşit. 3.12	u_{mf} , m/s Eşit. 3.13	$C_d Re_p^2$ Şekil 3.2	$Re_{p,t}$ Şekil 3.2	C_d Şekil 3.2	u_t/u_{mf} Şekil 3.3	$u_{t,ort}$, m/s
Aktif karbon	0.0065	0.0016	13.79	0.590	40.00	75.00	0.137
Klinoptilolit	0.00068	0.00045	1.490	0.100	200.0	80.00	0.045

Kuru sorbent enjeksiyon deneylerinde gaz akımı hacimsel olarak (F), 3, 4 ve 5 L/dak. hızlarında kolona gönderildi. İç çapı 0.025 m olan cam borudan yapılmış kolon kesit alanı, A , 0.000491 m² olarak hesaplanır. Kolonda akan yığın gaz akımının çizgisel hızı, u aşağıdaki formülle hesaplanabilir.

$$F = Au \quad (6.6)$$

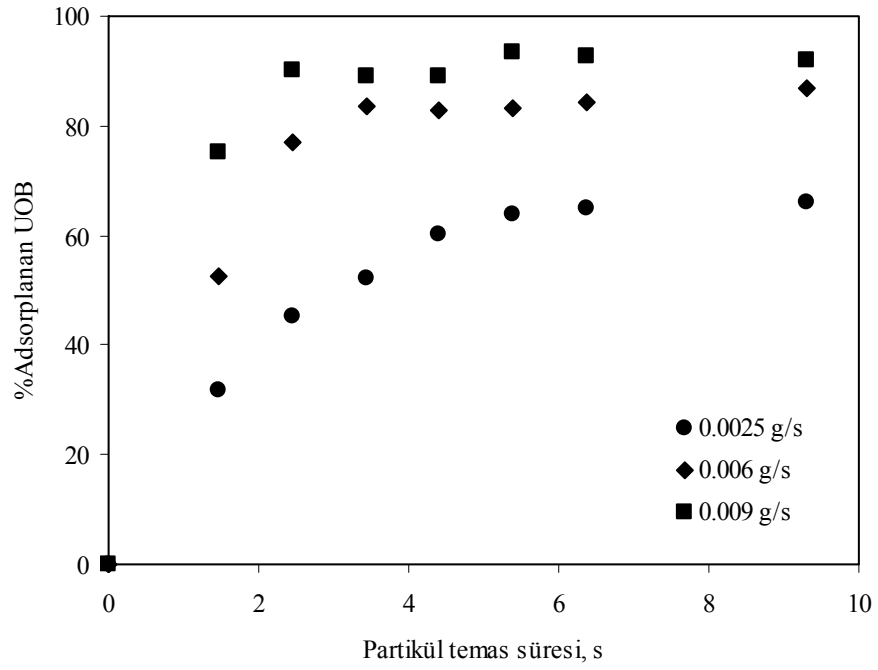
Eşit. 6.6'dan hesaplanan çalışılan çizgisel gaz akış hızları sırasıyla, 0.102, 0.136 ve 0.17 m/s'dir. Tablo 6.4'ten görüldüğü üzere aktif karbon için terminal hızın altında, yaklaşık olarak terminal hızda ve terminal hızın üstündeki çizgisel gaz akış hızlarında; klinoptilolitte ise bütün çizgisel gaz akış hızlarının terminal hızın üstünde olduğu çizgisel gaz akış hızlarında çalışılmıştır.

6.3.2. Kuru Sorbent Enjeksiyon Sistemi Deneyleri

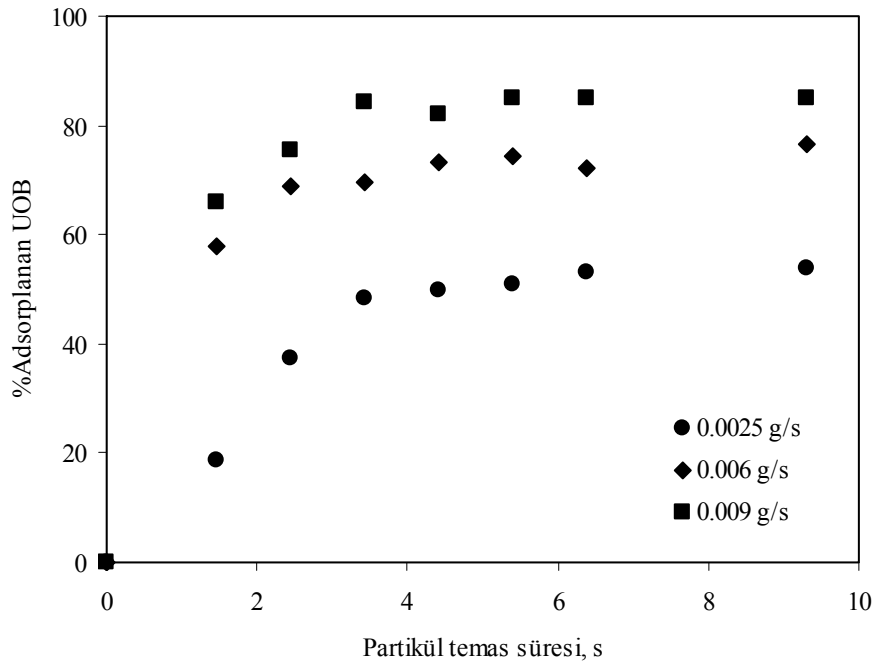
6.3.2.1. Kolon Boyunca Partikül Temas Süresi Deneyleri

Uçucu organik bileşiklerin (UOB) aktif karbon ve klinoptilolit üzerindeki adsorpsiyonunun kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile incelendiği kısımda, adsorpsiyon kolonunun belirli bölgelerinden alınan gaz örnekleri analiz edilerek farklı partikül kalış sürelerindeki adsorpsiyon yüzdeleri belirlendi. Partikül temas süresi (s), kolonun örnek alma noktalarındaki mesafelerin (m) yığın gaz fazı çizgisel akış hızına (m/s) oranıdır. Adsorpsiyon yüzdesi analiz edilen bölgede adsorplanan bileşenin gaz fazı konsantrasyonunun kolona gönderilen gazın başlangıç konsantrasyonuna oranlanması ile elde edildi. Çalışılan her iki klorlu uçucu organik bileşiğin gaz fazı konsantrasyon değerleri gaz kromatografisi kromatogramlarındaki pik alanı ve Ek-1'de verilen çalışma eğrileri ile hesaplandı.

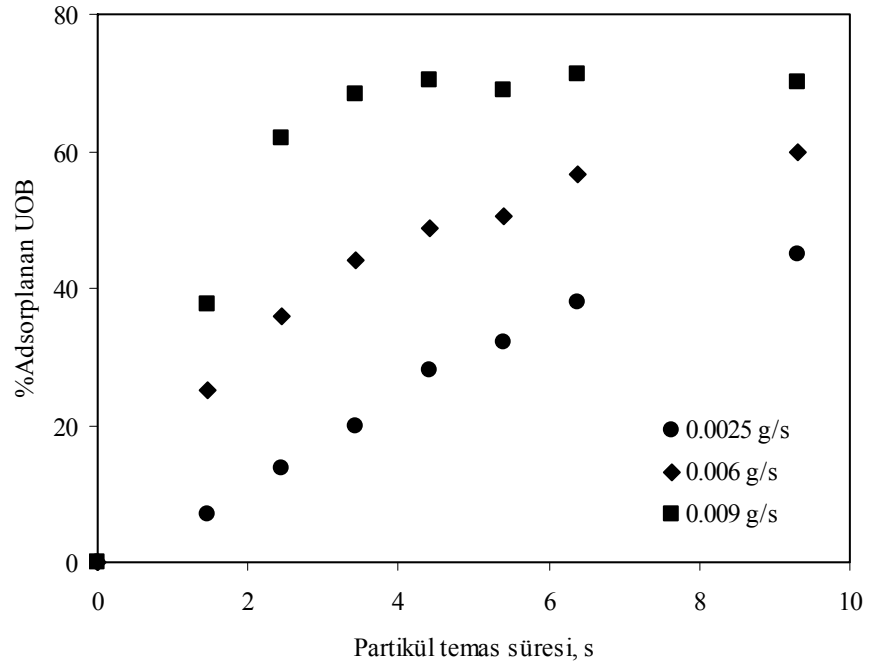
Kloroformun 40 °C'de kuru sorbent enjeksiyon sistemi kullanılarak aktif karbonda adsorpsiyonu için elde edilen deneysel veriler yardımıyla oluşturulan partikül temas süresi-adsorpsiyon yüzdesi grafikleri Şekil 6.17-6.25 arasında gösterilmiştir. Şekil 6.17-6.25 arasında gösterilen partikül temas süresi-%adsorplanan uçucu organik bileşik grafikleri farklı başlangıç gaz konsantrasyonu (500, 1000 ve 2000 ppmv), yığın gaz fazı akış hızı (3, 4, ve 5 L/dak. veya 0.102, 0.136 ve 0.17 m/s) ve katı besleme hızlarında (0.0025, 0.006 ve 0.009 g/s) gerçekleştirilen deneysel sonuçlar ile oluşturuldu.



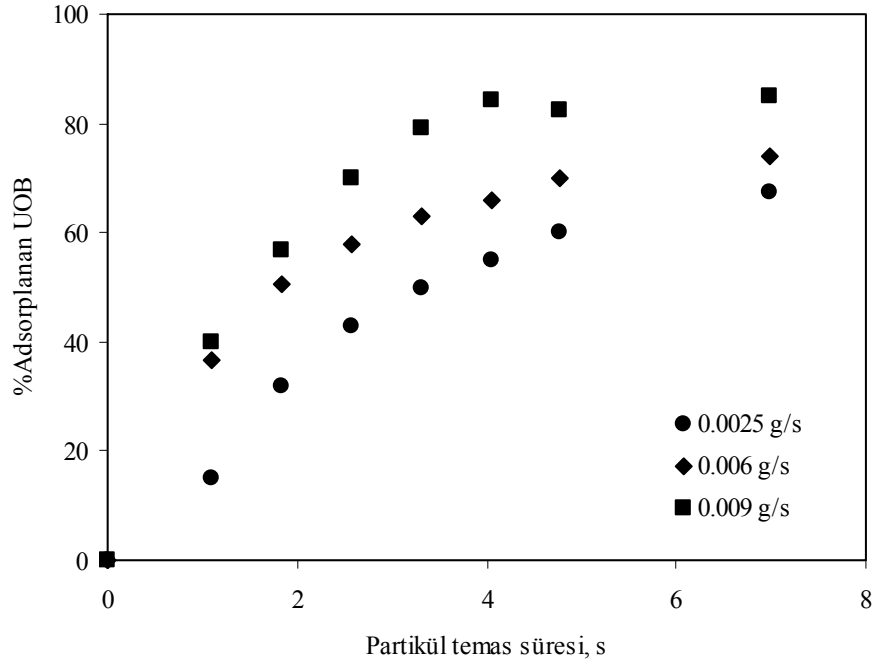
Şekil 6.17. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi (F=3 L/dak., C₀=500 ppmv)



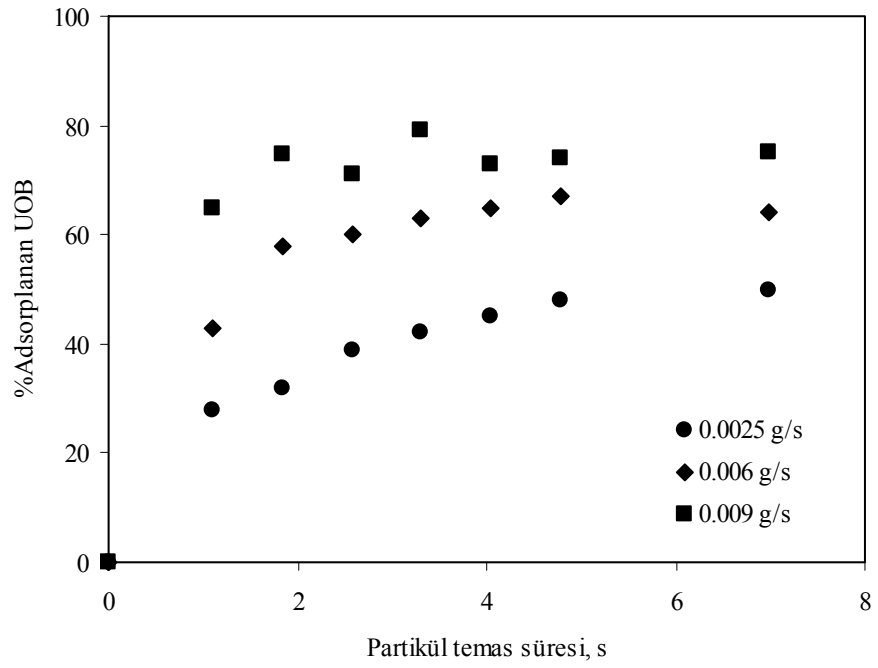
Şekil 6.18. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi (F=3 L/dak., C₀=1000 ppmv)



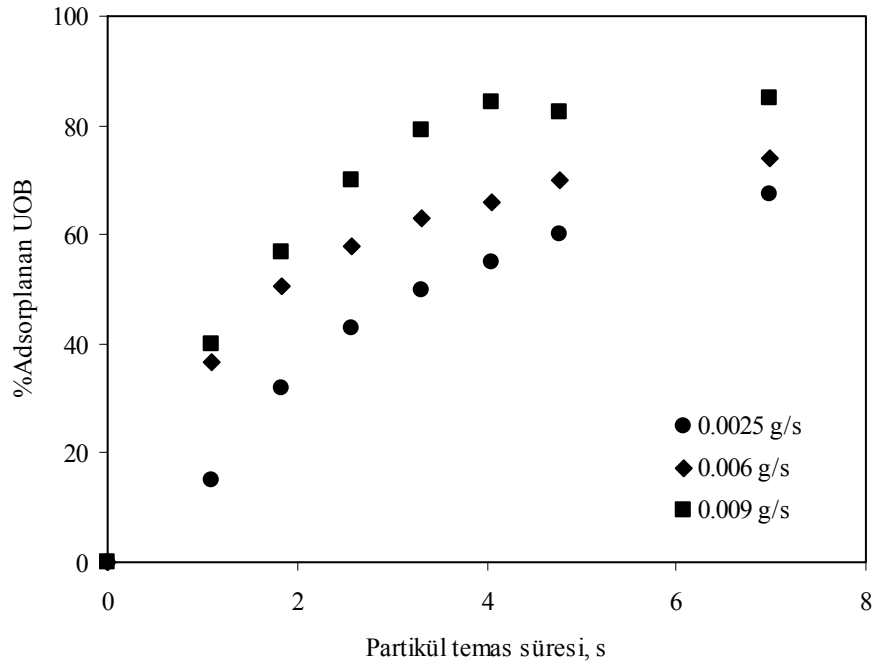
Şekil 6.19. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)



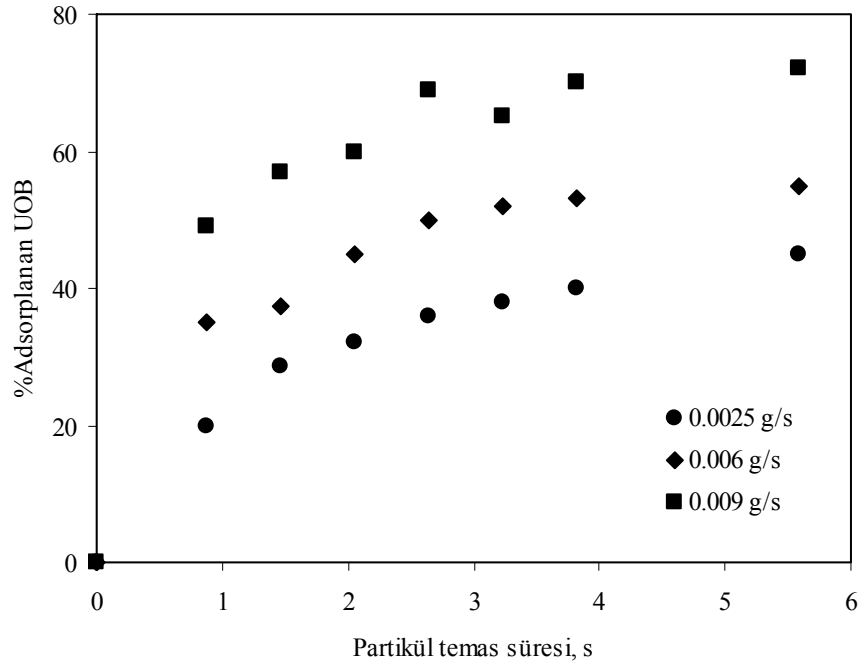
Şekil 6.20. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



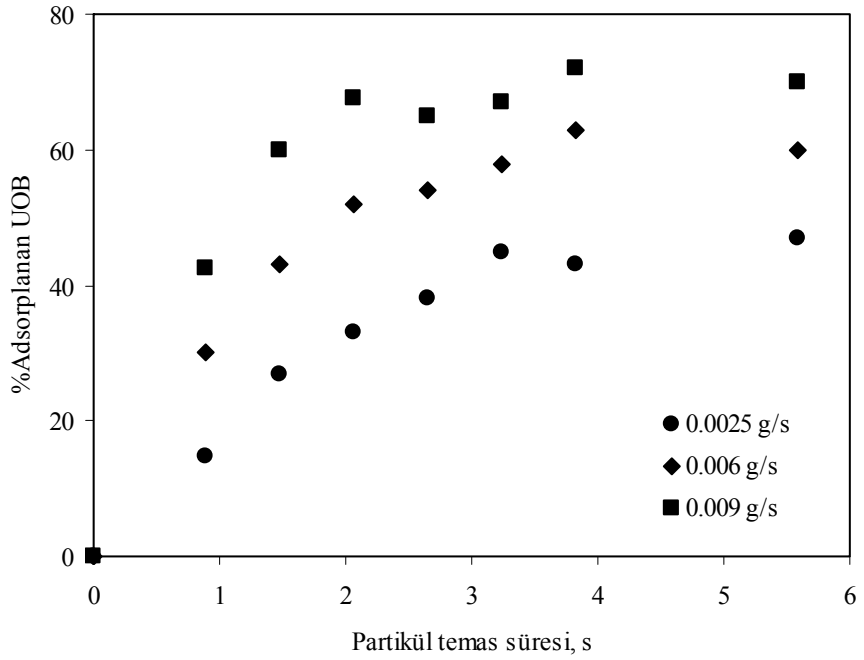
Şekil 6.21. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi (F=4 L/dak., C₀=1000 ppmv)



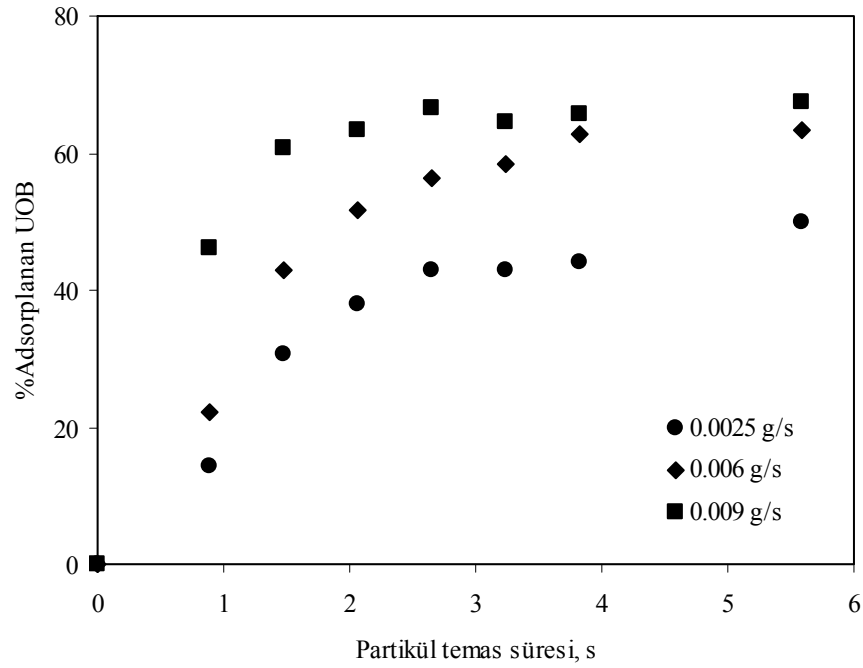
Şekil 6.22. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi (F=4 L/dak., C₀=2000 ppmv)



Şekil 6.23. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



Şekil 6.24. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



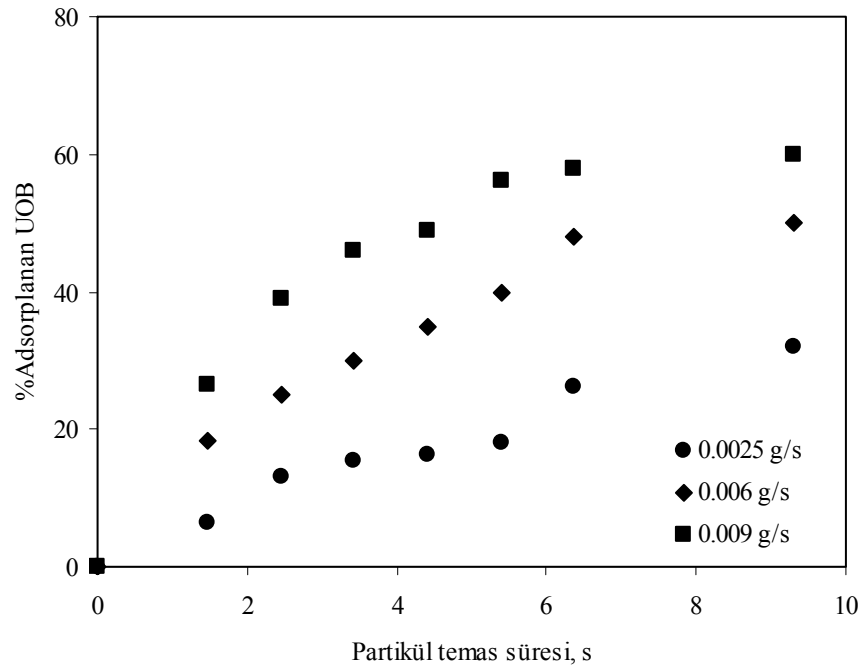
Şekil 6.25. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)

Şekil 6.17-6.25'te görüldüğü gibi kloroformun çalışılan tüm gaz akış hızı, başlangıç gaz konsantrasyonu ve katı besleme hızlarında aktif karbondaki adsorpsiyon yüzdesi partikül temas süresi artışıyla artmaktadır. Bu artış en düşük katı besleme hızı olan 0.0025 g/s değerinde daha belirgin iken diğer katı besleme hızlarında gittikçe yavaşlayan bir hızla meydana gelmektedir. Aynı partikül kalış sürelerinde tüm gaz akış hızı ve başlangıç gaz konsantrasyonu değerlerinde katı besleme hızının artmasıyla adsorpsiyon yüzdesinin arttığı Şekil 6.17-6.25'te görülen bir diğer sonuçtur. Bu durumun katı miktarının artmasıyla adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biri olan aktif yüzey alanının artmasından kaynaklandığı söylenebilir. Elde edilen sonuçlardan özellikle yüksek katı besleme hızlarında zamanla bir denge konsantrasyon değerine erişildiği gözlenmektedir.

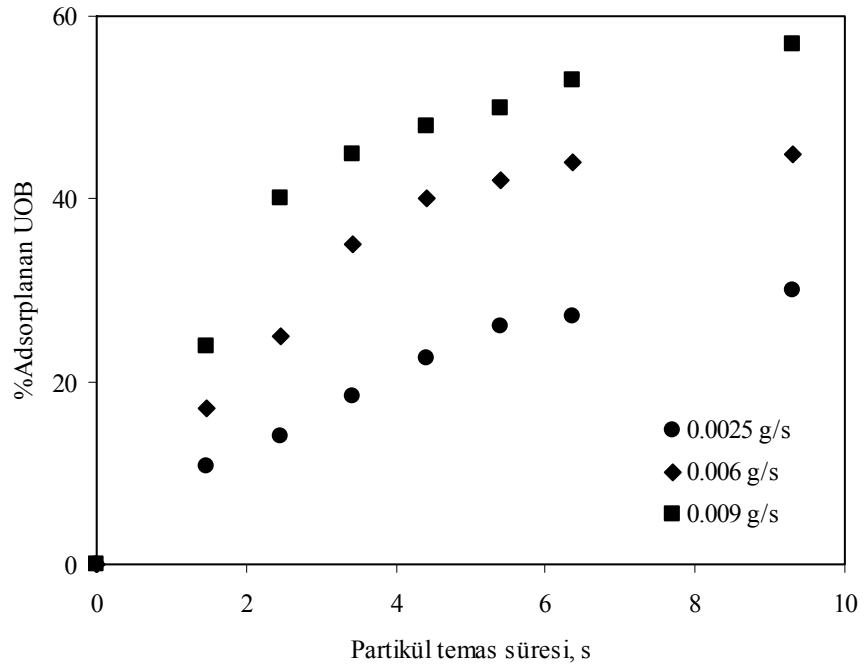
Başlangıç gaz konsantrasyonunun adsorpsiyon yüzdesine etkisi Şekil 6.17-6.25'e bakıldığında açıkça kendisini göstermektedir. Aynı gaz akış hızı, katı besleme hızı ve partikül temas süresi değerlerinde başlangıç gaz konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır. Örneğin 3 L/dak. gaz akış hızı değerinde ve 0.009 g/s katı besleme hızında kloroformun aktif karbondaki en yüksek adsorpsiyon yüzdesi değeri 500 ppmv başlangıç gaz konsantrasyonu için %90'larda iken 1000 ppmv için %80'lere ve 2000 ppmv değerinde ise %70'lere düşmüştür. Böylece aynı miktar katının adsorplama yüzdesinin adsorplama kapasitesi ile sınırlı olduğu söylenebilir.

Şekil 6.17-6.25'ten çalışılan diğer tüm parametreler sabit tutulduğunda gaz akış hızının adsorpsiyon yüzdesine etkisinin kolonun çıkış noktasına doğru çok fazla etkili olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte yüksek gaz akış hızlarında kolonun başlangıç kısımlarında adsorpsiyon yüzdesinin düşük olduğu sonucu elde edilmiştir. Bu durum yüksek gaz akış hızlarında partiküllerin kolonun aynı bölgelerinde daha az kalmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek gaz akış hızının bu etkisi yeterince uzun kolon kullanılarak elimine edilebilir. Kolonun çıkış noktasına yaklaşıldığında tüm gaz akış hızlarındaki adsorpsiyon yüzdelерinin birbirine yaklaşmakta olduğu gözlenmektedir. Partikülün terminal hızından daha yüksek gaz akış hızlarında adsorpsiyon yüzde değerlerinin kolon çıkışına doğru birbirine eşit olduğu yapılan teorik literatür çalışmasında ortaya konmuştur (Allen vd., 2001a). Aktif karbon için terminal hız değeri dolaylarında ve daha yüksek değerlerdeki gaz akış hızlarında gerçekleştirilen bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürde elde edilen sonuçlarla oldukça uyumludur.

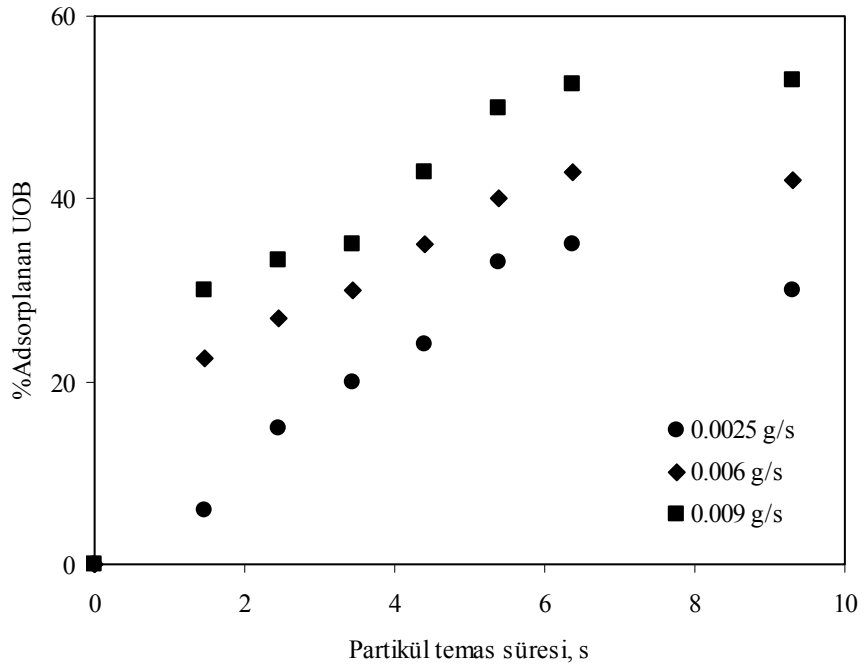
Karbon tetraklorürün kuru sorbent enjeksiyon sistemi kullanılarak aktif karbonda adsorpsiyonu için 40 °C'de ve farklı katı besleme hızı, başlangıç gaz konsantrasyonu ve yığın gaz fazı akış hızlarında elde edilen partikül temas süresi-adsorpsiyon yüzdesi grafikleri Şekil 6.26-6.34 arasında gösterilmiştir.



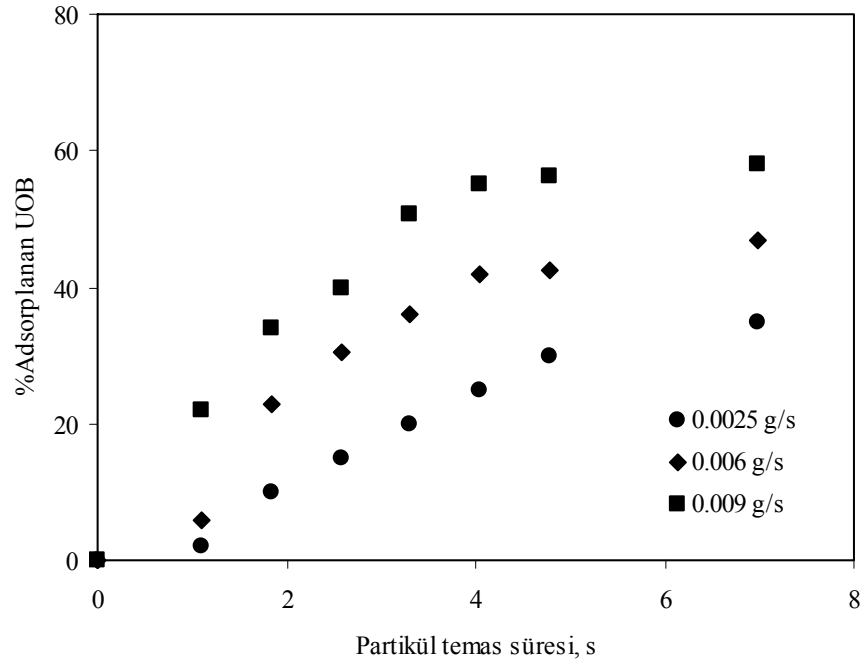
Şekil 6.26. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



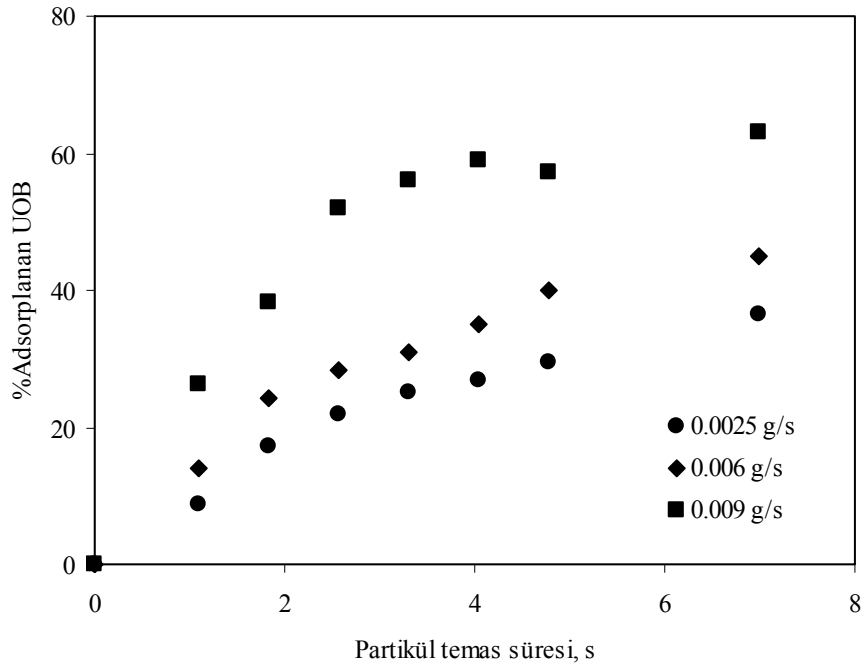
Şekil 6.27. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



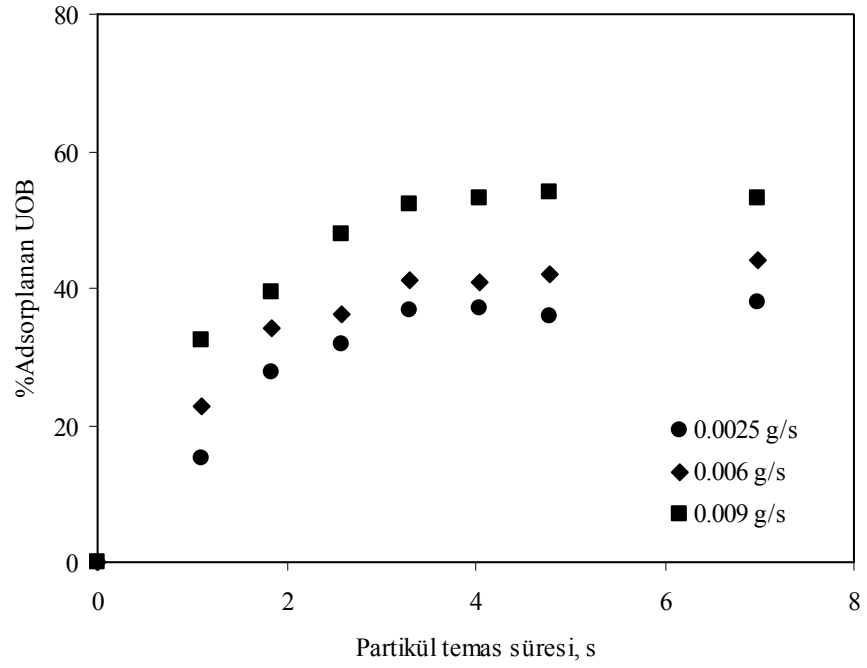
Şekil 6.28. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)



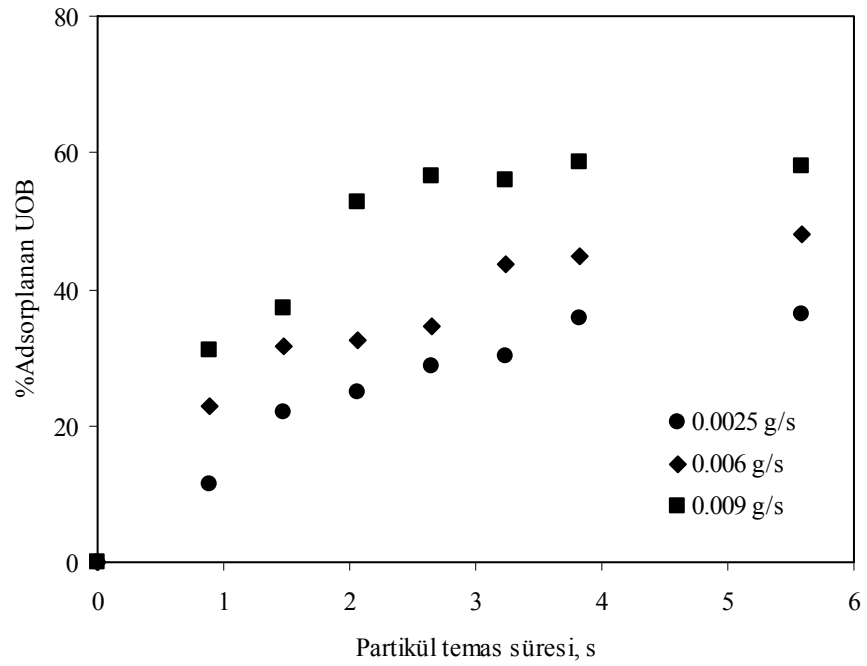
Şekil 6.29. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi (F=4 L/dak., C₀=500 ppmv)



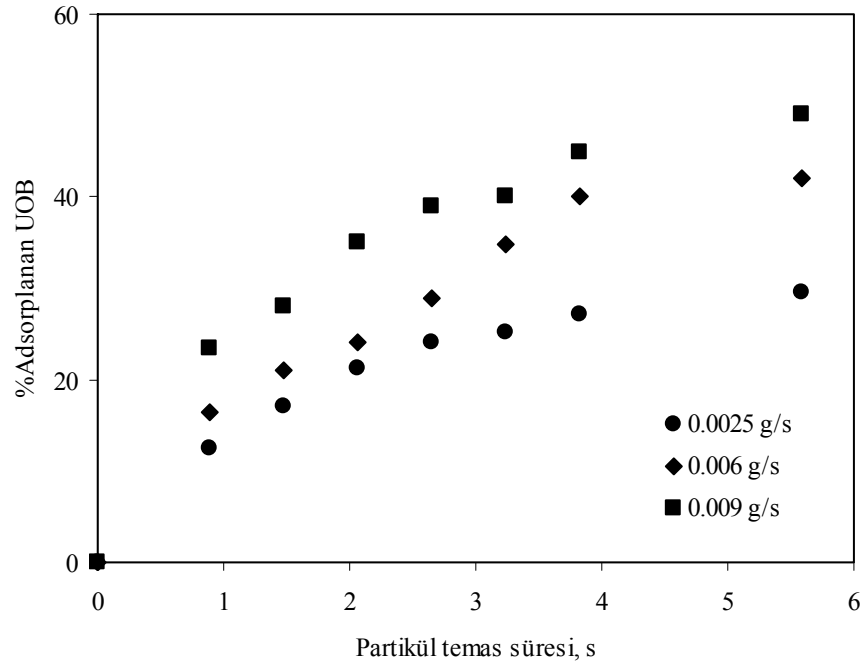
Şekil 6.30. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi (F=4 L/dak., C₀=1000 ppmv)



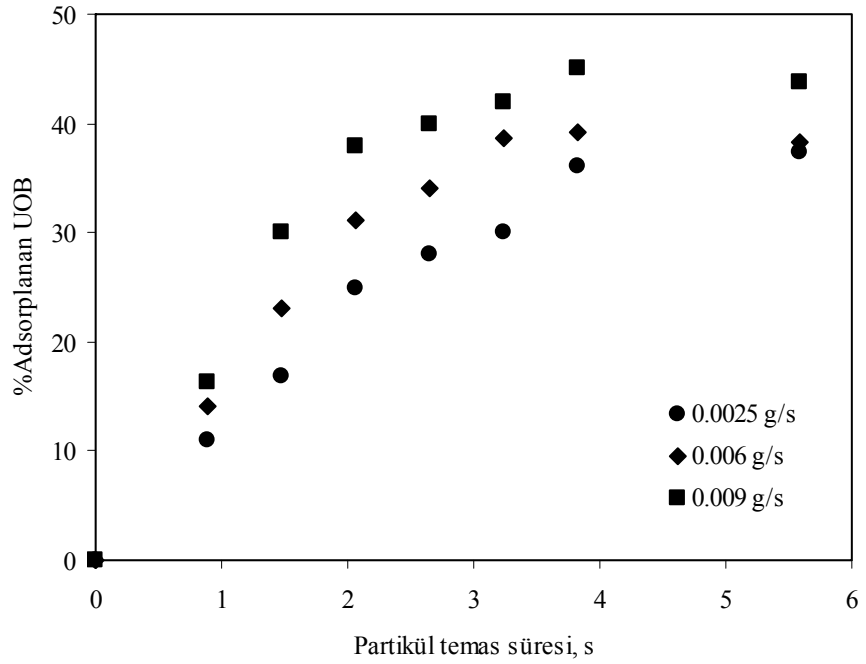
Şekil 6.31. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)



Şekil 6.32. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



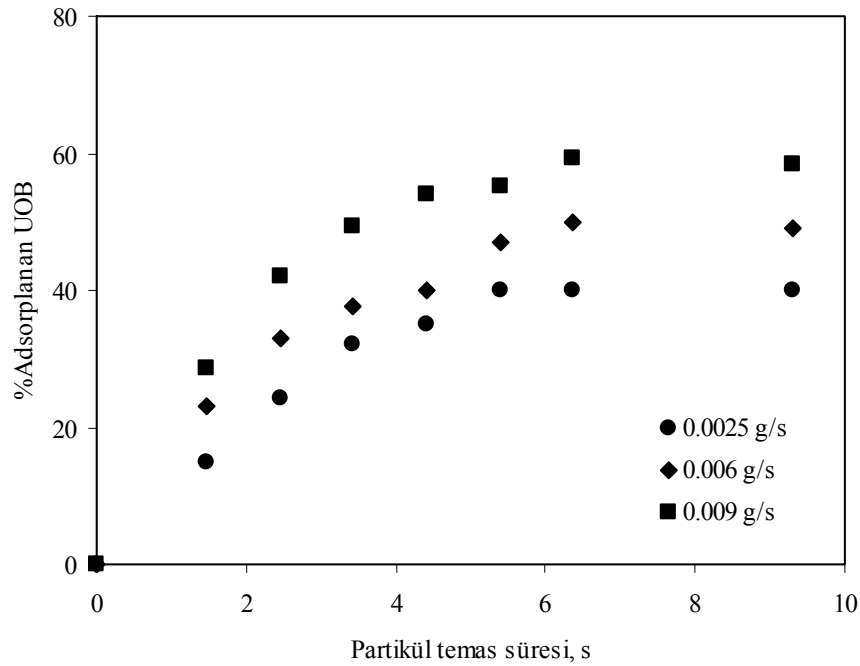
Şekil 6.33. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



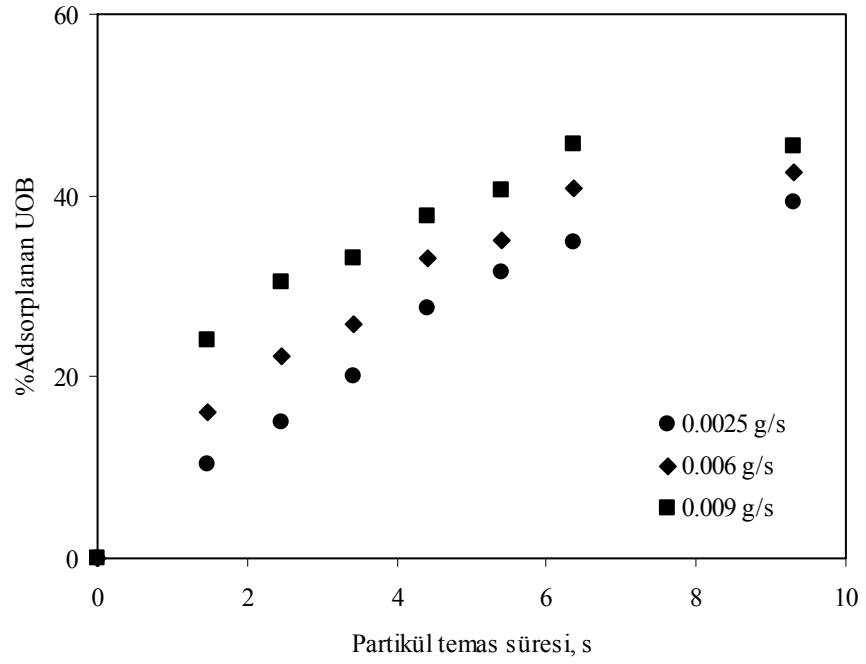
Şekil 6.34. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)

Şekil 6.26-6.34'te görüldüğü gibi karbon tetraklorür için kloroformun aktif karbonda adsorpsiyonuna benzer grafikler elde edilmiştir. Göze çarpan en önemli farklılık aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorplanma yüzdesinin çalışılan tüm deney şartlarında kloroformun adsorplanma yüzdesinden daha düşük olmasıdır. Sabit yataktaki deney sonuçlarında da benzer bir durumun meydana gelmesi kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile elde edilen deney sonuçlarıyla sabit yatak deneyleri sonuçlarının birbirini desteklediğini göstermektedir.

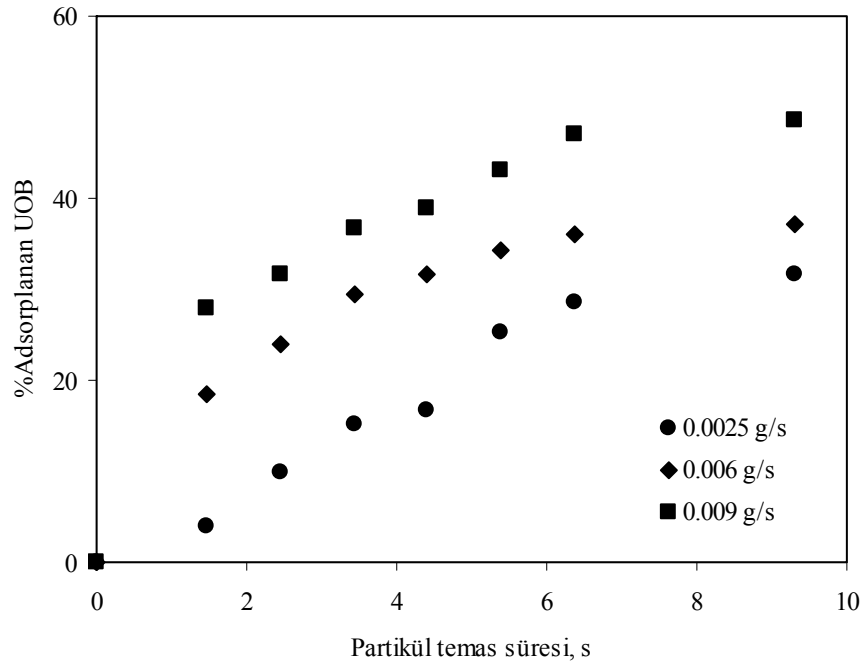
Çalışılan bir diğer katı adsorbent olan klinoptilolitte kloroformun kuru sorbent enjeksiyon deneyleri sonucu elde edilen partikül temas süresi-adsorplanma yüzdesi grafikleri Şekil 6.35-6.43 arasındaki grafiklerde gösterilmiştir. Şekil 6.35-6.43'te görüldüğü gibi kloroformun klinoptilolitteki adsorpsiyon yüzdesi aktif karbondaki adsorpsiyon yüzdesine göre düşüktür (en fazla %60 civarlarında). Bu durum aktif karbonun sahip olduğu organofilik yüzey özelliğinin klinoptilolite nazaran daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Sabit yatak deneylerinden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri de bu sonucu desteklemektedir.



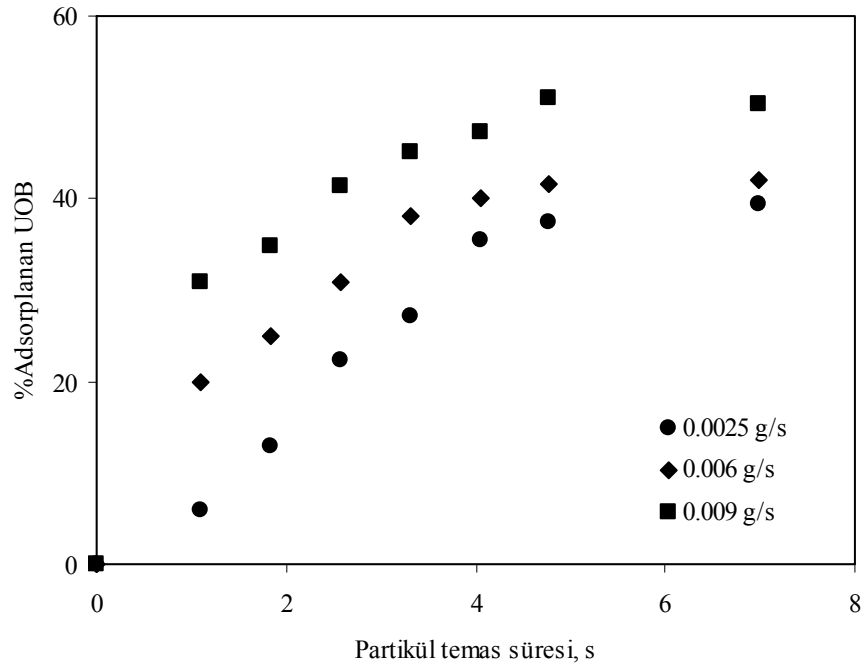
Şekil 6.35. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



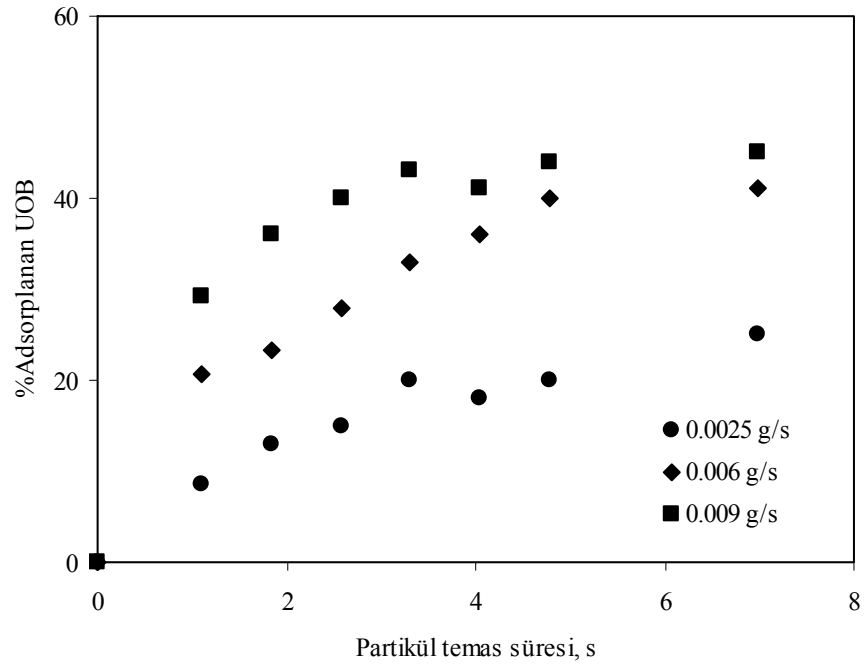
Şekil 6.36. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



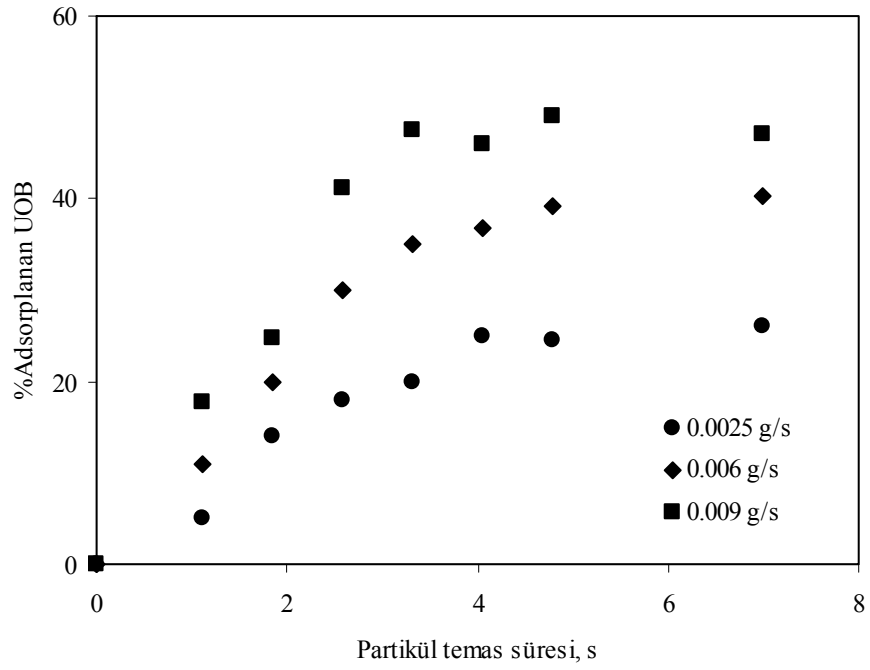
Şekil 6.37. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)



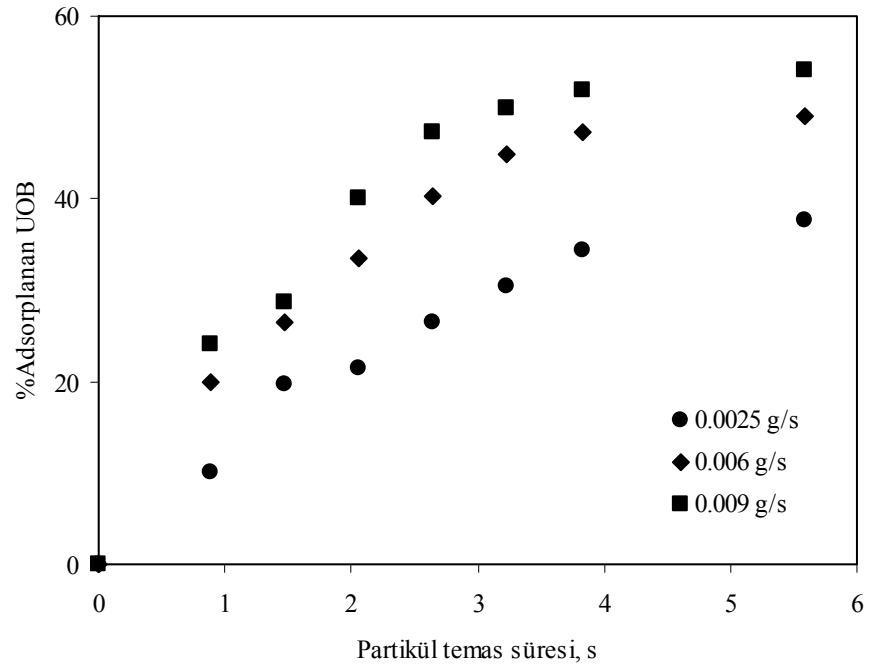
Şekil 6.38. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi (F=4 L/dak., C₀=500 ppmv)



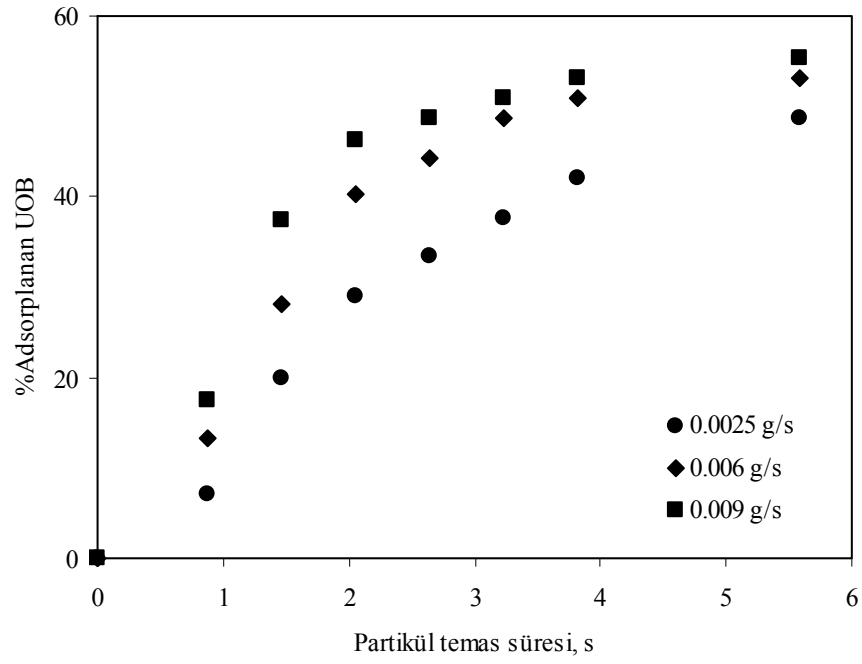
Şekil 6.39. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi (F=4 L/dak., C₀=1000 ppmv)



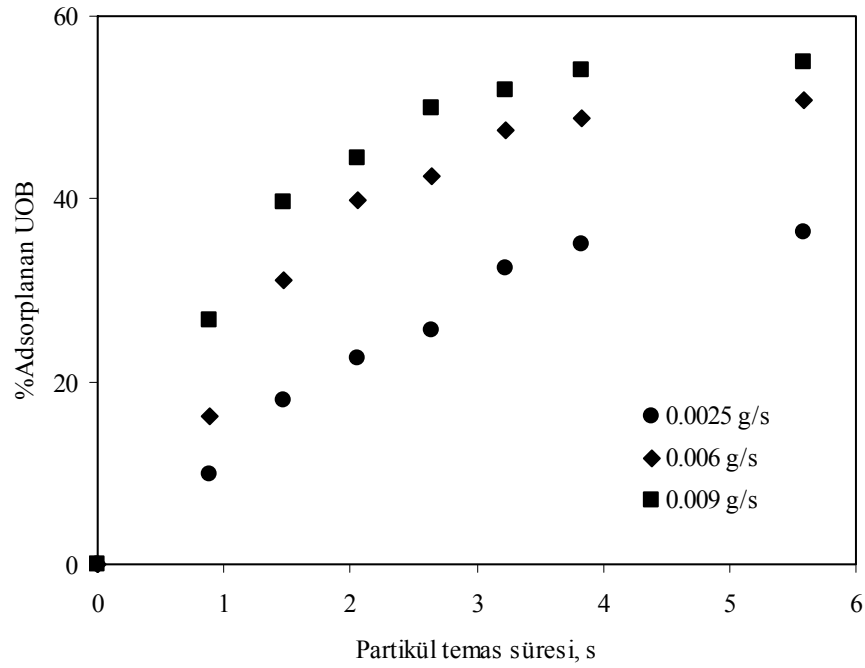
Şekil 6.40. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)



Şekil 6.41. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



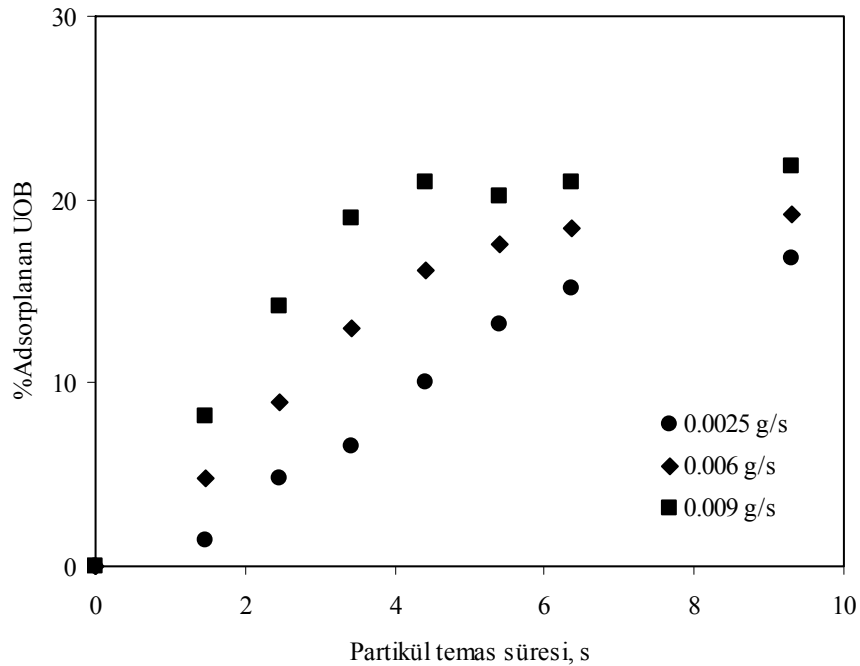
Şekil 6.42. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



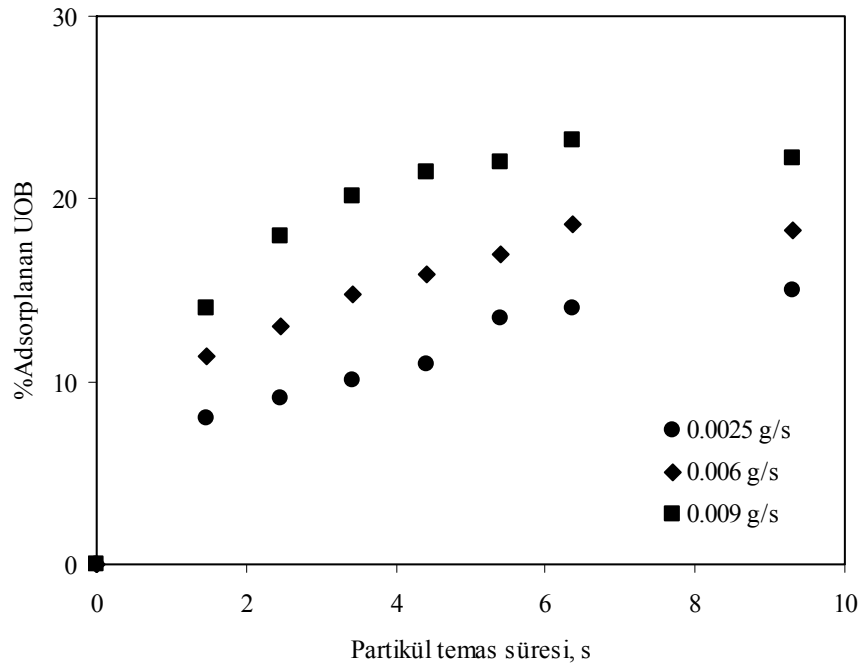
Şekil 6.43. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)

Kuru sorbent enjeksiyon tekniğinin kullanılmasıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ile klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için elde edilen ve Şekil 6.35-6.43 arasında gösterilen grafiklerden diğer tüm parametrelerin sabit olduğu durumda partikül kalış süresi ve katı beslenme hızı artışı ile adsorplanma yüzde değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Buna karşılık diğer tüm parametrelerin sabit olduğu durumda başlangıç gaz konsantrasyonu ve gaz akış hızının artmasıyla klinoptilolitte kloroformun adsorplanma yüzde değerlerinde meydana gelen azalma Şekil 6.35-6.43'te gözlenen bir diğer sonuçtur. Klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için gözlenen bu sonuçlar aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için elde edilen sonuçlarla benzerdir. Fakat kloroform için aktif karbonda meydana gelen adsorpsiyonun çalışma şartları ile değişimi klinoptilolite göre çok belirgin bir şekilde daha yüksektir.

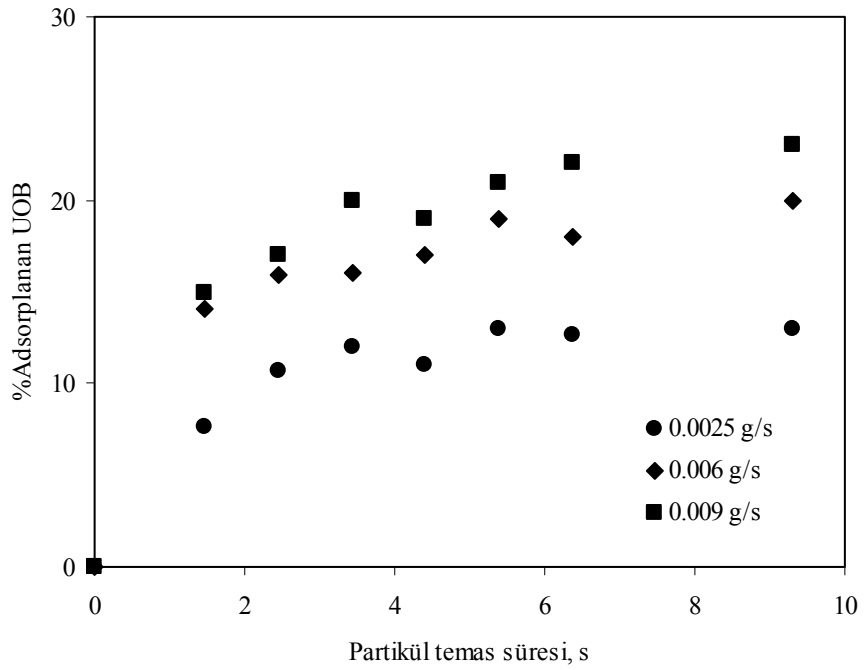
Klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için çalışılan farklı deneysel şartlarda partikül kalış süresi-adsorplanma yüzde değeri değişimi ise Şekil 6.44-6.52 arasındaki grafiklerde gösterilmiştir. Şekil 6.44-6.52 arasındaki grafiklerden görüldüğü üzere klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için kloroformun klinoptilolitte adsorpsiyonuna benzer sonuçlar elde edilmiştir. Fakat meydana gelen adsorpsiyon oldukça düşük verimle gerçekleşmiştir. Böylece, kuru sorbent enjeksiyon sisteminde yapılan deneysel çalışmalar sonucu en düşük adsorpsiyon yüzde değerlerinin klinoptilolit üzerinde karbon tetraklorürün adsorpsiyonunda meydana geldiği söylenebilir.



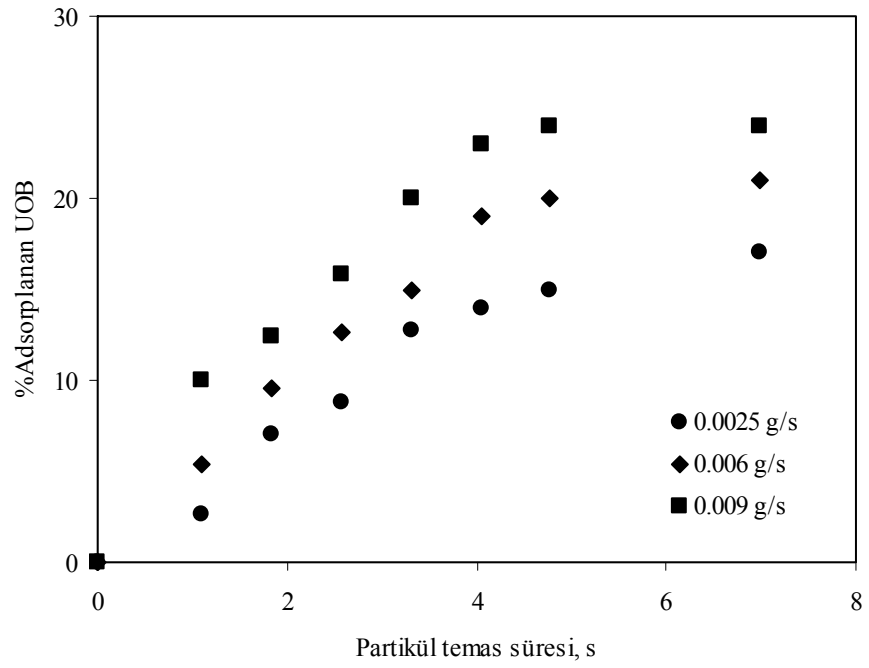
Şekil 6.44. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



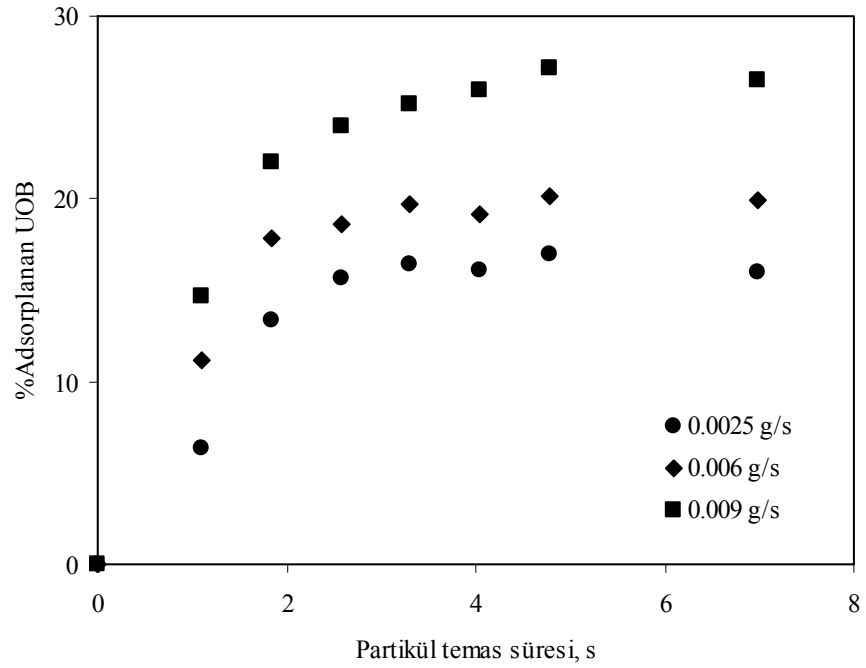
Şekil 6.45. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



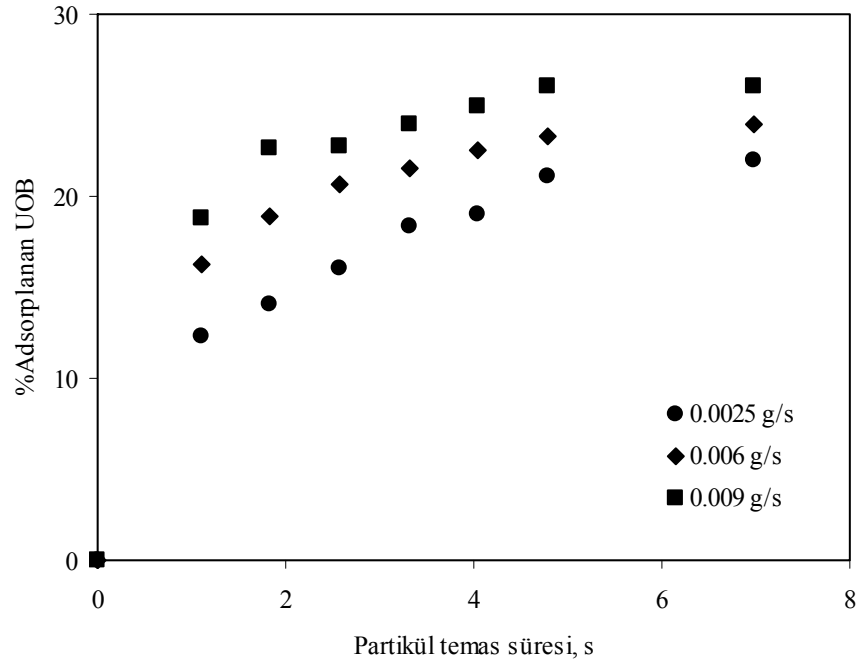
Şekil 6.46 Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)



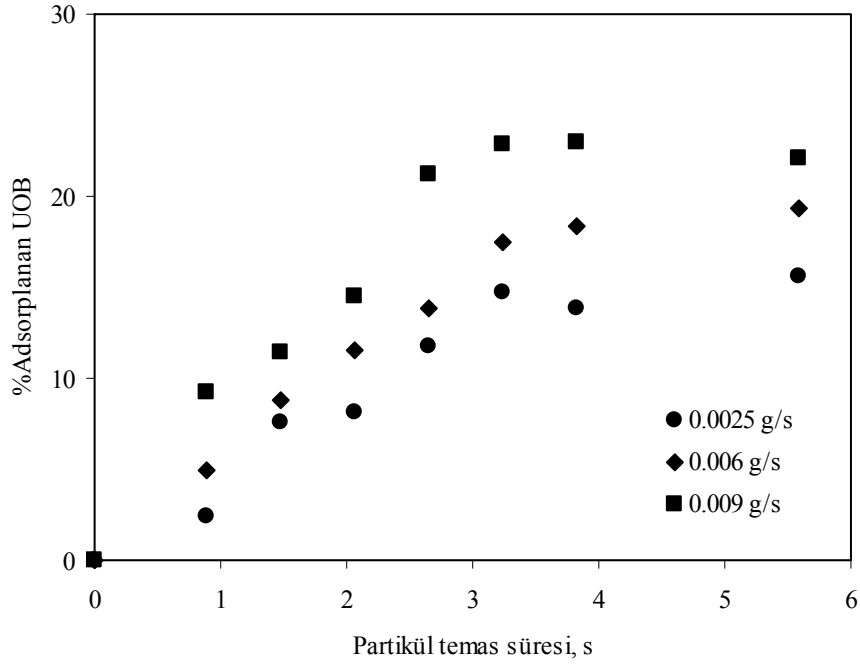
Şekil 6.47. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



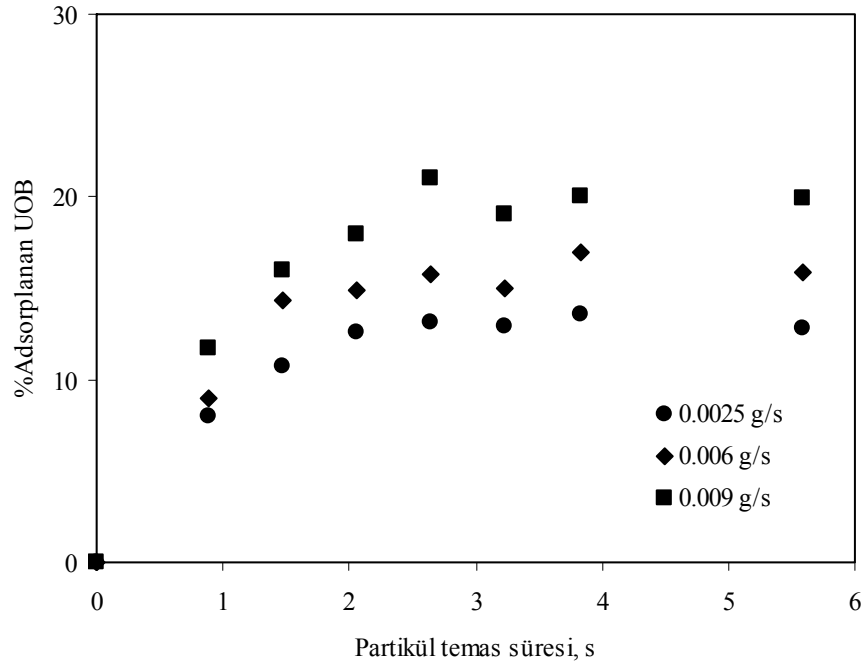
Şekil 6.48. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



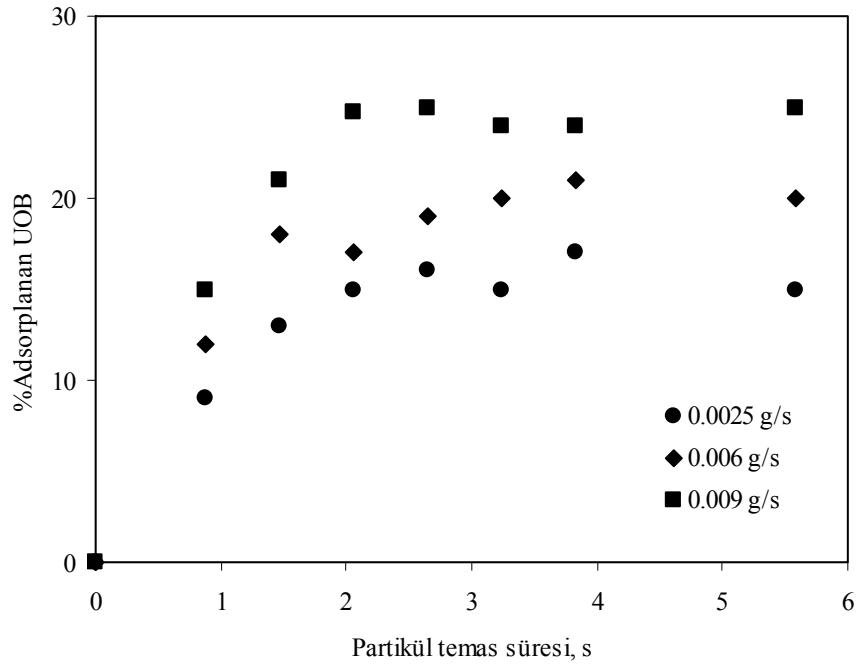
Şekil 6.49. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi (F=4 L/dak., $C_0=2000$ ppmv)



Şekil 6.50. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi (F=5 L/dak., $C_0=500$ ppmv)



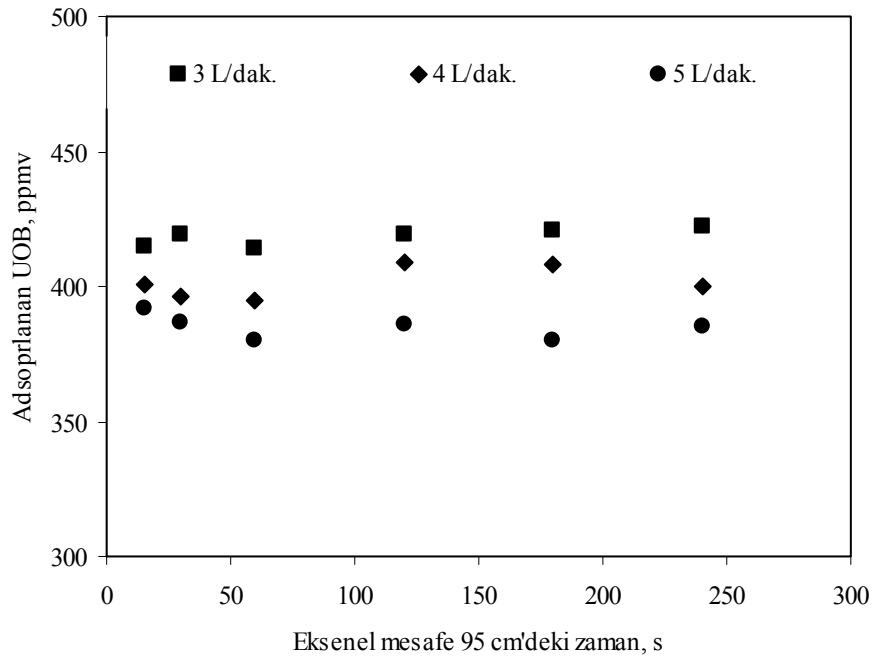
Şekil 6.51. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



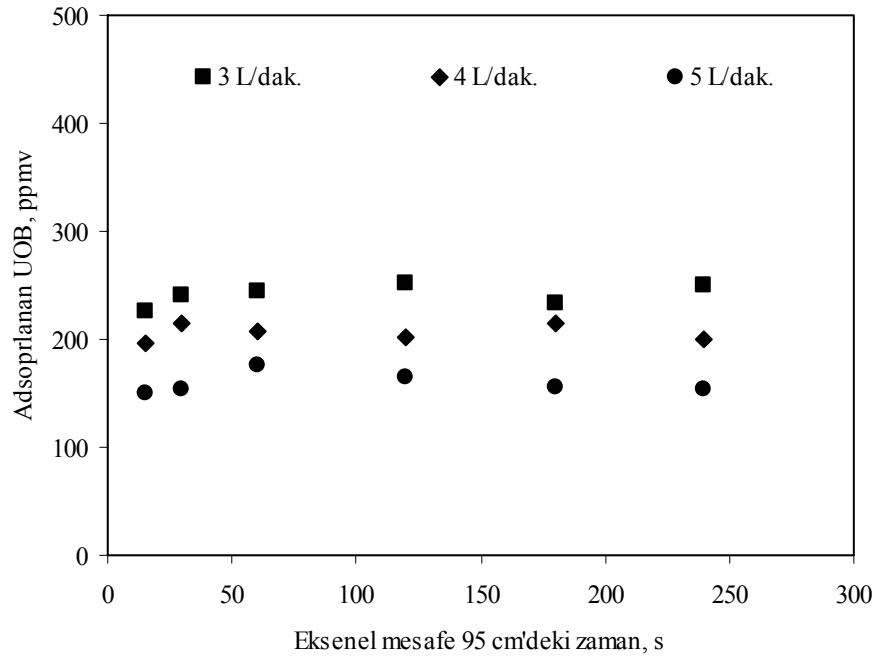
Şekil 6.52. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyon yüzdesinin partikül temas süresi ile değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)

6.3.2.2. Kuru Sorbent Enjeksiyon Sisteminde Filtresiz Yapılan Deneyler

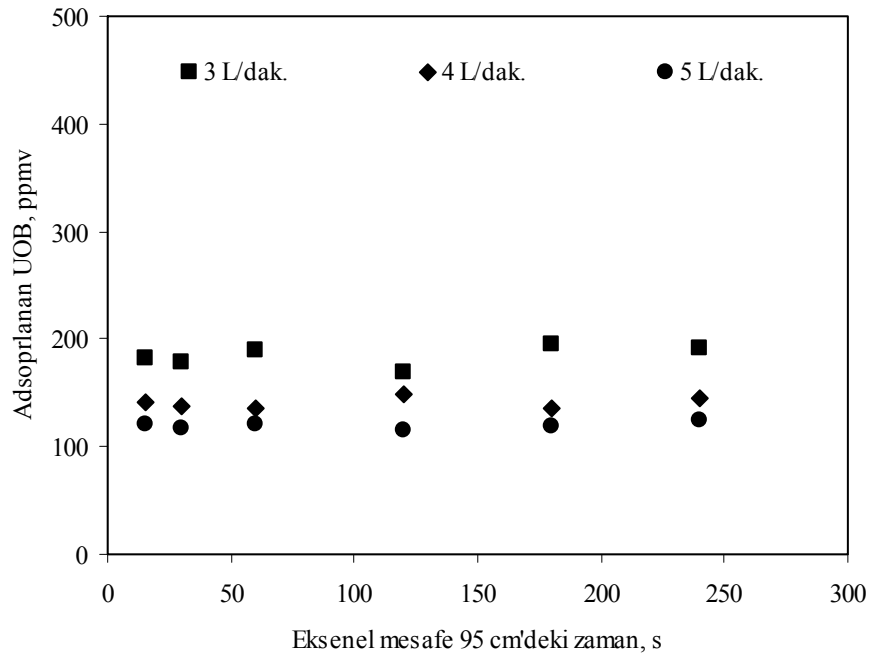
Kuru sorbent enjeksiyon sisteminde kolonda gaz çıkış noktasına yerleştirilen filtre yardımıyla sisteme püskürtülme ile verilen katının tutulması söz konusudur. Bir önceki bölümde kolon boyunca belirli noktalarda ve filtre çıkışında olmak üzere toplam yedi noktadaki deney sonuçları değerlendirildi. Kuru sorbent enjeksiyon sisteminde zamanla filtre çıkışındaki uçucu organik bileşik konsantrasyon değişimi ise bir sonraki bölümde incelenecektir. Bu bölümde ise yukarıda verilen deneysel sonuçlar için gerçekleştirilen şartlar arasından seçilen belirli deneysel şartlarda, fakat filtrenin olmadığı durumda zamanla filtre bölgesindeki (95 cm) uçucu organik bileşik konsantrasyonunun değişimi ele alınmıştır. Böylece filtrenin olmadığı kuru sorbent enjeksiyon sisteminde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda aktif karbonda kloroform ve karbon tetraklorür için farklı gaz akış hızı değerlerinde elde edilen kolonun eksenel mesafesi 95 cm'deki zaman-adsorplanan uçucu organik bileşik (UOB) gaz fazı konsantrasyonu grafikleri Şekil 6.53 ve 6.54'te gösterilmiştir. Çalışılan uçucu organik bileşiklerin klinoptilolitteki adsorpsiyonu için ise aynı şekiller Şekil 6.55 ve 6.56'daki gibidir. Şekil 6.53-6.56'da gösterilen şekillerde KBH katı besleme hızı teriminin kısaltmasıdır. Şekil 6.53-6.56'da görüldüğü gibi çalışılan uçucu organik bileşiklerin aktif karbon ve klinoptilolitte kuru sorbent enjeksiyon sistemi eksenel mesafesi 95cm'deki adsorplanan gaz fazı konsantrasyon değerlerinde zamanla bir değişim gözlenmemektedir.



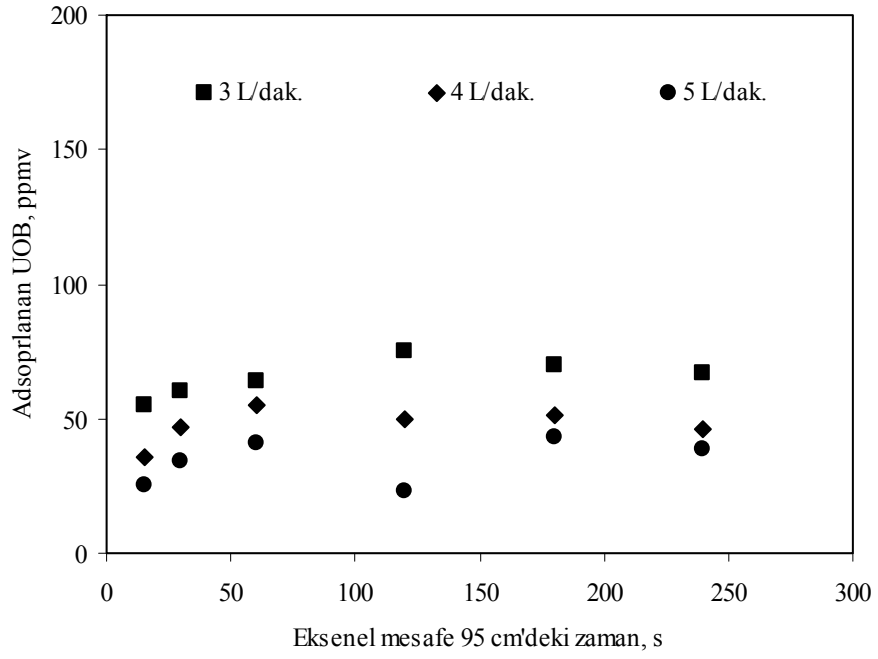
Şekil 6.53. Farklı gaz akış hızlarında kloroformun aktif karbonda zamanla adsorplanan uçucu organik bileşik konsantrasyonu değişimi ($C_0=500$ ppmv, KBH=0.006 g/s)



Şekil 6.54. Farklı gaz akış hızlarında karbon tetraklorürün aktif karbonda zamanla adsorplanan uçucu organik bileşik konsantrasyonu değişimi ($C_0=500$ ppmv, KBH=0.006 g/s)



Şekil 6.55. Farklı gaz akış hızlarında kloroformun klinoptilolitte zamanla adsorplanan uçucu organik bileşik konsantrasyonu değişimi ($C_0=500$ ppmv, KBH=0.006 g/s)

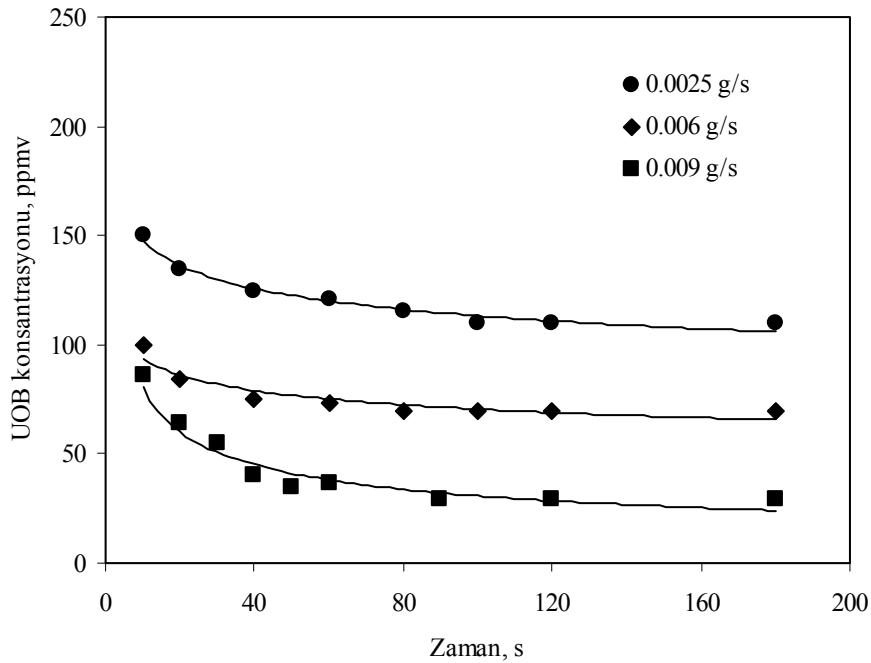


Şekil 6.56. Farklı gaz akış hızlarında karbon tetraklorürün klinoptilolitte zamanla adsorplanan uçucu organik bileşik konsantrasyonu değişimi ($C_0=500$ ppmv, KBH=0.006 g/s)

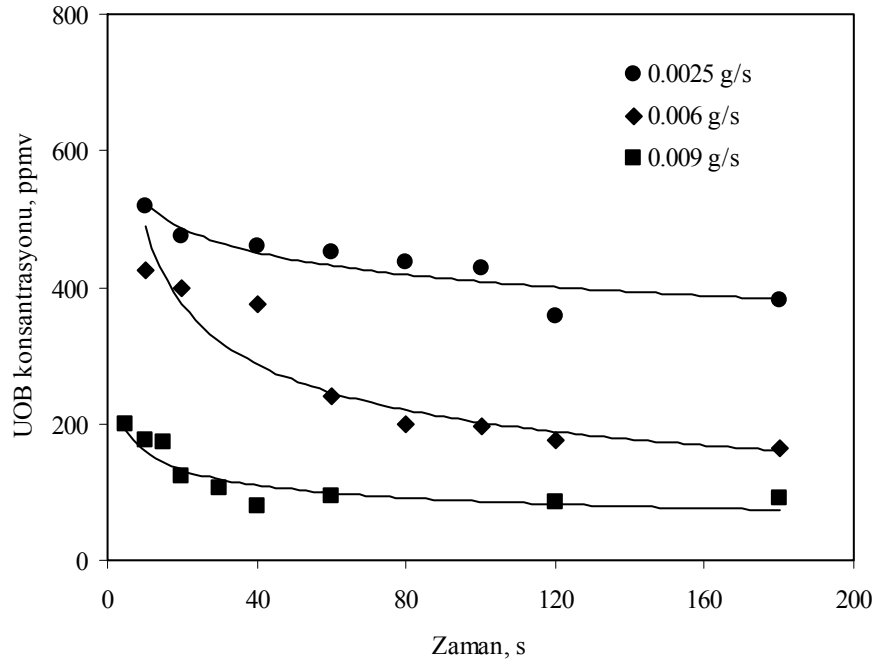
6.3.2.3. Kuru Sorbent Enjeksiyon Sisteminde Filtre Çıkışında Yapılan Deneyler

Bu bölümde çalışılan uçucu organik bileşiklerin aktif karbon ve klinoptilolitte gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sırasında gaz akımıyla birlikte atmosfere verilmesi engellenen katı adsorbentlerin zamanla biriktiği kuru sorbent enjeksiyon sisteminin filtre kısmında meydana gelen olayların incelenmesi amaçlanmıştır. Böylece zamanla filtre çıkışından alınan gaz örneklerinin analiz edilmesiyle zaman-kuru sorbent enjeksiyon sistemini terk eden gaz akımı konsantrasyonunu gösteren grafikler oluşturuldu. Deneysel şartlar bu bölümün önceki kısımlarında bulunan partikül temas süresi deneyleri ile aynıdır. Kuru sorbent enjeksiyon tekniği kullanılarak aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zaman-filtre çıkışı gaz akımındaki uçucu organik bileşik (UOB) konsantrasyonu grafikleri Şekil 6.57-6.65 arasında gösterilmiştir. Şekil 6.57-6.65'teki grafiklerden aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için çalışılan diğer tüm parametrelerin sabit tutulduğu durumda, artan katı besleme hızı ile filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değerlerinin azaldığı görülmektedir.

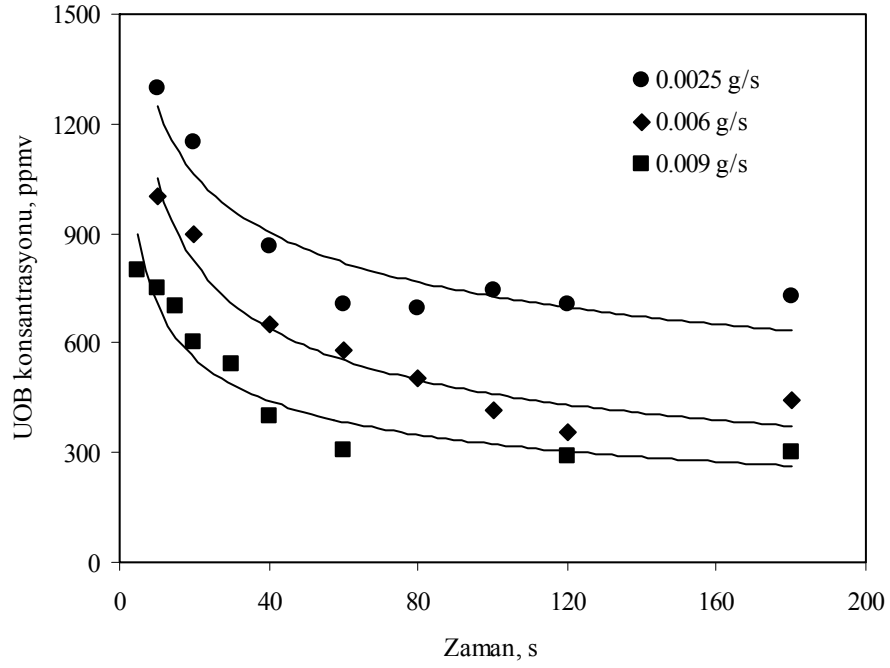
Şekil 6.57-6.55'te gösterilen aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi sonuçlarından, filtre çıkışındaki adsorplanma yüzde değerlerinin genel olarak partikül temas süresinde elde edilen yüzde değerlerinden daha büyük olduğu görülmektedir.



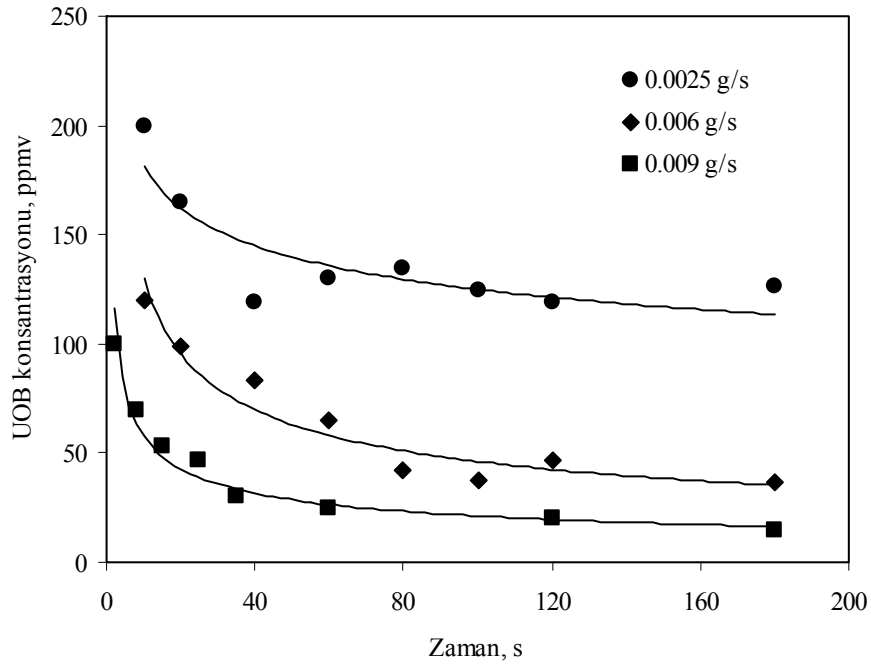
Şekil 6.57. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



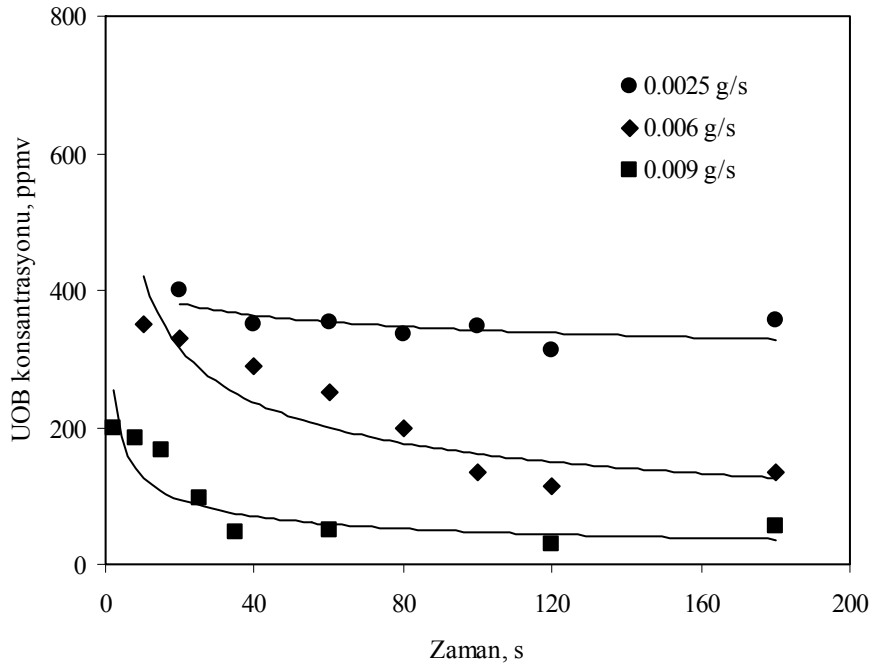
Şekil 6.58. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



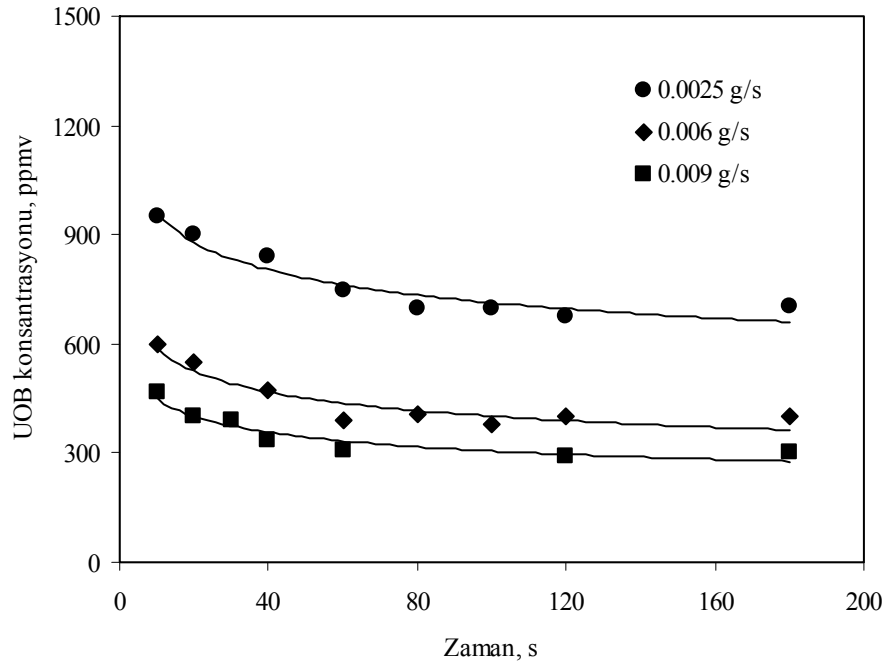
Şekil 6.59. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)



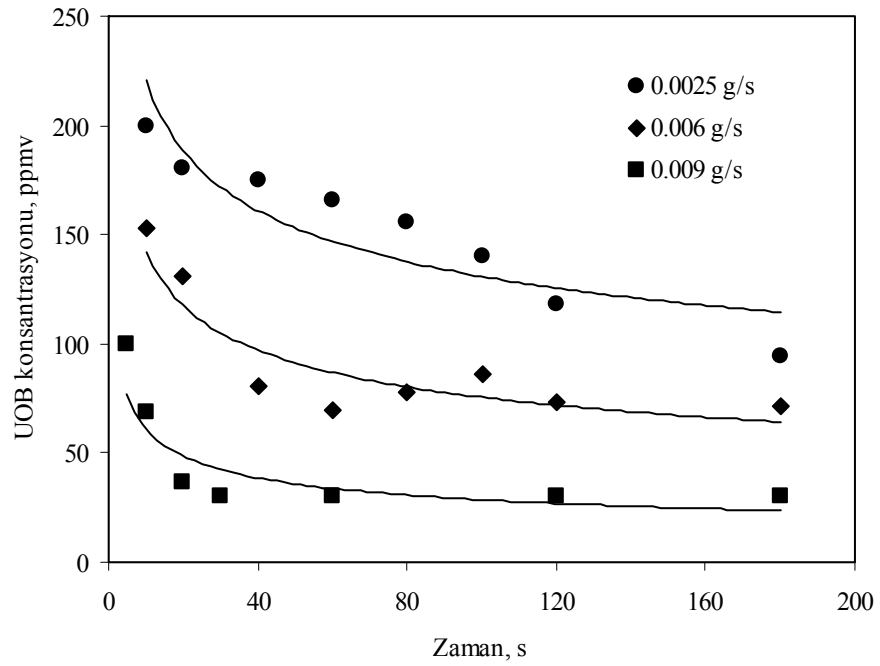
Şekil 6.60. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



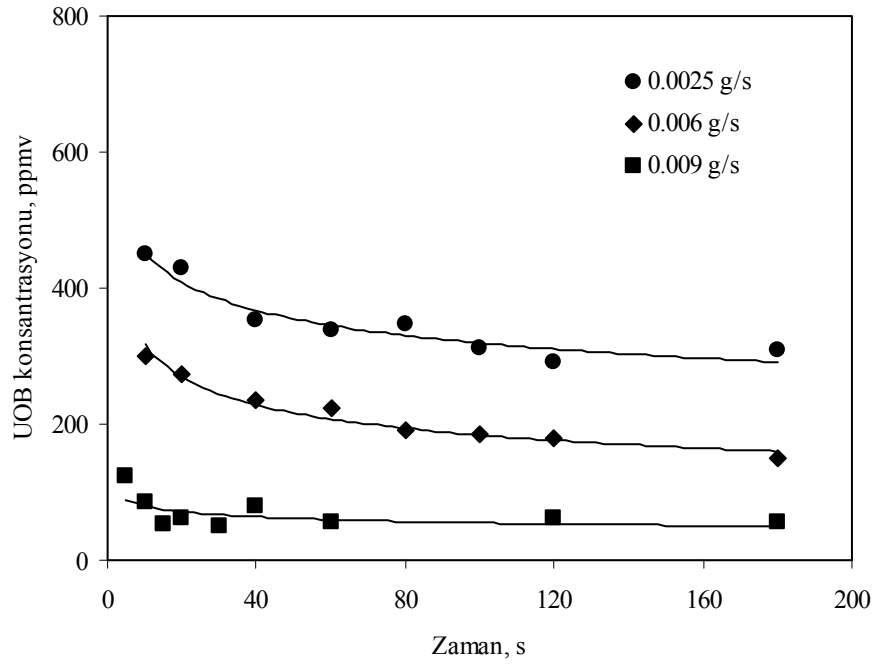
Şekil 6.61. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



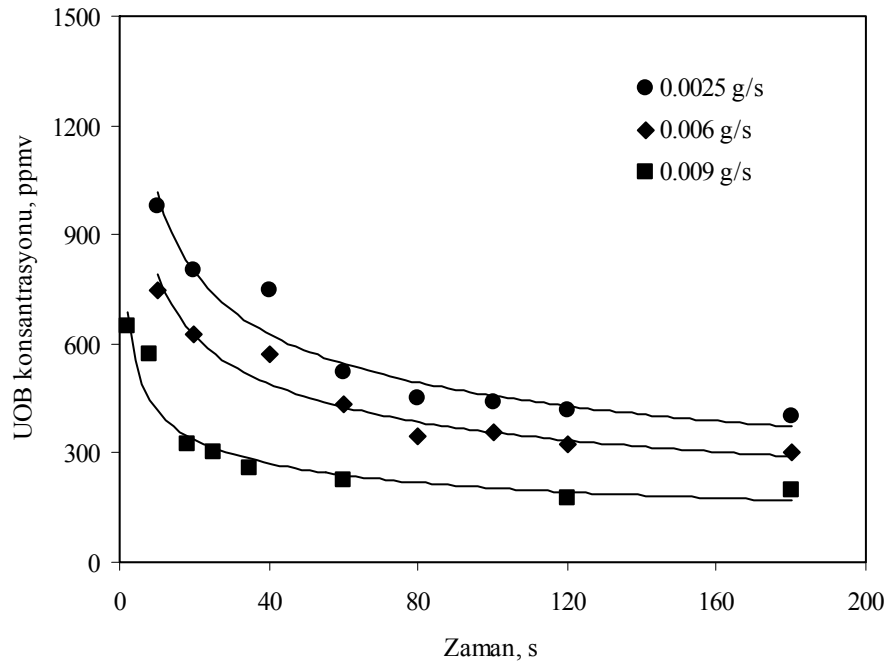
Şekil 6.62. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)



Şekil 6.63. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



Şekil 6.64. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



Şekil 6.65. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)

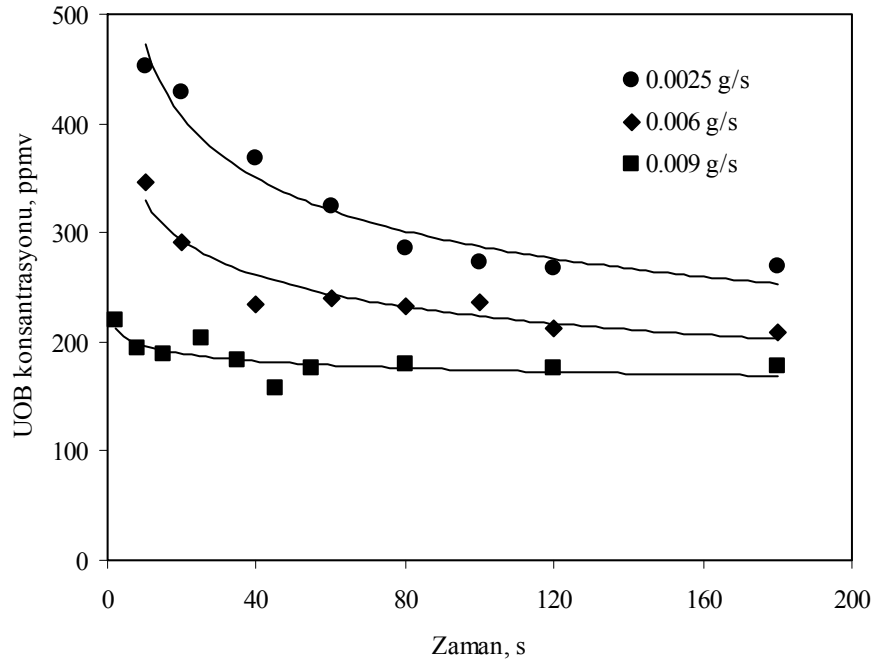
İlk zamanlarda daha az belirgin olan bu büyüklük ilerleyen zamanla kendisini daha belirgin şekilde göstermektedir. Örneğin, Şekil 6.57, 58 ve 59’da görüldüğü gibi, 3 L/dak. gaz akış hızında, 0.009 g/s katı besleme hızında ve 500, 1000 ve 2000 ppmv başlangıç gaz konsantrasyon değerlerinde filtre çıkışında 180 s’lik süre sonunda elde edilen adsorplanma yüzde değerleri sırasıyla %94, %90 ve %85’tir. Halbuki aynı şartlarda partikül temas süresi deneylerinde elde edilen adsorplanma yüzde değerleri yaklaşık olarak %90, %80 ve %70 tir. Böylece kuru sorbent enjeksiyon sistemi kolonu boyunca meydana gelen adsorpsiyon işleminin filtrede bir süre daha devam ettiği gözlenmektedir. Bununla birlikte 500 ppmv konsantrasyon değerinde filtre çıkışı deney sonucu ile partikül temas süresi deney sonucu arasında 1000 ve 2000 ppmv konsantrasyonlarına nazaran çok belirgin bir farklılık yoktur. Bu durum genel olarak aynı gaz akış hızı ve katı besleme hızı şartlarında yapılan deneysel çalışmalarda diğer başlangıç gazı konsantrasyonu değerlerinde de görülmektedir.

Gaz akış hızının artmasıyla çalışılan tüm başlangıç konsantrasyonları için çıkış gazı konsantrasyon değerlerinde zamanla belirgin bir düşüş gözlenmektedir. Gaz akış hızının artmasıyla kolon boyunca kalış süresi azalan partiküllerin filtreye daha çabuk ulaşması, filtre çıkışındaki gaz akımı UOB konsantrasyonunun belirgin bir şekilde azalmasını sağlamıştır. Bu durumun sebebi partikül temas süresinin düşük olması ile kolon boyunca hareket eden katı partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesi kadar maddeyi tutamamış olmasıdır. Böylece adsorplanan bileşen ile doymamış partiküllerin filtreye ulaşp burada adsorpsiyon prosesinin devam etmesini sağladığı söylenebilir. Yukarıdaki sonuçlardan görüldüğü gibi gaz konsantrasyonu değerlerinin düşük olduğu durumlarda gaz akış hızının partikül için terminal hız değeri civarında olması yeterlidir. Bu durum proses ekonomisi açısından önemlidir.

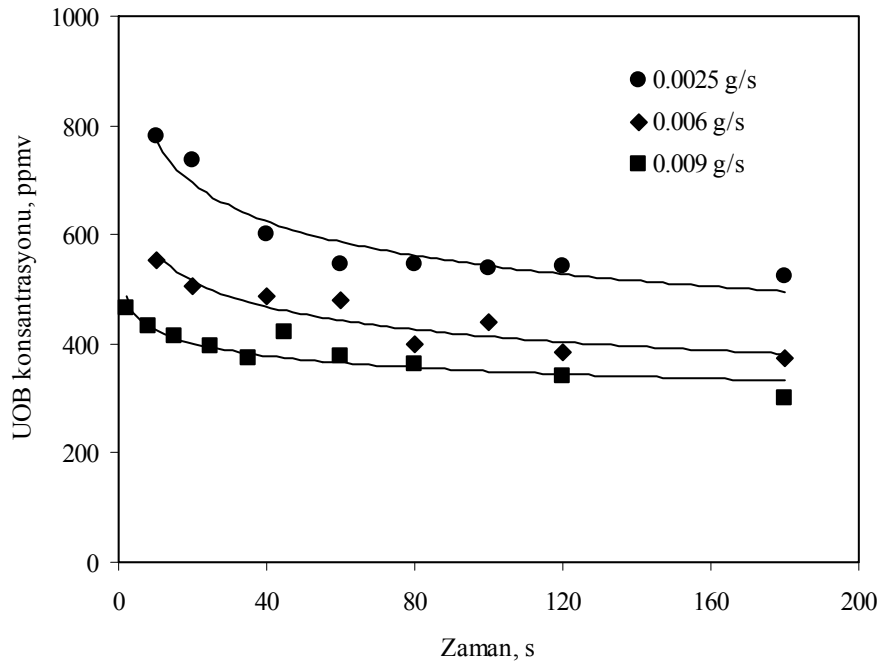
Filtre çıkışındaki konsantrasyon değerlerinin ilerleyen zamanlarda sabitlenmesi 6.57-6.65’te gösterilen şekillerde göze çarpan bir diğer sonuçtur. Bu sabitlenme, filtrede zamanla biriken katı adsorbentin adsorplanan bileşence doygunluk noktasına eriştiğinin göstergesidir.

Aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için kuru sorbent enjeksiyon sistemi filtre çıkışında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucu elde edilen zaman-filtre çıkışı gaz akımı konsantrasyon değişimine ilişkin grafikler Şekil 6.66 ile Şekil 6.74 arasında gösterilmiştir.

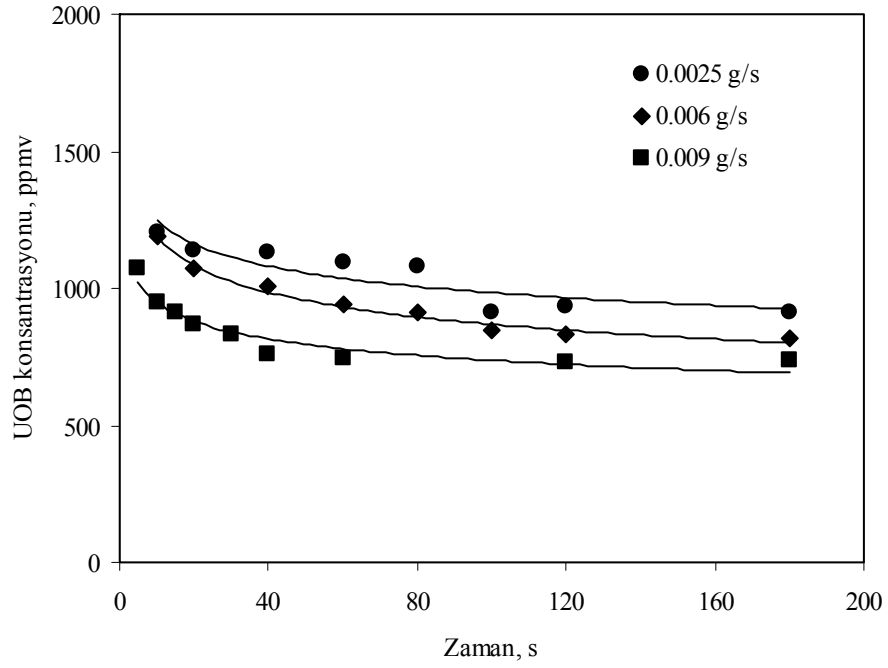
Aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimlerinin gösterildiği Şekil 6.66-6.74’te aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bununla birlikte daha önce sabit yatak ve kuru sorbent enjeksiyonu partikül temas süresi deneylerinde elde edilen sonuçlara paralel olarak, karbon tetraklorürün filtre çıkışındaki konsantrasyon değerinde meydana gelen azalma, kloroformdaki azalmaya göre daha düşüktür.



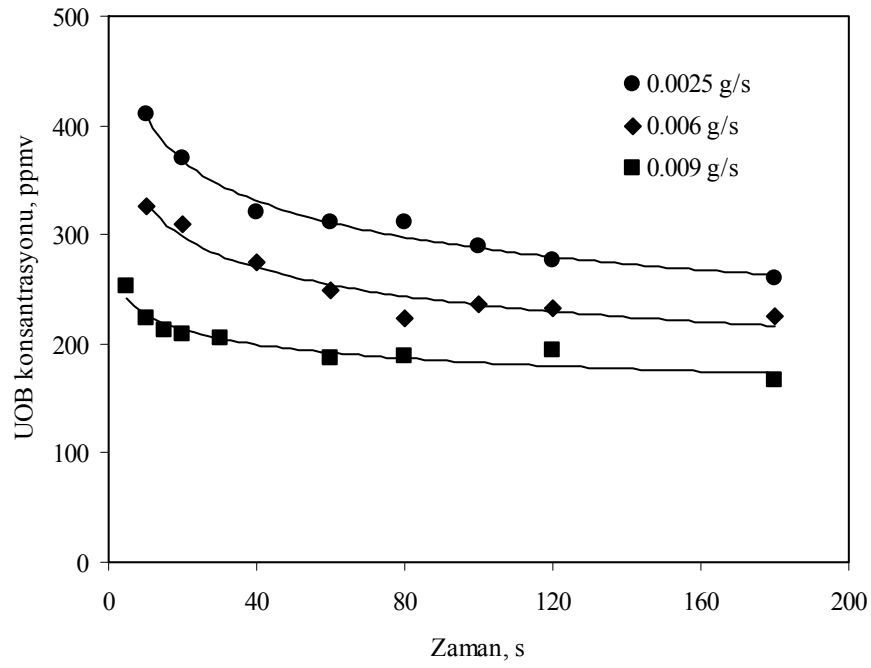
Şekil 6.66. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



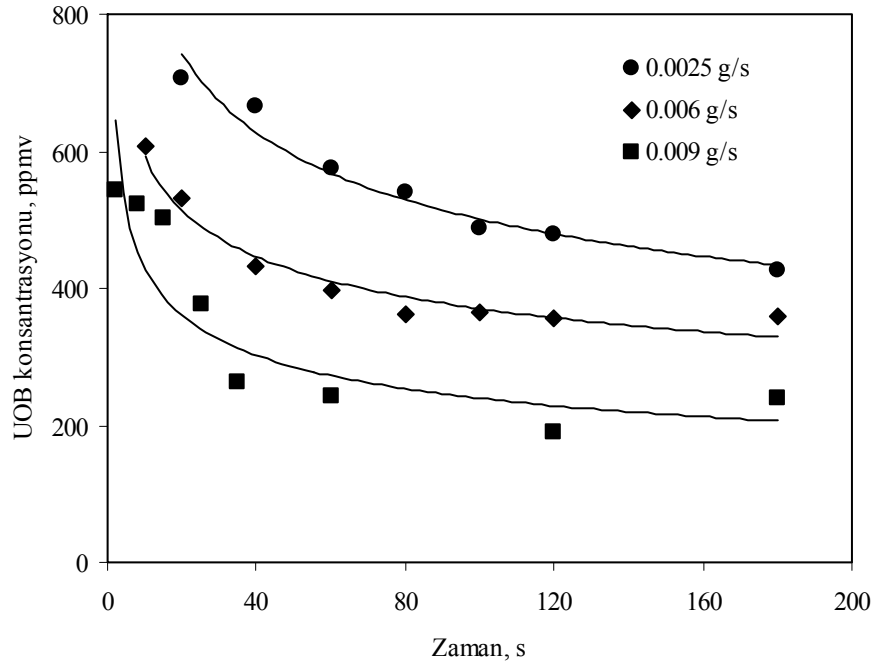
Şekil 6.67. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



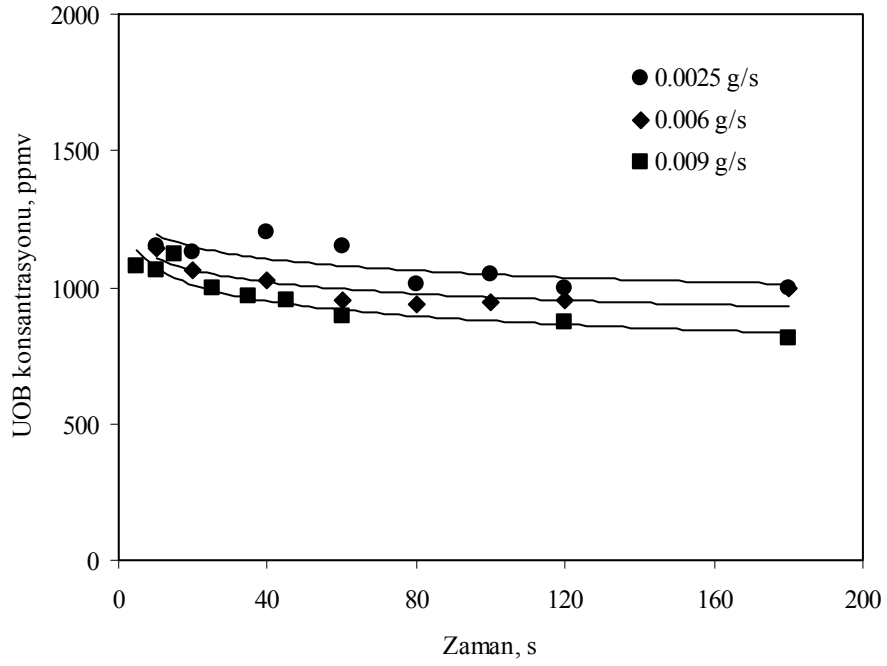
Şekil 6.68. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)



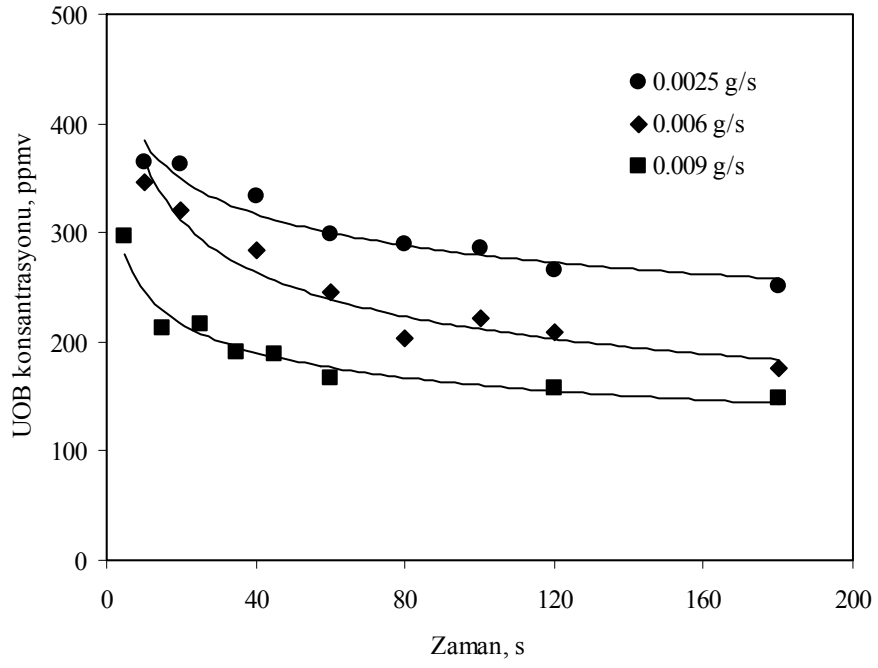
Şekil 6.69. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



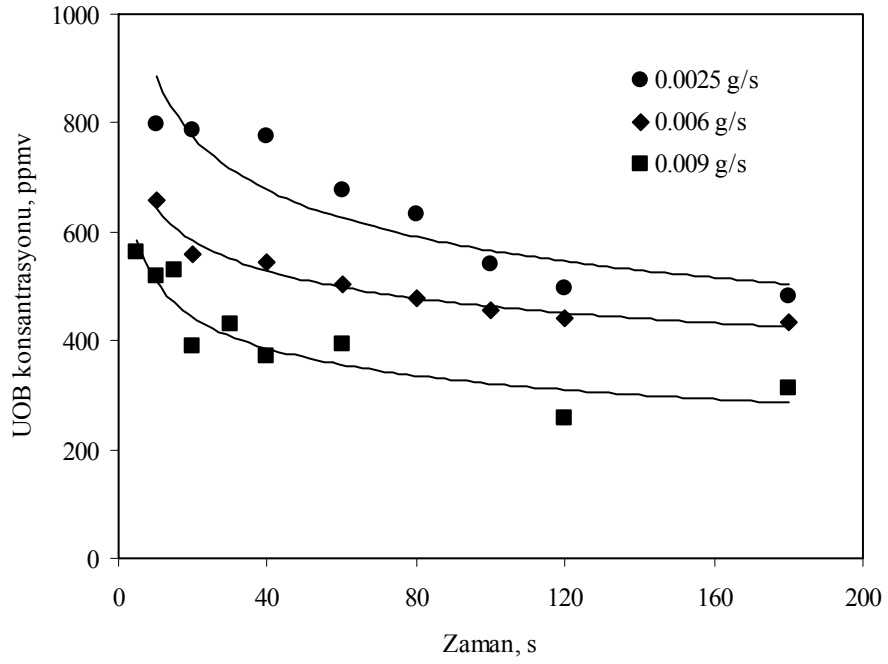
Şekil 6.70. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



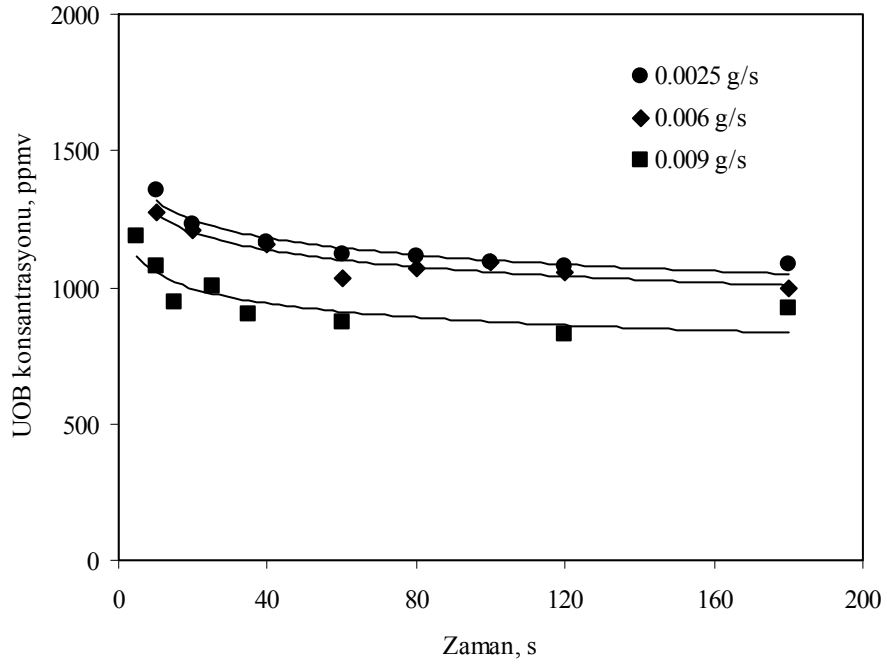
Şekil 6.71. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)



Şekil 6.72. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)

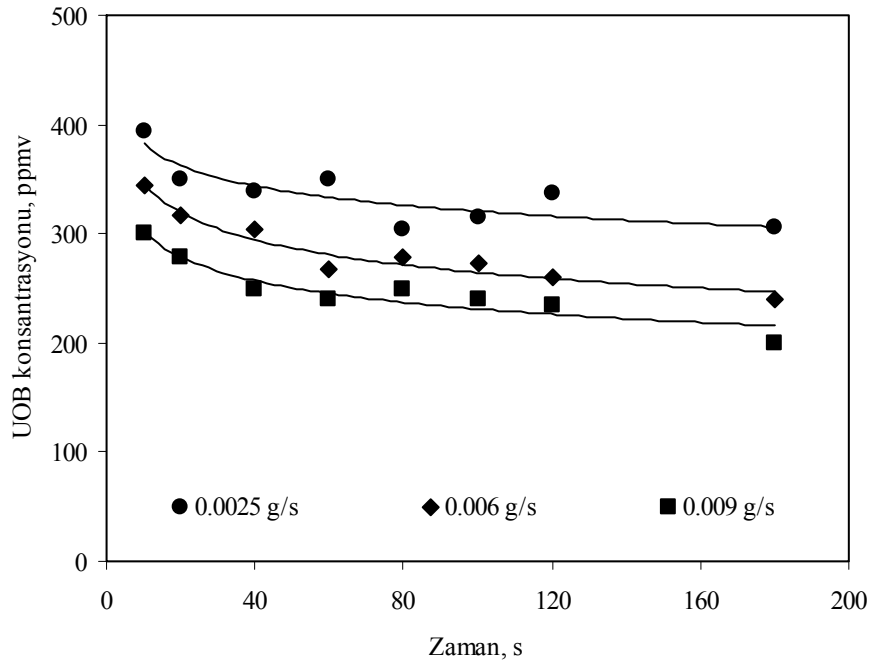


Şekil 6.73. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)

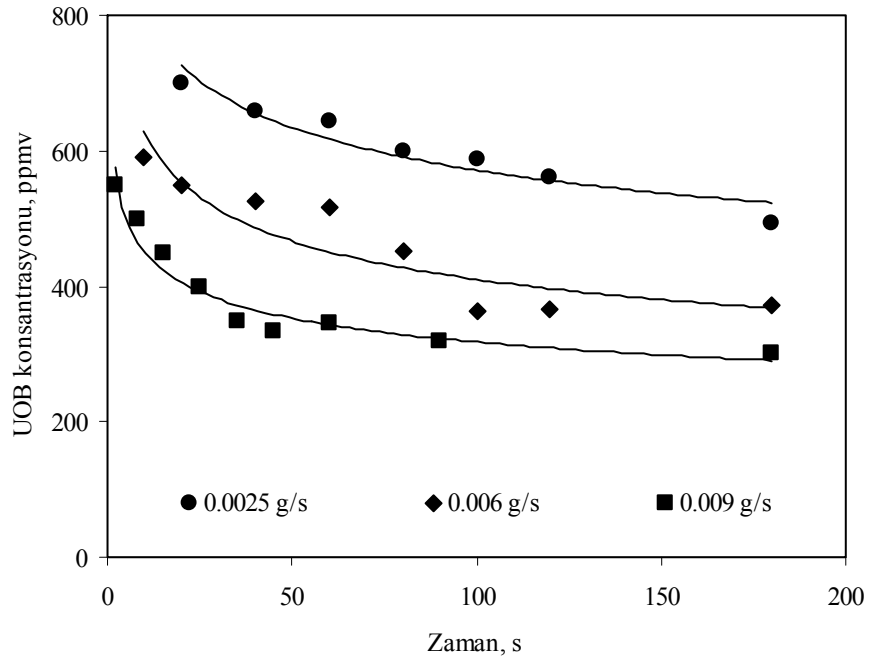


Şekil 6.74. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi (F=5 L/dak., C₀=2000 ppmv)

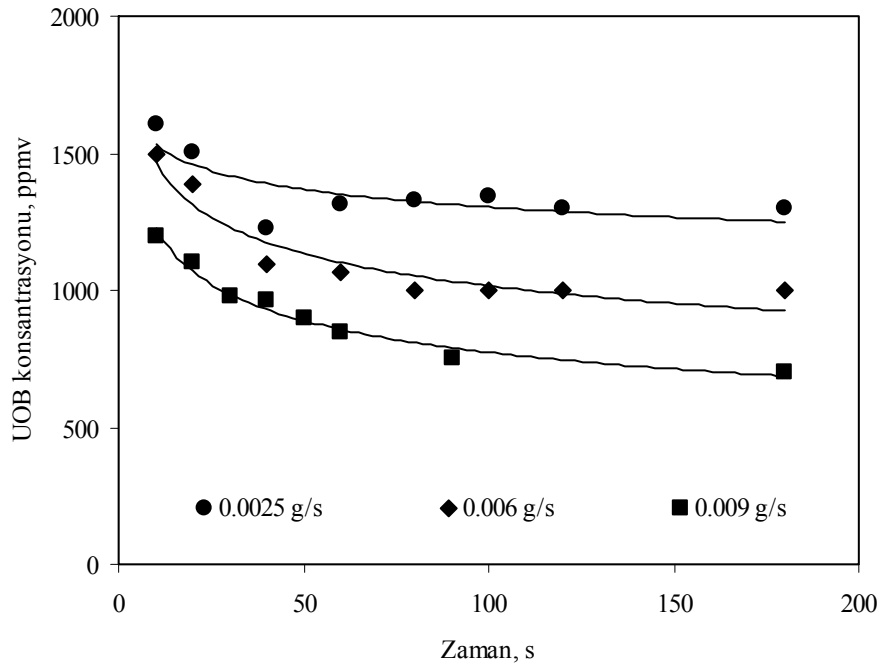
Klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu grafikleri Şekil 6.75 ile Şekil 6.83 arasında gösterilmiştir.



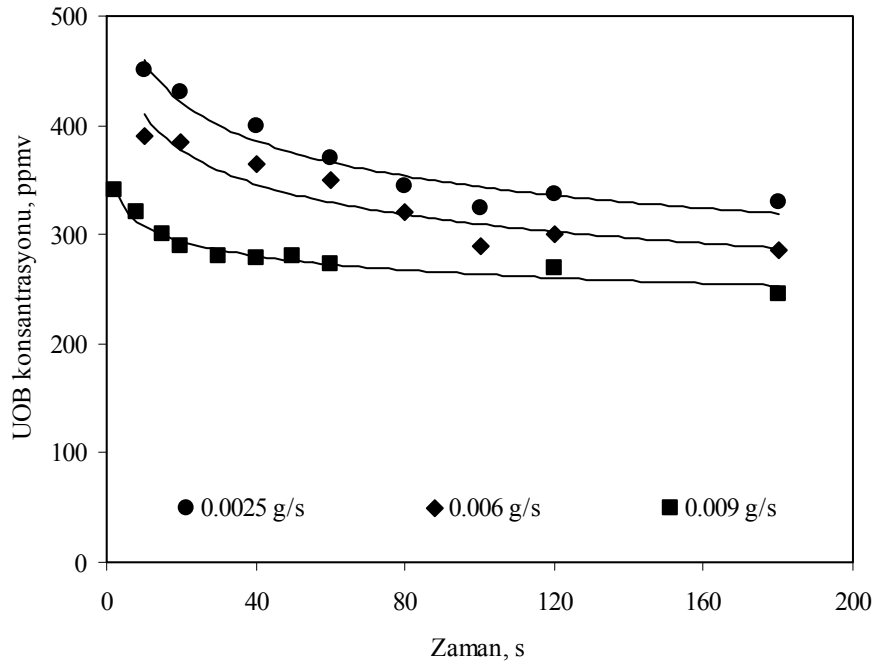
Şekil 6.75. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi (F=3 L/dak., C₀=500 ppmv)



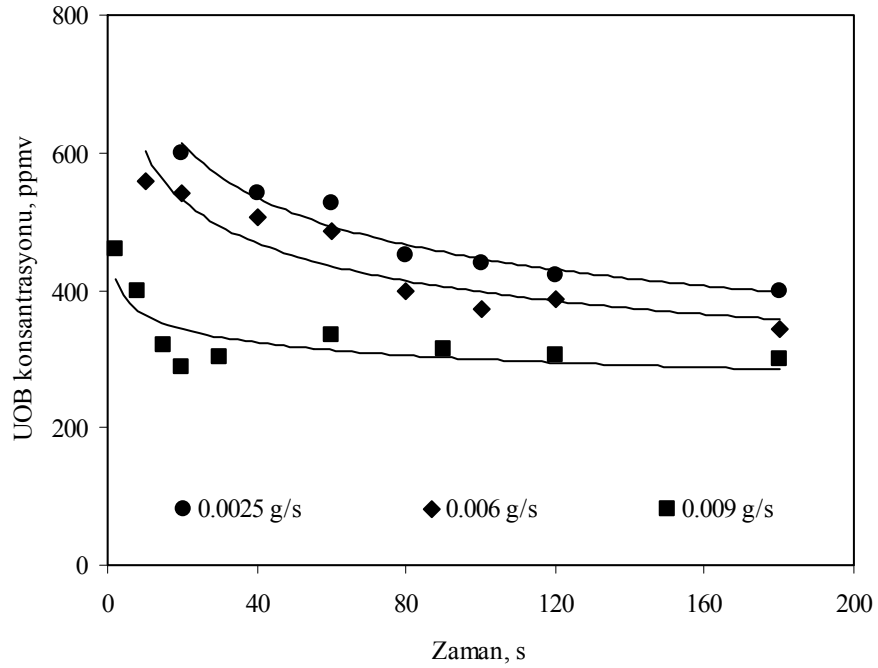
Şekil 6.76. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



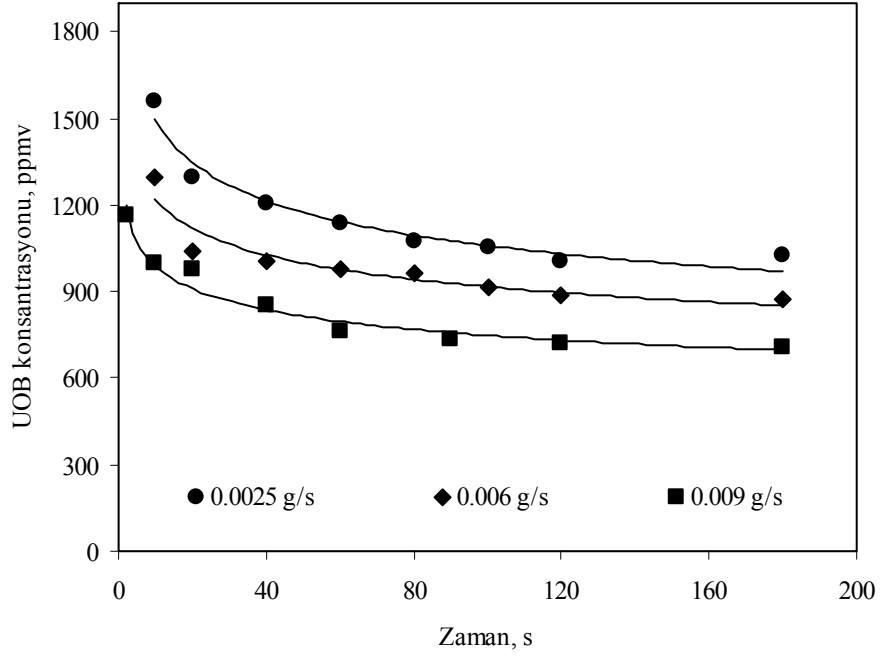
Şekil 6.77. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)



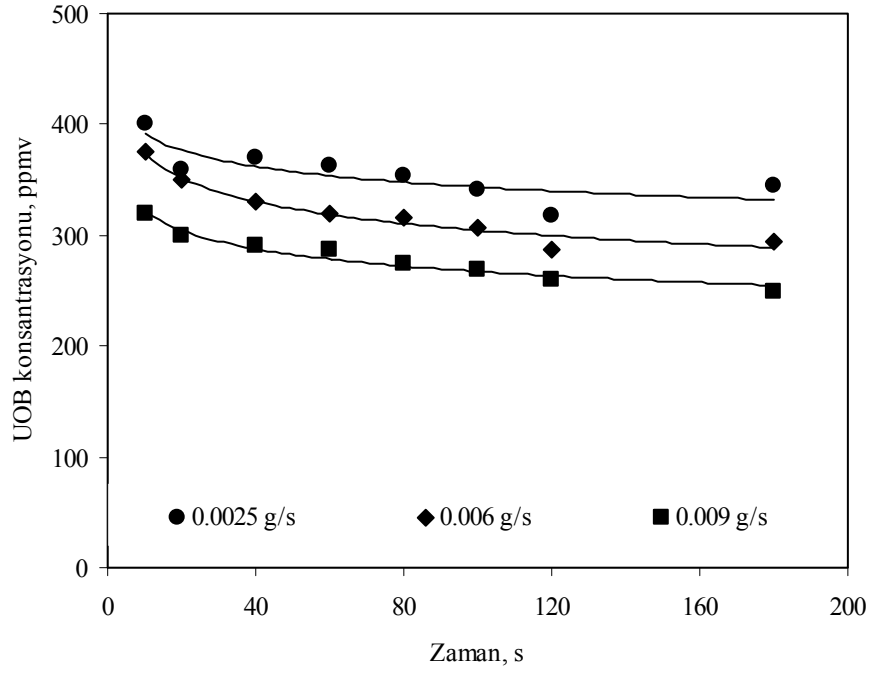
Şekil 6.78. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



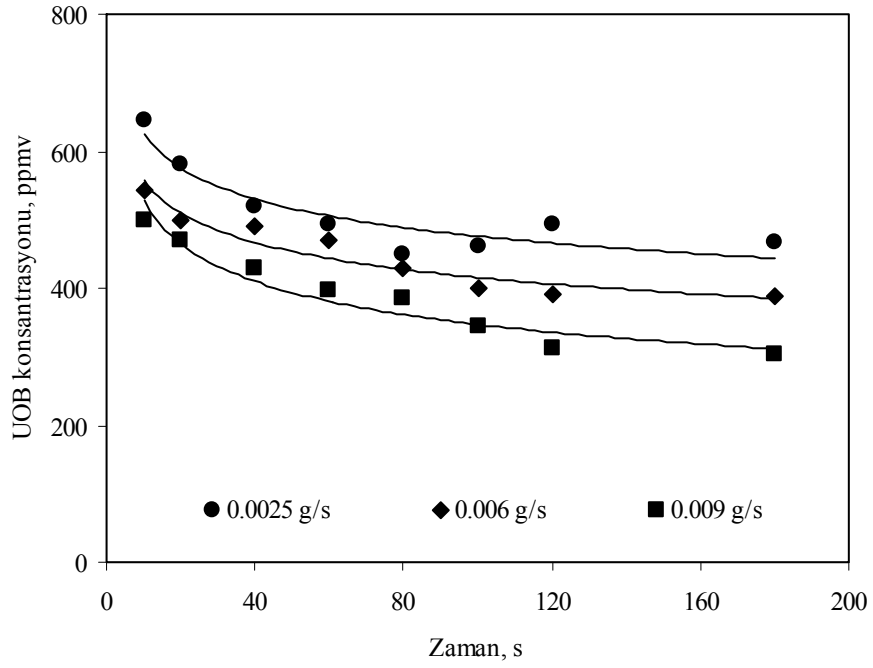
Şekil 6.79. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



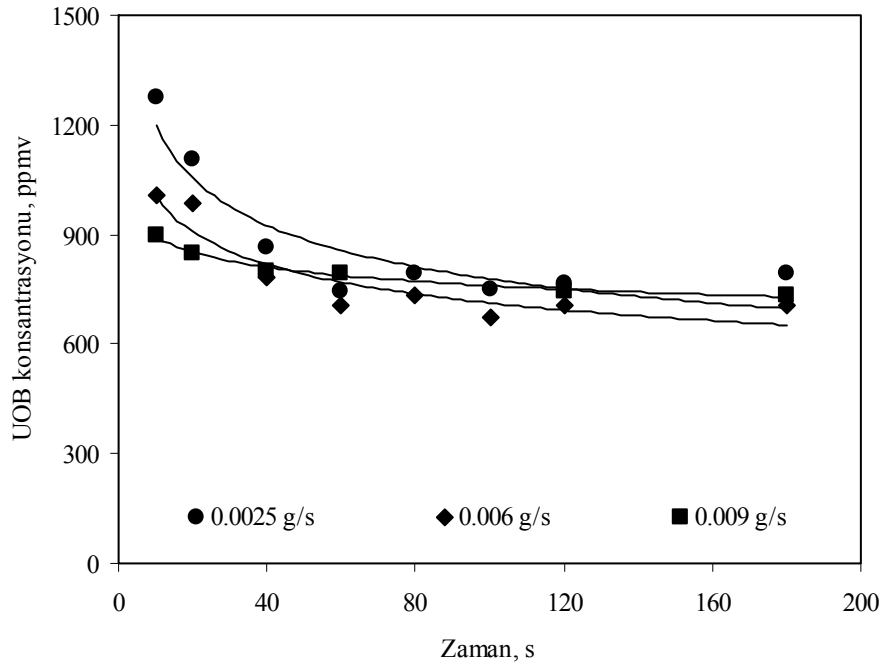
Şekil 6.80. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)



Şekil 6.81. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



Şekil 6.82. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)

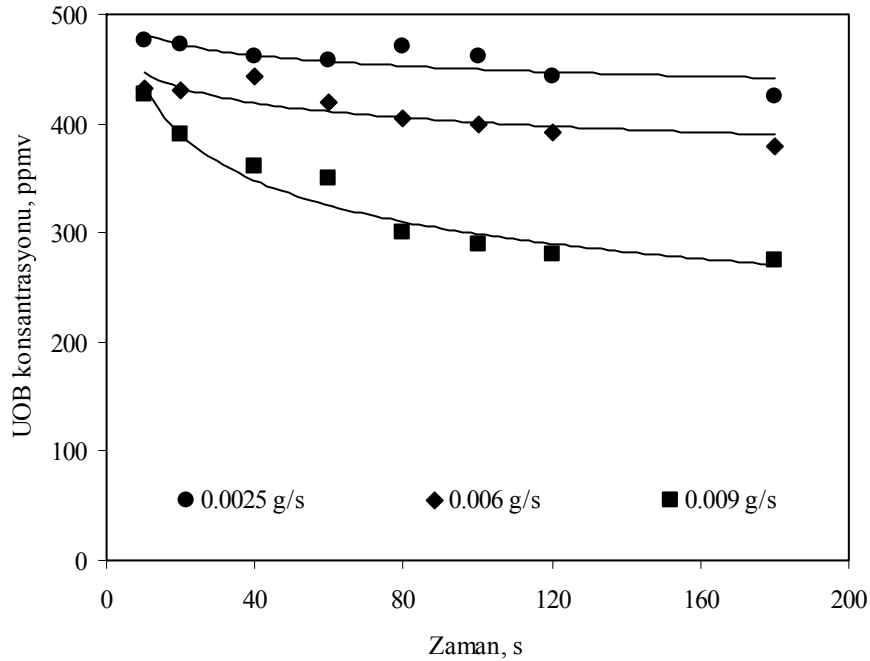


Şekil 6.83. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)

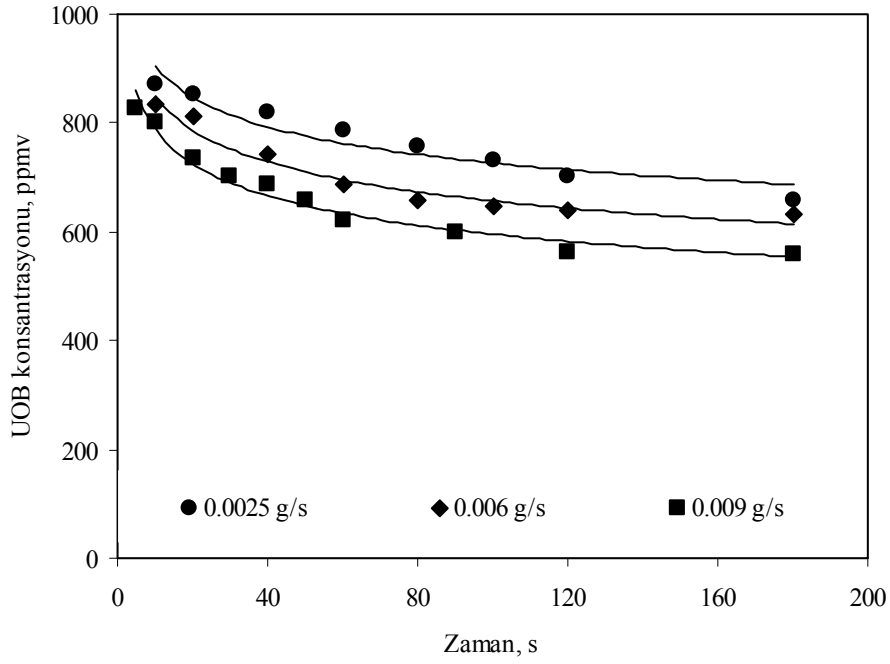
Şekil 6.75-6.83'te kuru sorbent enjeksiyon sistemi filtresinde kloroformun klinoptilolitte, çalışılan tüm şartlarda, partikül temas süresi deneylerindeki sonuçlara benzer olarak aktif karbona göre daha az tutulduğu görülmektedir. 500 ppmv başlangıç konsantrasyon değerinde kloroform aktif karbonda ortalama %92 oranında giderilirken klinoptilolitte bu oran ortalama %50-60'a kadar düşmektedir. Bu durum diğer başlangıç gaz konsantrasyonu değerlerinde de aynıdır.

Şekil 6.75-6.83'te görüldüğü gibi klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonu için çalışılan diğer deneysel şartların aynı olduğu durumda katı besleme hızıyla filtre çıkışındaki gaz konsantrasyonu değişimi birbirine yakındır. Bu değişim daha önce aktif karbon için Şekil 6.57-6.55'te gösterilen belirgin olan değişimlere bakıldığında daha rahat gözlenecektir.

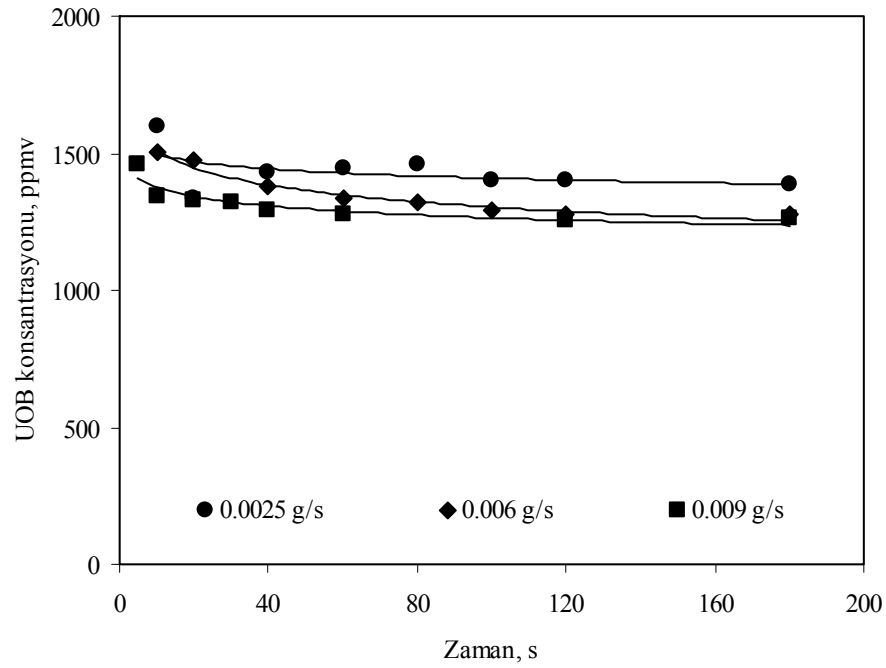
Klinoptilolitte karbon tetraklorürün zaman-filtre çıkış gaz akımı konsantrasyon değişimi ise Şekil 6.84-6.92'de gösterilmiştir. Bu grafiklerden adsorpsiyon yüzdesinin oldukça düşük olmasıyla birlikte klinoptilolitte kloroformun adsorpsiyonuna benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Burada göze çarpan önemli bir farklılık katı besleme hızı değişiminin filtre çıkış gazı konsantrasyonu değişimi üzerindeki etkisinin çok düşük olmasıdır. Adsorpsiyon veriminin düşük olmasına neden olan bu durumun, klinoptilolitinin organofilik olmayan yüzey özelliğinin yanı sıra karbon tetraklorür moleküllerinin düşük olan polaritesinden kaynaklandığı söylenebilir.



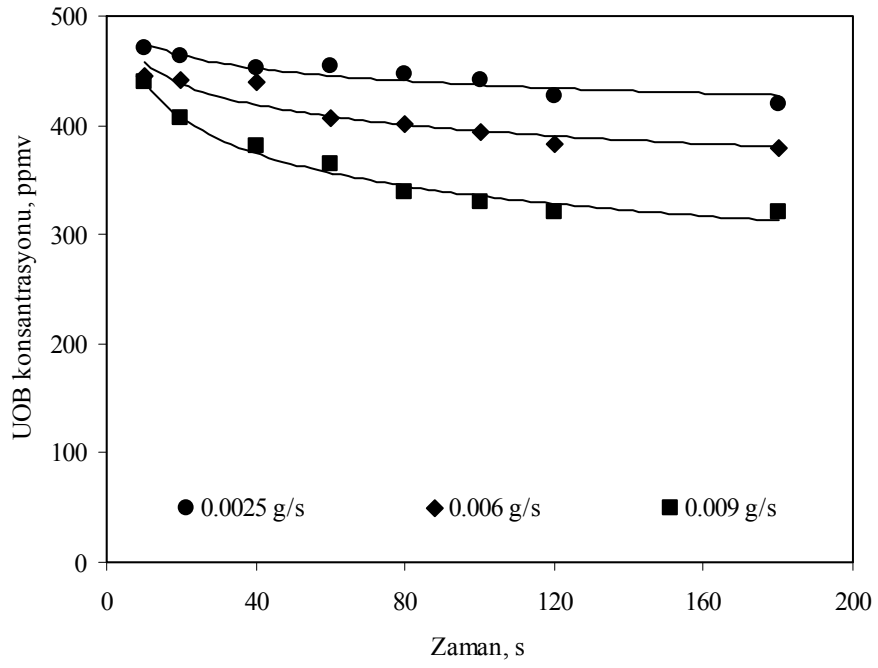
Şekil 6.84. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



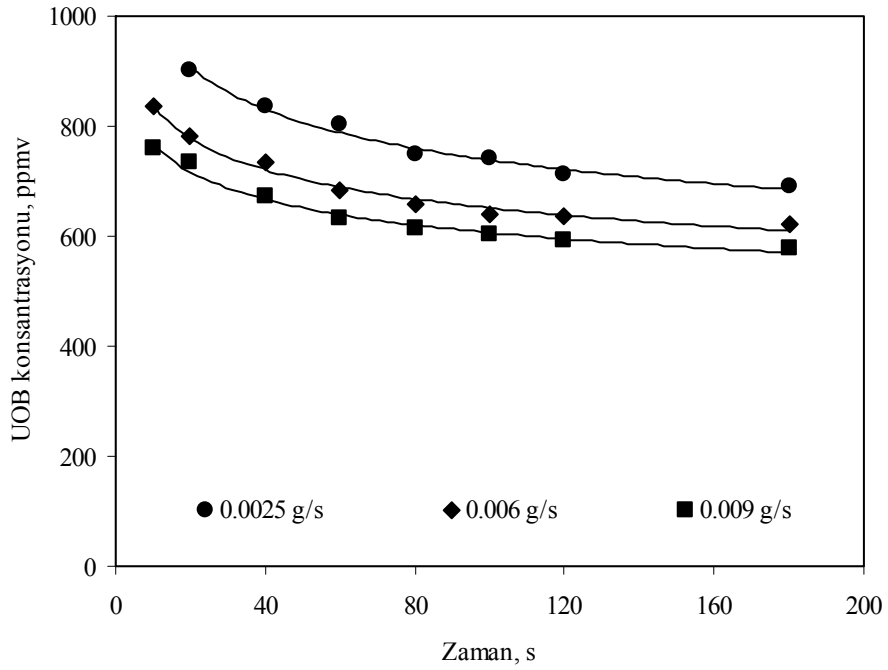
Şekil 6.85. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



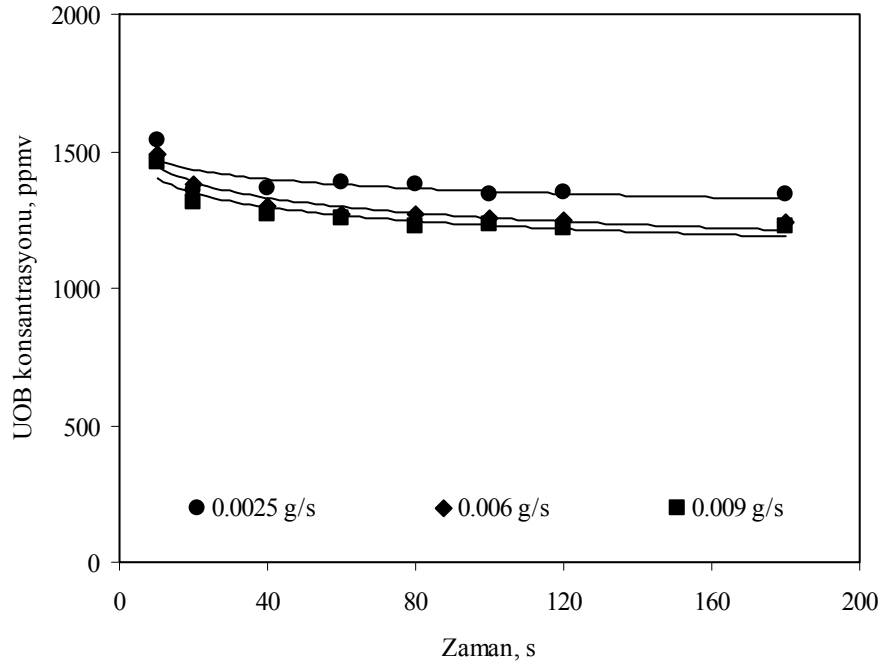
Şekil 6.86. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)



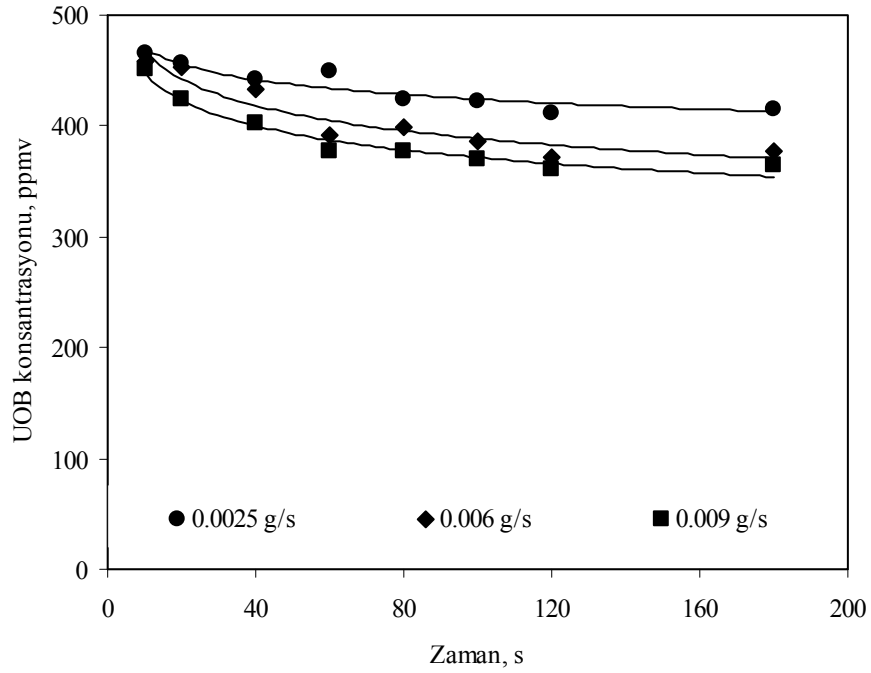
Şekil 6.87. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



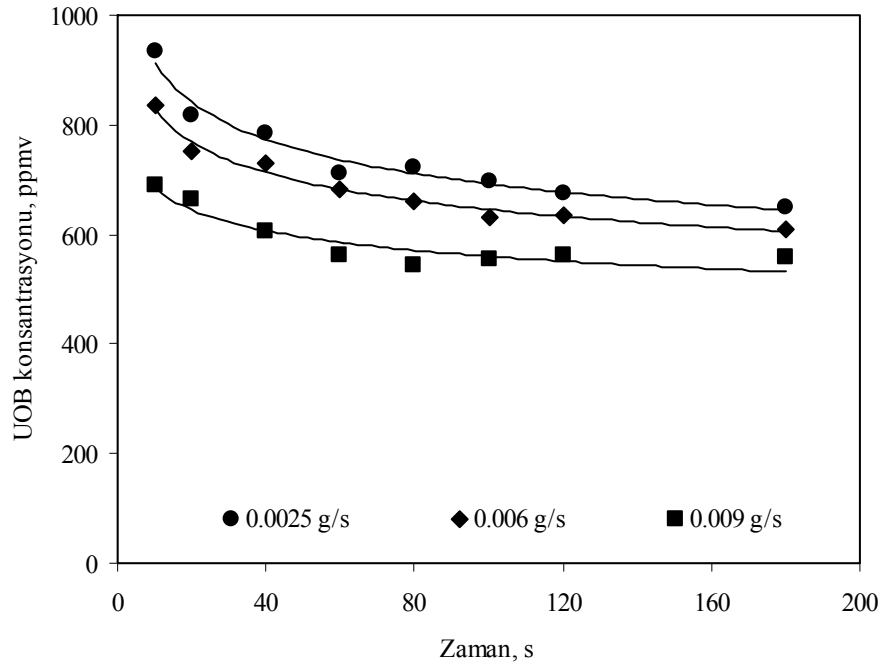
Şekil 6.88. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



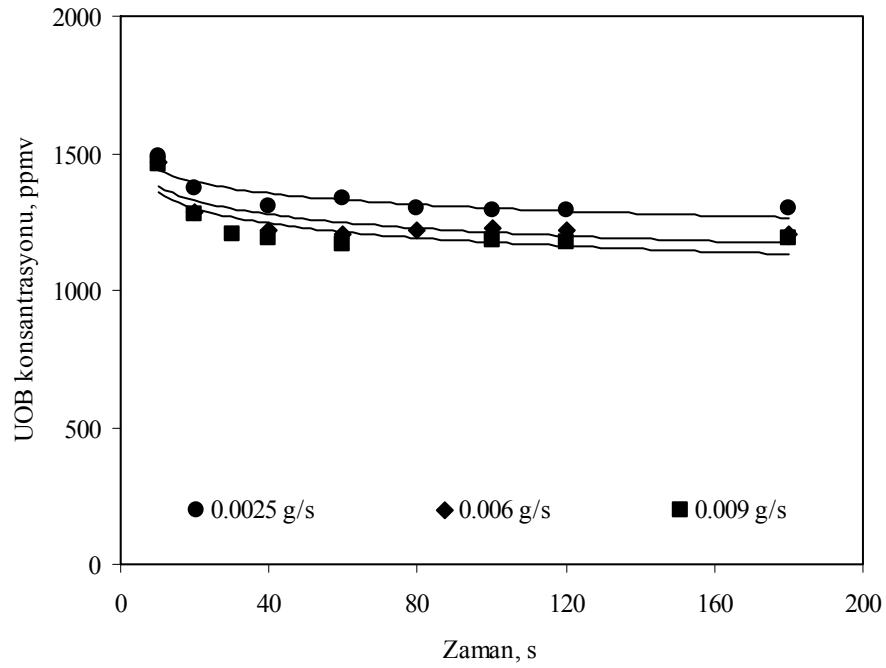
Şekil 6.89. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)



Şekil 6.90. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



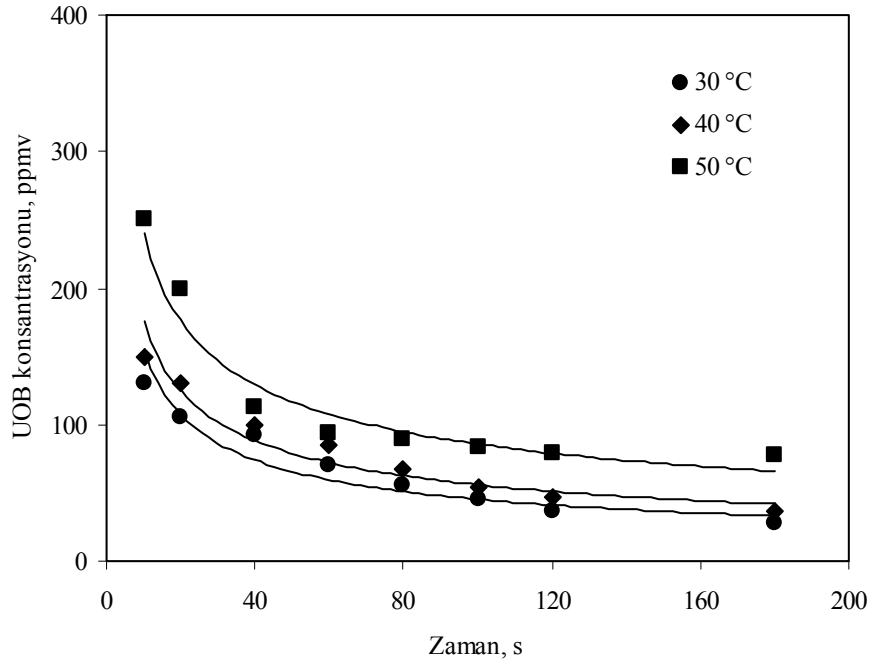
Şekil 6.91. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



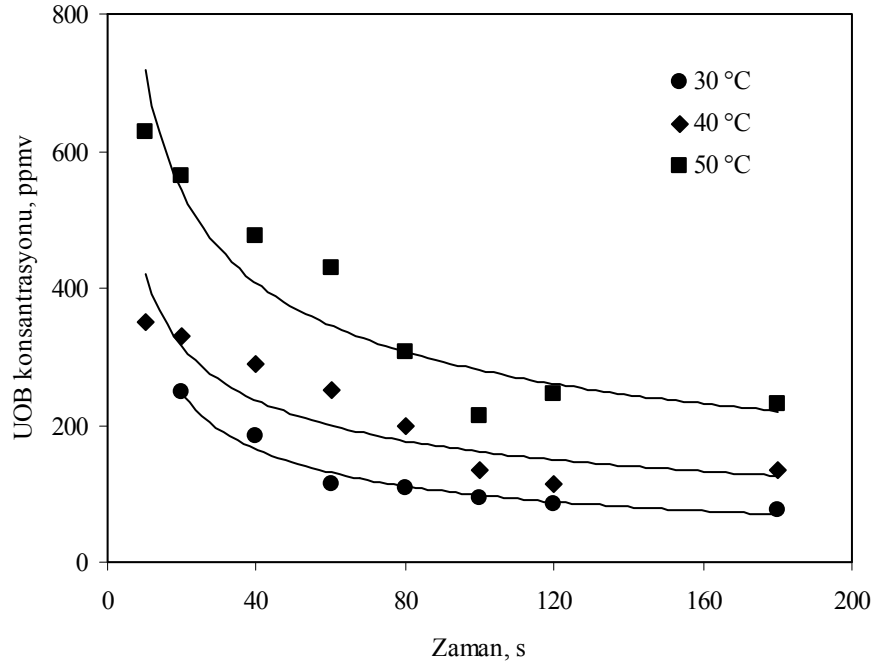
Şekil 6.92. Farklı katı besleme hızlarında klinoptilolitte karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=5$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)

6.3.2.4. Kuru Sorbent Enjeksiyon Sisteminde Farklı Sıcaklıklarda Filtre Çıkışında Yapılan Deneyler

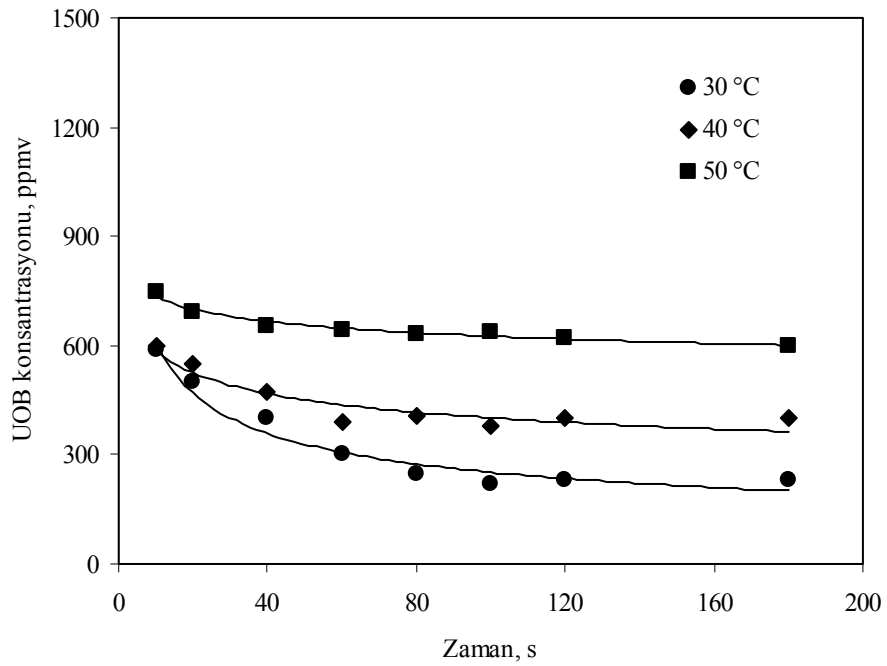
Kuru sorbent enjeksiyon sisteminin filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu için 40 °C’de yapılan deney sonuçları bir önceki bölümde verildi. Filtre çıkışı deneylerine sıcaklığın etkisini araştırmak amacıyla 40 °C’de yürütülen deneysel şartlar arasından seçilen belirli şartlardaki deneyler 30 ve 50 °C’de de yapıldı. Bu şartlar: aktif karbonda kloroform ve karbon tetraklorürün 500, 1000 ve 2000 ppmv başlangıç gaz konsantrasyonu, gaz akış hızı 4 L/dak. ve katı besleme hızı 0.006 g/s dir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.93-9.98’deki grafiklerde gösterilmiştir. Şekil 6.93-9.98’deki grafiklerden görüldüğü gibi her iki klorlu uçucu organik bileşiğin de aktif karbondaki adsorpsiyonu sıcaklık artışıyla beklenildiği gibi azalmaktadır. Şekil 6.93’te aktif karbonda farklı sıcaklıklarda kloroformun adsorpsiyonu için elde edilen sonuçlardan düşük sıcaklıklarda filtre çıkış gazı konsantrasyonunun zamanla belirgin şekilde azaldığı görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise filtre çıkış gazı konsantrasyonu zamanla düşük sıcaklıklara göre daha az değişmektedir. Şekil 6.96’ya bakılarak bu durumun karbon tetraklorür için daha az belirgin bir şekilde meydana geldiği söylenebilir. Bunun sebebi karbon tetraklorürün aktif karbonda kloroforma göre daha zayıf adsorplanması ile açıklanabilir. Çalışılan her iki UOB için de başlangıç konsantrasyonu artışıyla genel olarak düşük konsantrasyonda (500 ppmv) gözlenen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 6.94 ve 6.95 ile Şekil 6.97 ve 6.98).



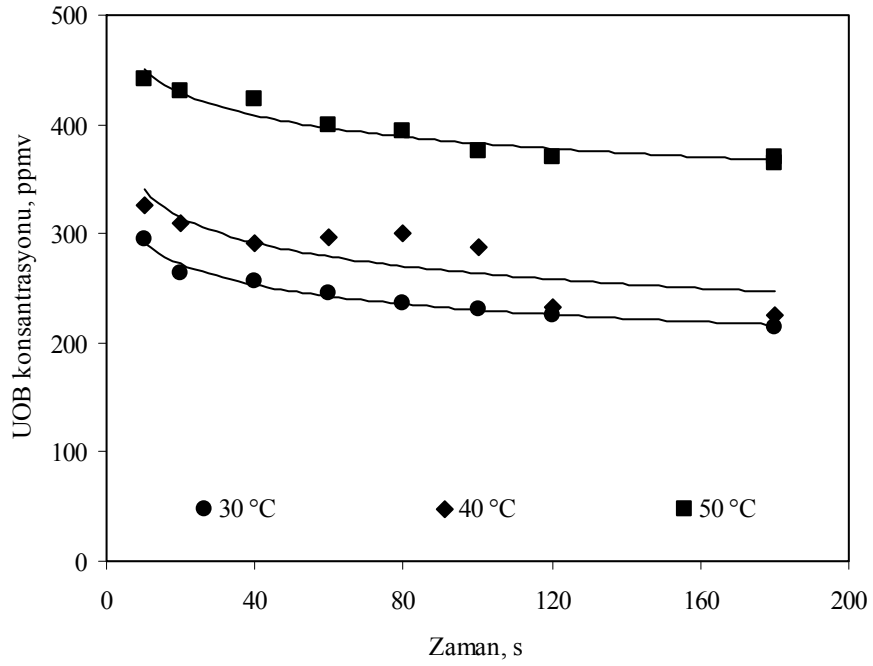
Şekil 6.93. Farklı sıcaklıklarda aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv, $\dot{M}=0.006$ g/s)



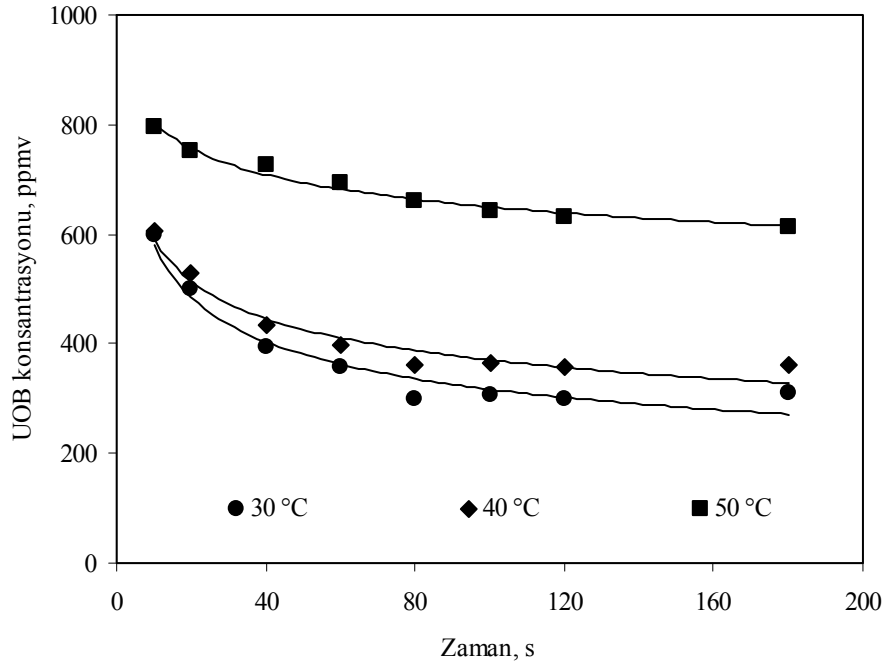
Şekil 6.94. Farklı sıcaklıklarda aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv, $\dot{M}=0.006$ g/s)



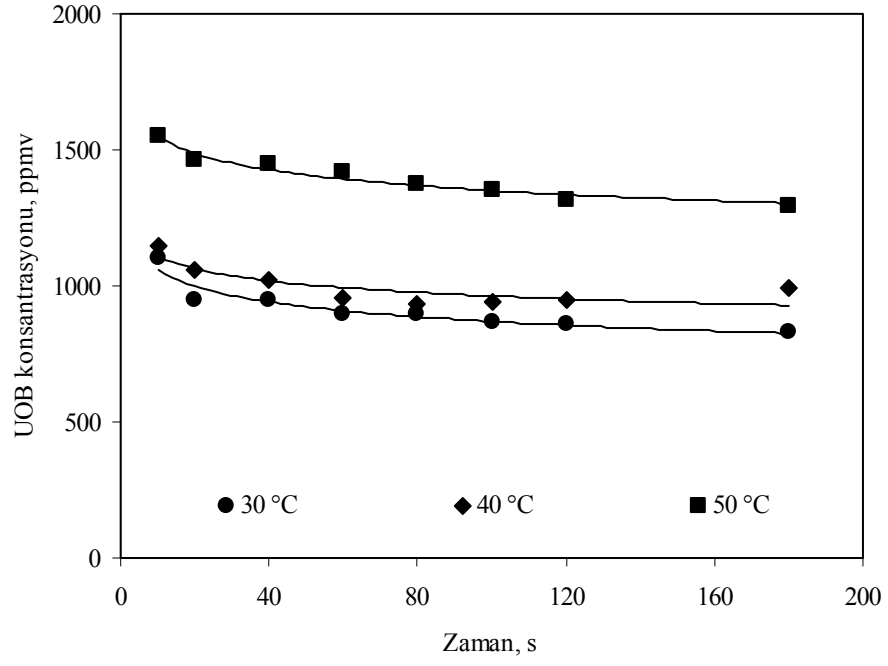
Şekil 6.95. Farklı sıcaklıklarda aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv, $\dot{M}=0.006$ g/s)



Şekil 6.96. Farklı sıcaklıklarda aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv, $\dot{M}=0.006$ g/s)



Şekil 6.97. Farklı sıcaklıklarda aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv, $\dot{M}=0.006$ g/s)



Şekil 6.98. Farklı sıcaklıklarda aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için zamanla filtre çıkışındaki gaz akımı konsantrasyonu değişimi ($F=4$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv, $\dot{M}=0.006$ g/s)

6.4. Deneysel Sonuçların Kuru Sorbent Enjeksiyon Tekniği Model Eşitliklerinin Çözümü ile Karşılaştırılması

Bu bölümde, çalışılan katı örneklerinde kloroform ve karbon tetraklorürün kuru sorbent enjeksiyon tekniği kullanılarak adsorpsiyonu için elde edilen partikül temas süresi deney sonuçları Bölüm 4'te ayrıntılı olarak verilen kısmi diferansiyel denklemlerin sayısal çözümlenmesi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bölüm 4'te kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile adsorpsiyon için verilen kısmi ve adi diferansiyel eşitlikler sayısal yöntem kullanılarak çözüldü. Bu amaçla çok kullanılan sayısal yöntemlerden biri olan sonlu farklar metodundan yararlanıldı (Finlayson, 1980; Mitchell ve Griffiths, 1987). Sayısal çözümleme işlemleri Mathcad paket programı ile gerçekleştirildi.

Kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile gerçekleştirilen bir adsorpsiyon işleminde kolon boyunca gaz fazı konsantrasyonunun zamanla değişimi Eşit. 4.16 ile 4.29'un eş-zamanlı çözümüyle ortaya konulabilir. Sayısal çözümlemeye çok düşük katı besleme hızının söz konusu olduğu, bir başka ifadeyle katı partikülü çevreleyen yığın gaz fazı konsantrasyonunun değişmediği varsayımını yaparak başlandı. Bu durumda, Eşit. 4.16'nın sınır şartları sabit olacaktır. Burada ve bundan sonraki tüm sayısal çözümlerde yapılan bir diğer varsayım partikül akış hızının gaz akış hızına eşit olduğudur. Böylece, Eşit. 4.9'da kütle transfer katsayısı hesabı için verilen eşitlikte parantez içindeki ifadenin ikinci terimi "0" a gidecektir. $Bi \gg 40$ olması ile sonuçlanacak bu durum $Y_s^* = Y_B^*$ olmasını sağlayacaktır. $Y_s^* = Y_B^*$ olması Eşit. 4.17'deki sınır şartını "0" yapacaktır.

Yukarıda açıklanan şartlarda, Eşit. 4.16, Eşit. 4.17 ve 4.18'deki sınır şartları ile çözümlere Şekil 6.99'daki örnek grafik elde edildi. Bu grafik aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için 40 °C sıcaklık ve 500 ppmv (kütlelesel bileşim olarak 0.001998) başlangıç gaz konsantrasyonunda yapılan deneysel sonuçlar ile oluşturuldu. Şekil 6.99'da gösterilen $r^* - Y^*$ grafiğindeki veriler Ek-3'te verilen Mathcad programı ile elde edildi. Sayısal çözümde teorik olarak hesaplanan etkin difüzyon katsayısının haricinde kullanılan tüm sabit ve parametreler bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneysel sonuçlardan belirlendi. Etkin difüzyon katsayısı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

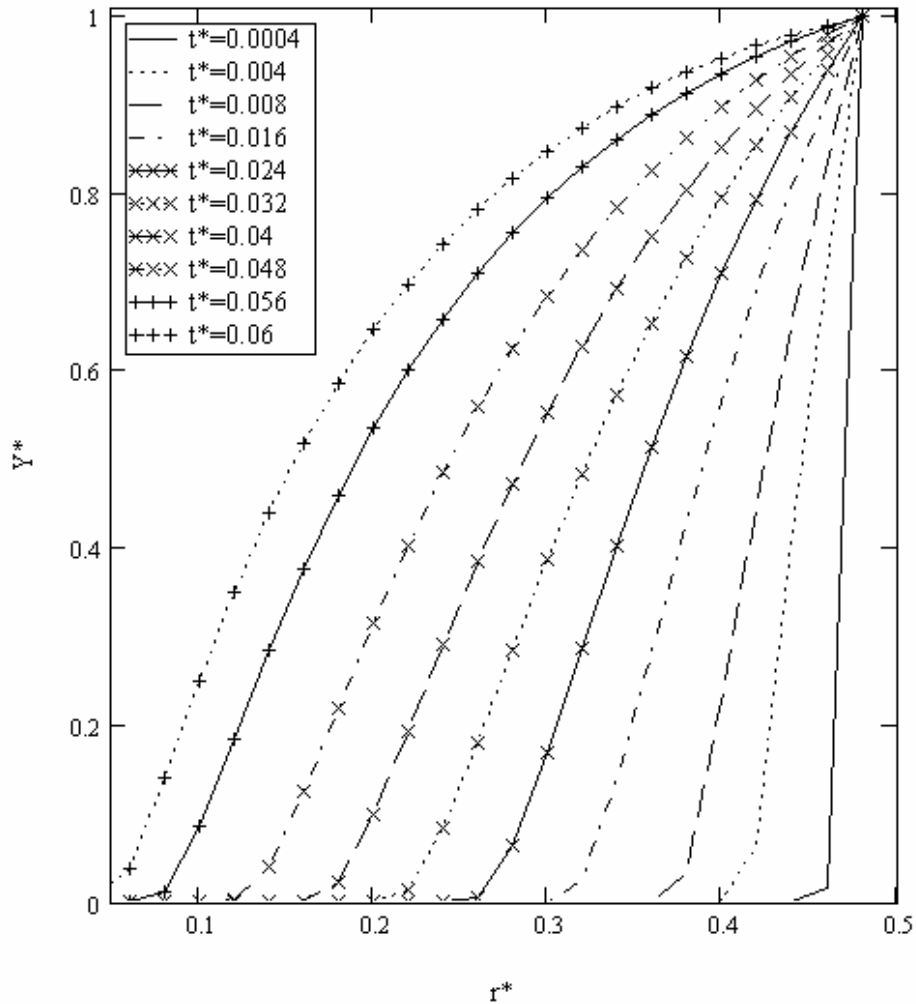
$$D_e = \frac{1}{\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}}} \quad (6.7)$$

Eşit. 6.7'deki D_{AB} ve D_{KA} sırasıyla moleküler ve Knudsen difüzyon katsayılarıdır.

Moleküler difüzyon katsayısı yaygın olarak bilinen Chapmann-Enskog eşitliği ile hesaplandı. Chapmann-Enskog eşitliğinde bulunan sabitler literatürden sağlandı (Reid vd., 1977). Knudsen difüzyon katsayısı ise;

$$D_{KA} = 48.5d_g \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (6.8)$$

eşitliği ile hesaplandı. Burada, d_g katı partikül için gözenek çapı olup çalışılan katılar için deneysel olarak belirlenmiş ve Tablo 6.1’de verilmiştir. Kloroform ve karbon tetraklorürün aktif karbon ve klinoptilolitte difüzyonu için hesaplanan moleküler, knudsen ve etkin difüzyon katsayısı değerleri Tablo 6.5’teki gibidir.



Şekil 6.99. Kloroformun aktif karbonda adsorpsiyonu için bir seri boyutsuz zamanda yığın gaz fazı kütleli bileşiminin radyal yöndeki değişimi (Sabit yığın gaz fazı konsantrasyonu, 500 ppmv, $k_F^* = 3.727 \times 10^4$, $q = 0.379$, 40 °C)

Tablo 6.5. Çalışılan katılarda kloroform ve karbon tetraklorürün teorik olarak hesaplanan moleküler, knudsen ve etkin difüzyon katsayı değerleri (m²/s, 40 °C)

	Aktif karbon			Klinoptilolit		
	$D_{AB} \times 10^6$	$D_{KA} \times 10^7$	$D_e \times 10^7$	$D_{AB} \times 10^6$	$D_{KA} \times 10^6$	$D_e \times 10^6$
Kloroform	9.537	1.566	1.541	9.537	2.515	1.990
Karbon tetraklorür	8.377	1.380	1.357	8.377	2.090	1.672

Şekil 6.99’da görüldüğü üzere ilk boyutsuz zamanlarda boyutsuz kütleli bileşim değerleri keskin bir şekilde azalıp sıfıra düşmektedir. Zaman ilerledikçe başlangıç zamanlarında gözlenen keskin azalma yerini daha kavisli eğriler şeklinde seyreden bir azalmaya bırakmaktadır. Gerek başlangıç zamanındaki keskin azalma ve gerekse ilerleyen zamanlardaki kavisli azalma, adsorplanan bileşenin küresel katı partikülünde tutulmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca zaman ilerledikçe katının radyal yönde merkezine doğru adsorplanan madde miktarının arttığı Şekil 6.99’da gözlenen diğer önemli noktalardan biridir. 0.06 boyutsuz zaman değerinde görüldüğü gibi çok ileri zaman değerlerinde katı merkezinde boyutsuz kütleli bileşim değeri artık “0” dan büyüktür. Tüm boyutsuz zaman değerlerinde başlangıçta yapılan kabul gereği küresel katı partikülün yüzeyindeki ($r^* = 0.5$) kütleli bileşim değeri ($Y_S^* = Y_B^*$) “1” dir.

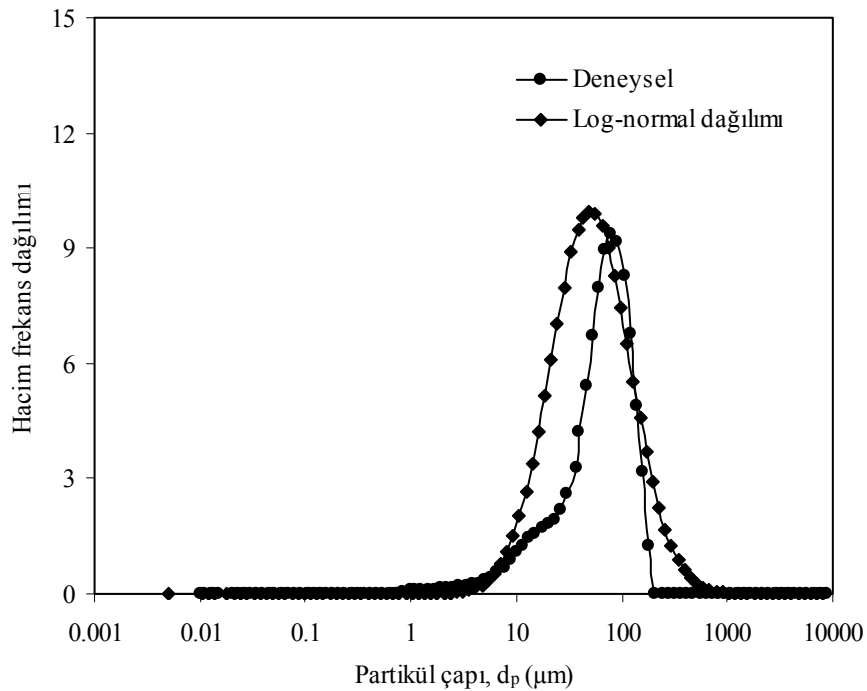
Katı besleme hızının minimum olmadığı ve böylece küresel katı partikül yüzeyindeki kütleli bileşim değerinin zamanla sürekli olarak değiştiği durum için ise, denklem çözümünde yine Eşit. 4.16 kullanıldı. Fakat bu durumda partikül hareketinden kaynaklanan yığın gaz fazı konsantrasyonu değişimi olan Eşit 4.29’un da eş-zamanlı olarak çözülmesi gerekir. Eşit. 4.29’un çözümünden elde edilen Y_B^* değeri Eşit. 4.16’nın daha önce sabit kabul edilen, fakat bu durumda ilerleyen zamanla birlikte değişen sınır şartını oluşturur. Değişken sınır şartına sahip kısmi diferansiyel denklemlerin çözümlerinde de yüksek Bi sayısından dolayı ($Y_S^* = Y_B^*$) kabulü yapılmıştır.

Eşit. 4.29’da x^* ’ın yerine t^* cinsinden değeri, m^* yerine Eşit. 4.26 ve Eşit. 4.23 kullanılarak Y^* cinsinden değeri ve $\phi^* f_v^* dd_p^*$ yerine de Eşit. 6.9’de verilen değeri yazılarak düzenlenirse Eşit. 6.10 elde edilir.

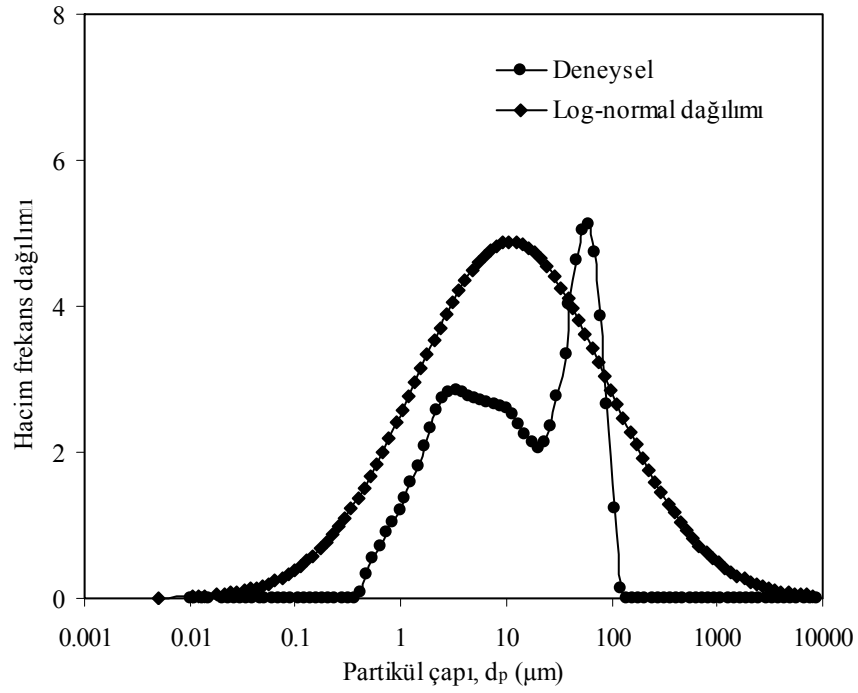
$$\phi^* f_v^* dd_p^* = \frac{\dot{M}}{\rho_p A u_p} f_{v_0}^* dd_p^* \quad (6.9)$$

$$\frac{dY_B^*}{dt^*} = -\frac{6}{\pi} \frac{\varepsilon k_F^*}{(2r)^3} \phi_r \frac{\dot{M}}{\rho_p A u_p} \int_0^\infty (Y^*)^{q-1} \frac{dY^*}{dt^*} \frac{f_{V_0}^*}{(d_p^*)^3} dd_p^* \quad (6.10)$$

Eşit. 6.10'a bakılırsa hareketsiz haldeki partiküllerin hacim fraksiyonu dağılım fonksiyonu olan $f_{V_0}^*$ Eşit 4.31'deki ifadeyle ortaya konabilir. Çalışılan katılar için deneysel veriler yardımıyla oluşturulan ve Bölüm 6.1'de verilen partikül boyut dağılımlarına bakıldığında çan eğrisi şeklinde bir değişim görülmektedir. Bu nedenle $f_{V_0}^*$ 'ın matematiksel ifade olarak ortaya konulmasında partiküllerin log-normal dağılım gösterdiği düşünülür. Eşit. 4.31 ve 4.32'de verilen ifadelerde normalleştirilmiş log-normal dağılım fonksiyonu için partiküllerin geometrik ortalama çap ($\bar{d}_{p,G}$) ve geometrik standart sapma (σ_p) değerlerine ihtiyaç duyulduğu görülmektedir. Çalışılan aktif karbon ve klinoptilolit örnekleri için partikül boyut dağılımı deneysel verilerinden hesaplanarak Tablo 6.1'de verilen $\bar{d}_{p,G}$ ve σ_p değerlerinin kullanılması ile oluşturulan log-normal dağılım eğrileri ve deneysel dağılım eğrilerinin partikül çapıyla değişimi sırasıyla Şekil 6.100 ve 6.101'de gösterilmiştir.



Şekil 6.100. Aktif karbon partiküllerine ait deneysel ve log-normal dağılım eğrileri



Şekil 6.101. Klinoptilolit partiküllerine ait deneysel ve log-normal dağılım eğrileri

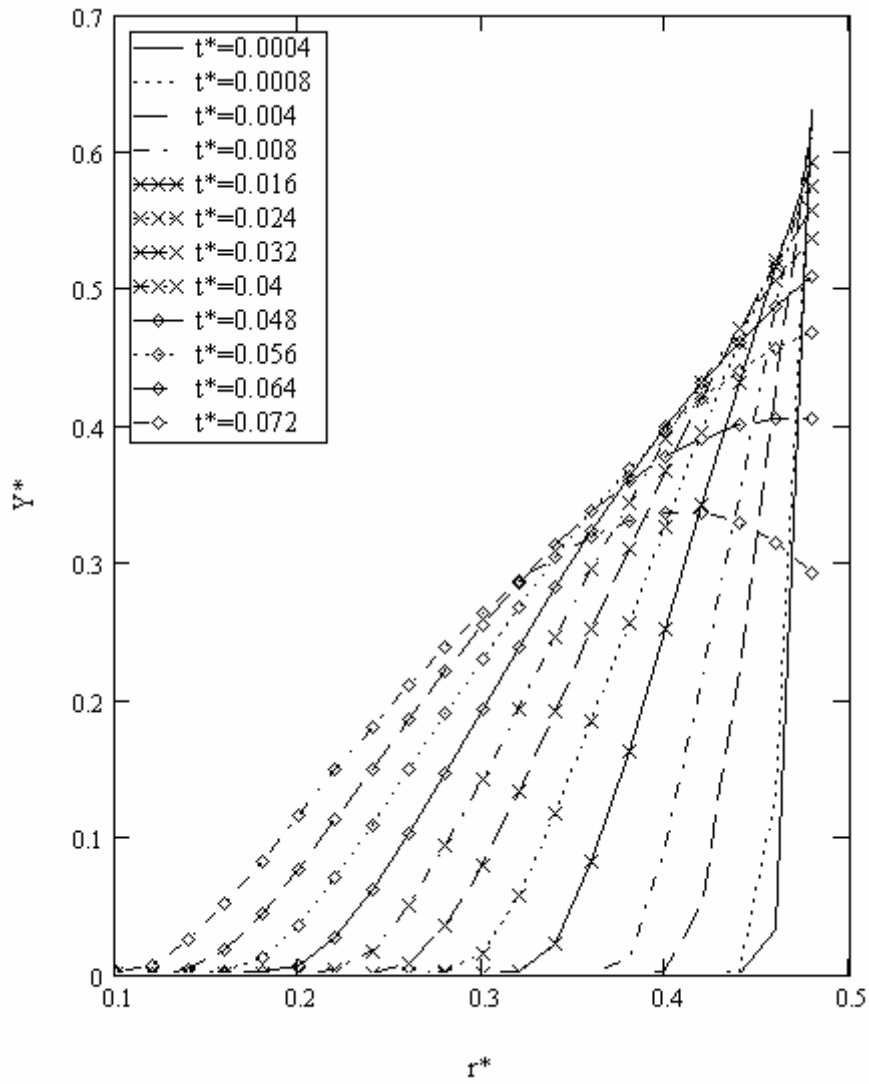
Şekil 6.100’de görüldüğü gibi deneysel partikül hacim frekans dağılımı ile log-normal dağılımı oldukça uyumludur. Böylece çalışmalarda kullanılan aktif karbon partiküllerinin log-normal dağılım gösterdiği söylenebilir. Buna karşılık Şekil 6.101’de klinoptilolit için gösterilen şekilde log-normal dağılımdan sapmanın yüksek olduğu ($\sigma_p = 8.175$) sonucuna varılabilir. Bu sonuç klinoptilolit partikül boyut dağılımı olarak log-normal dağılıma uymadığını göstermektedir.

Böylece, deneysel çalışmalarda kullanılan katı örneklerinin hareketsiz halde oldukları durumdaki partikül boyut dağılımı fonksiyonu ($f_{V_0}^*(d_p^*)$) log-normal dağılım fonksiyonu olacak şekilde elde edildi. $f_{V_0}^*(d_p^*)$ belirlendikten sonra matematiksel ifadesi Eşit 4.30’da verilen partiküllerin terminal hıza ulaştığı durumdaki partikül hacim fraksiyonu ϕ_T hesaplandı. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbon ve klinoptilolit için hesaplanan ϕ_T değerleri Tablo 6.6’da verilmiştir. $f_{V_0}^*(d_p^*)$ ve ϕ_T belirlendikten sonra Eşit. 6.10 daha önce gerçekleştirilen sabit sınır şartına sahip kısmi diferansiyel denklem çözümüne benzer olarak çözüldü. Aktif karbonda kloroformun kuru sorbent enjeksiyon tekniği ile adsorpsiyonu için Eşit. 6.10’un çözümünden elde edilen ($r^* - Y^*$) grafiği Şekil 6.102’de gösterilmiştir. Şekil 6.102’de gösterilen grafiğin

oluşturulmasında kullanılan Mathcad programı ve bu programda kullanılan sabitler ve deneysel şartlar EK-4'te verilmiştir.

Tablo 6.6. Farklı katı besleme hızlarında aktif karbon ve klinoptilolit için hesaplanan ϕ_T değerleri

	ϕ_T	
	Aktif karbon $\times 10^5$	Klinoptilolit $\times 10^5$
0.0025 g/s	3.248	2.171
0.006 g/s	7.794	5.210
0.009 g/s	11.69	7.815

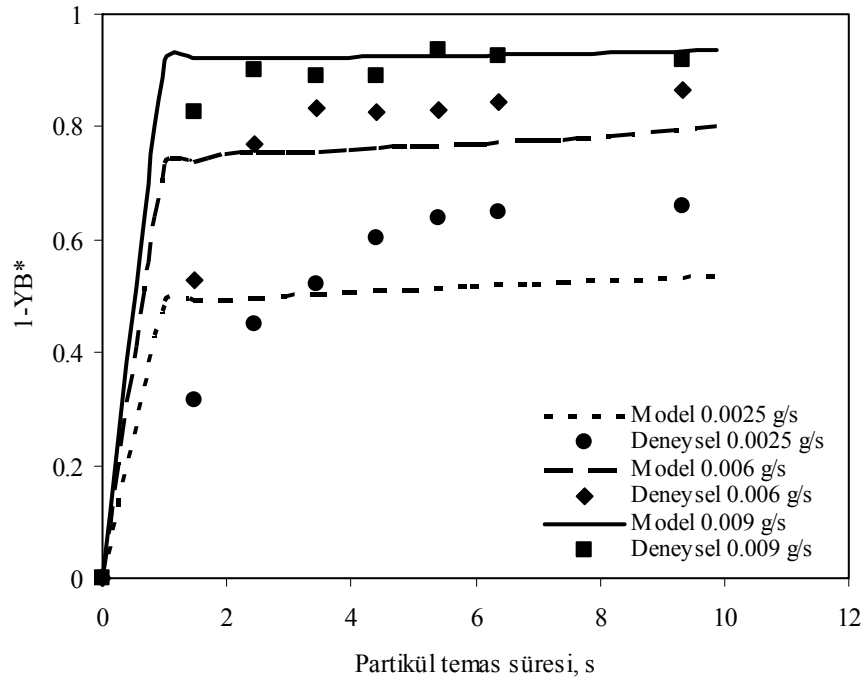


Şekil 6.102. Kloroformun aktif karbonda adsorpsiyonu için bir seri boyutsuz zamanda yığın gaz fazı kütlelesel bileşiminin radyal yöndeki değişimi (Kolon boyunca değişken gaz fazı konsantrasyonu, $k_F^* = 3.727 \times 10^4$, $q = 0.379$, gaz akış hızı, $u = 0.136$ m/s, $KBH = 0.0025$ g/s, $\phi_T = 3.248 \times 10^{-5}$)

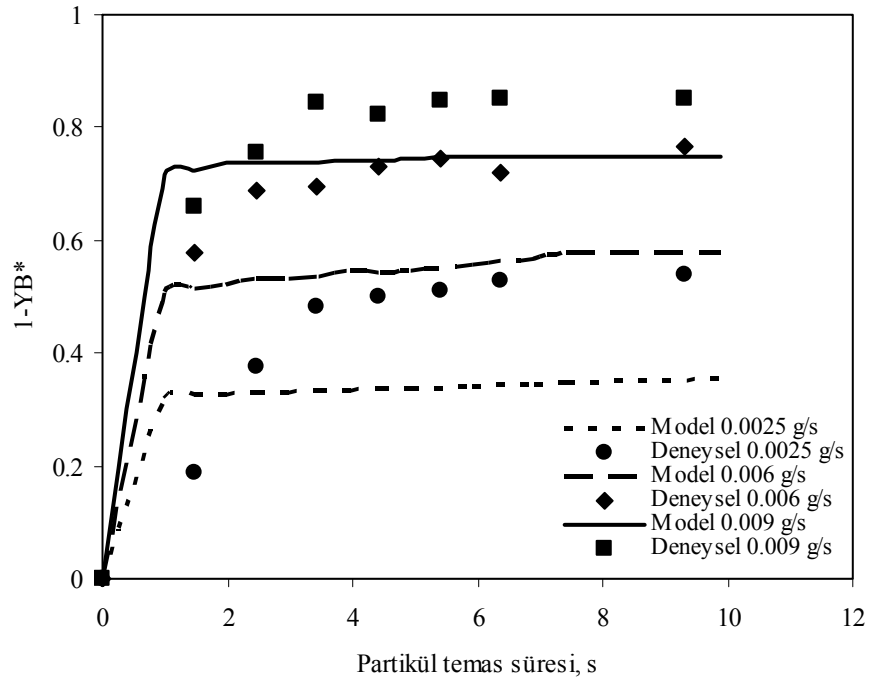
Şekil 6.102’de görüldüğü gibi elde edilen sonuçların aynı boyutsuz zamanda r^* ile Y^* ’ın değişimi daha önce kolon boyunca adsorplanan bileşenin gaz fazındaki konsantrasyonunun değişmediği Şekil 6.99’daki sonuçlarla benzerdir. Fakat zaman ilerledikçe küresel katı partikül yüzeyindeki ($r^* = 0.5$) konsantrasyon değerinin (Y_s^*) azalması bu iki durum arasındaki beklenen farkı ortaya koymaktadır. Çözümde yapılan kabul gereği küresel katı partikülün yüzeyindeki konsantrasyon yığın gaz fazının konsantrasyonu olarak alınabilir ($Y_s^* = Y_B^*$). Yapılan bu kabul gereği boyutsuz gaz fazı konsantrasyonunun zamanla değişimi elde edildi (Şekil 6.102). Boyutsuz zaman değerleri Eşit. 4.14 ile gerçek zaman değerlerine dönüştürüldü. $Y_B^* = Y_B / Y_{B0}$ olduğundan katı tarafından adsorplanan uçucu organik bileşik kütleli bileşimi $1 - Y_B^*$ olacak şekilde hesaplandı. Bu şekilde kuru sorbent enjeksiyon tekniği için Bölüm 4’te türetilen kısmi diferansiyel denklemlerin teorik çözümlerinden zamanla katı tarafından adsorplanan gaz fazı konsantrasyonunun ($1 - Y_B^*$) değişimi elde edildi. Sayısal çözümden elde edilen teorik sonuçlarla deneysel olarak elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı.

Yukarıda özetlendiği üzere, deneysel çalışmalarda kullanılan aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için gerçekleştirilen kuru sorbent enjeksiyon tekniği deneylerinden elde edilen bazı sonuçlarla teorik model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırıldığı grafikler Şekil 6.103-6.107’de gösterilmiştir. Şekil 6.103 ila 6.105 arasındaki grafiklerde aktif karbonda kloroformun $1 - Y_B^* = 1 - (Y_B / Y_{B0})$ değerlerinin 3 L/dak. gaz akış hızı, 40 °C sıcaklık, başlangıç gaz konsantrasyonu ve farklı katı besleme hızlarında partikül kalış süresi ile değişimi görülmektedir. Bu şekillerden deneysel ve model eşitlikleri çözümü sonuçlarının genel olarak uyumlu olduğu söylenebilir. Bununla birlikte en uyumlu sonuçlar Şekil 6.103’te gösterilen 3 L/dak. gaz akış hızı ve 500 ppmv başlangıç gaz konsantrasyonu değerinde çalışılan şartlarda elde edilmiştir. En düşük katı besleme hızı değeri olan 0.0025 g/s’de model eşitliklerinin çözümünden elde edilen $1 - Y_B^*$ değerlerinin deneysel verilerden elde edilen $1 - Y_B^*$ değerlerinden az da olsa bir sapma göstermiştir. Fakat çalışılan diğer katı besleme hızı değerlerinde deneysel ve model eşitlikleri çözümü sonuçlarının oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir.

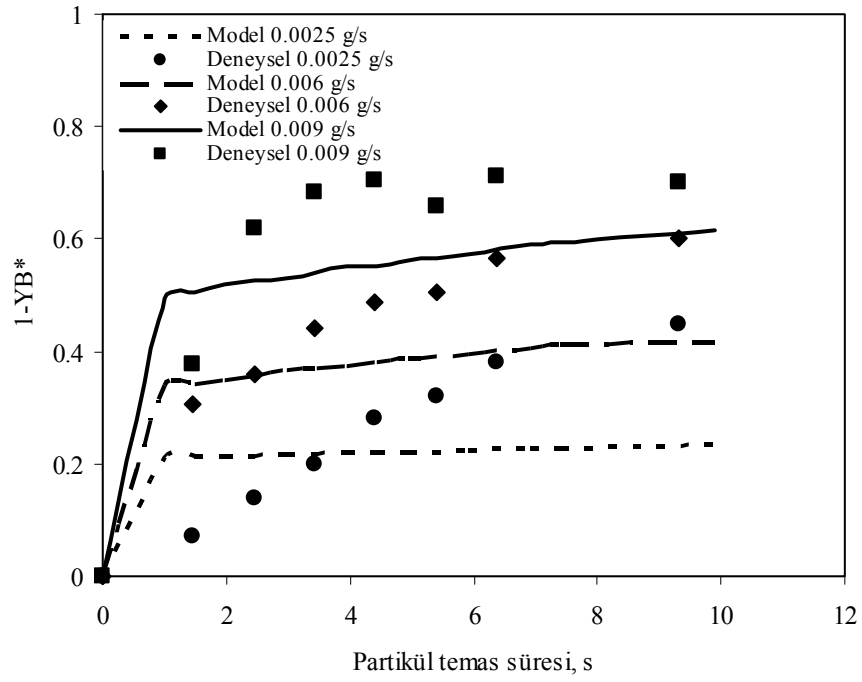
Şekil 6.104 ve 6.105’te gösterilen grafikler Şekil 6.103’teki şartlarla başlangıç konsantrasyonlarının değişik olması yönüyle farklıdır. Başlangıç konsantrasyonunun 1000 ppmv olduğu şartları gösteren Şekil 6.104’te deneysel ve model eşitlikleri çözümünden elde edilen sonuçlar uyumlu olmakla birlikte 500 ppmv konsantrasyon değerindeki sonuçlardan biraz daha fazla sapma göstermiştir. Benzer durum Şekil 6.105’te görülen 2000 ppmv başlangıç konsantrasyon değerinde gerçekleştirilen çalışmada da gözlenmektedir.



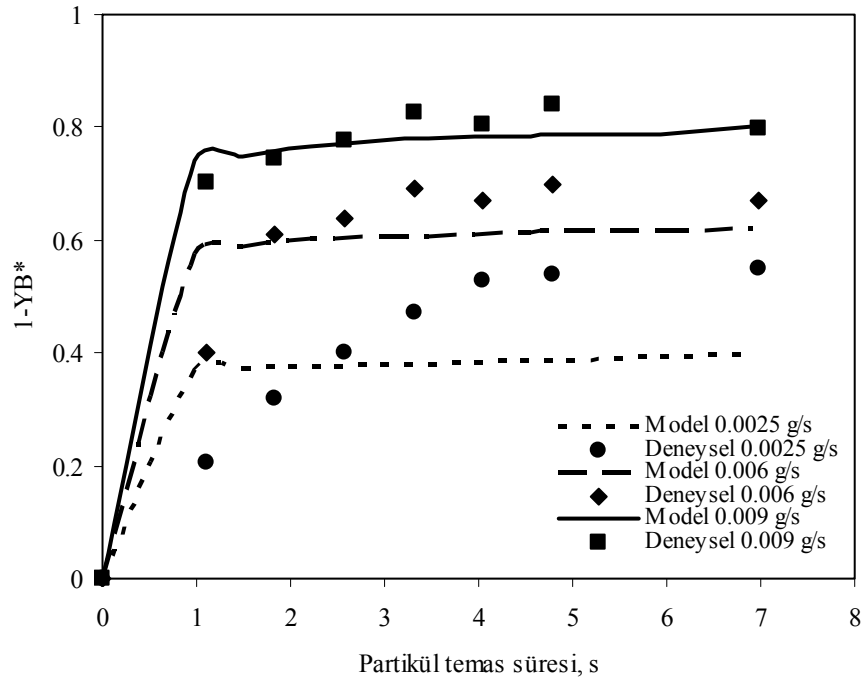
Şekil 6.103. Aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneysel ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($F=3$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



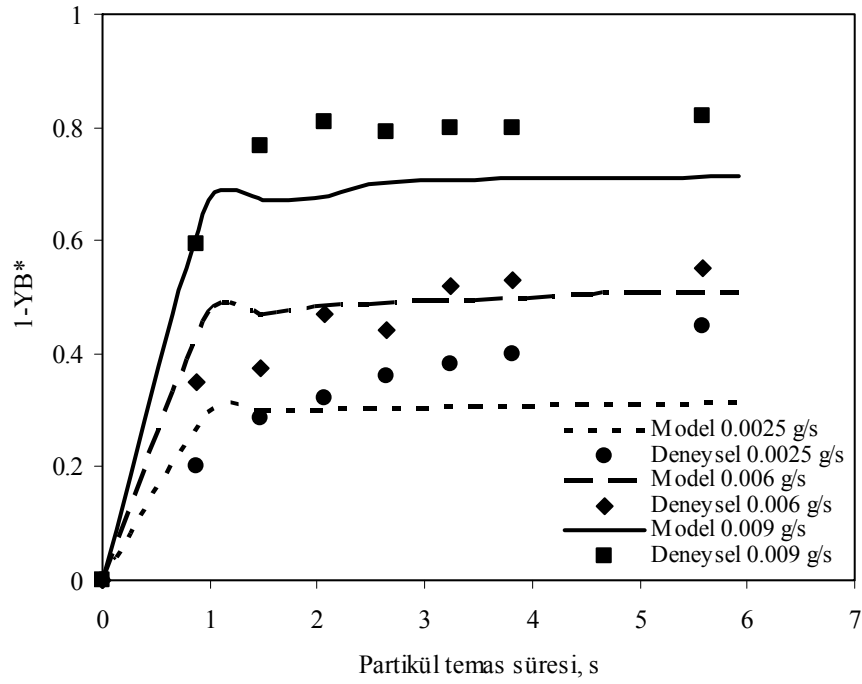
Şekil 6.104. Aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneysel ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



Şekil 6.105. Aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneysel ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)



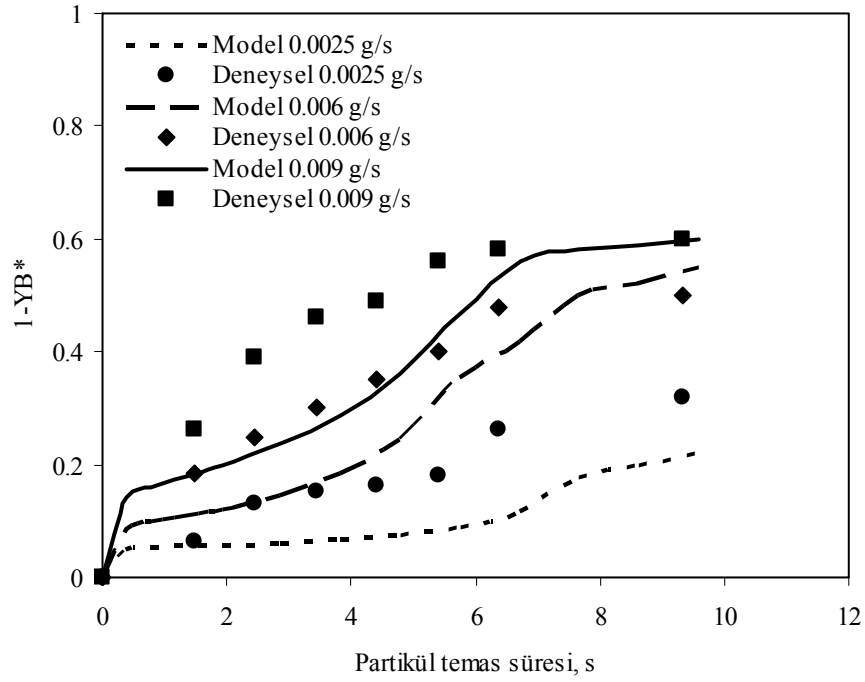
Şekil 6.106. Aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneysel ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($F=4$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



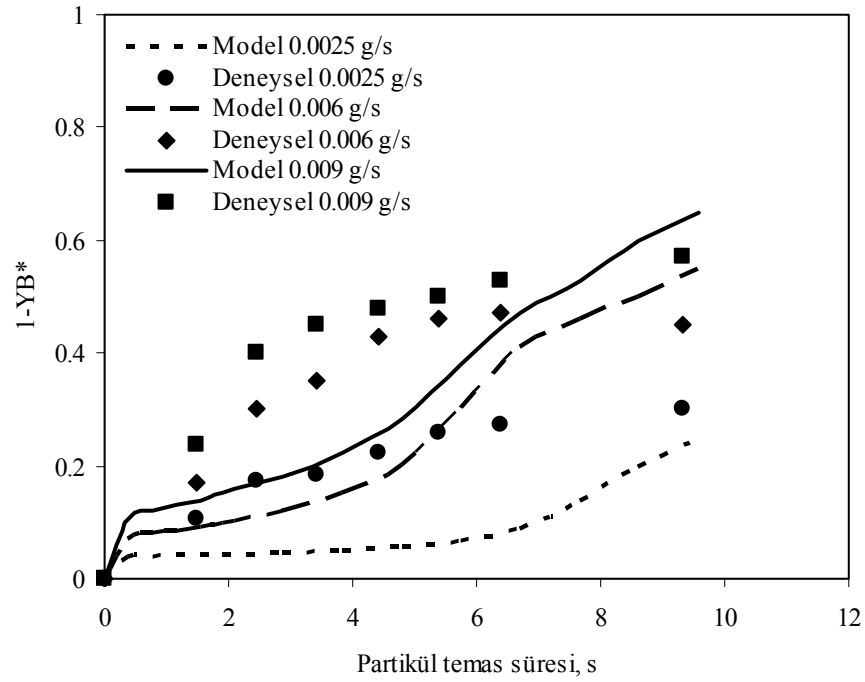
Şekil 6.107. Aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneysel ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($F=5$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)

Şekil 6.106 ve 6.107’de görüldüğü gibi 500 ppmv başlangıç konsantrasyon değerinde gaz akış hızı 4 ve 5 L/dak. şartlarında deneysel ve teorik çözümden elde edilen sonuçlar da genelde uyumludur. Çalışılan her üç katı besleme hızında da deneysel ve teorik çözümden elde edilen sonuçlar arasında gaz akış hızının artmasıyla azda olsa bir sapma görülmüştür. Bahsedilen bu sapmaların kabul edilebilir aralıkta olduğu literatürde yapılan benzer çalışmalara göre söylenebilir (Allen vd., 2000; Allenvd. 2001b).

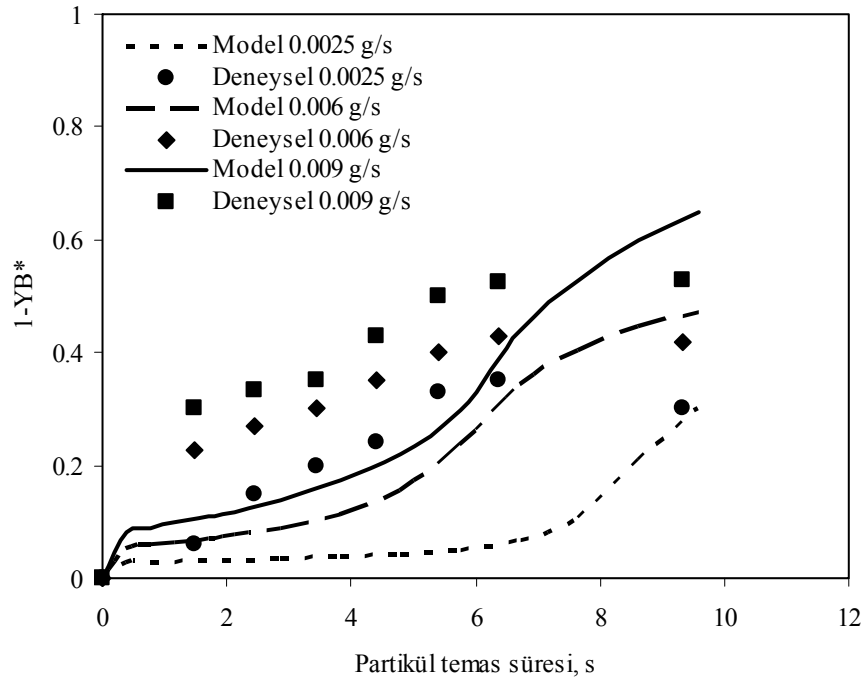
Aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için gerçekleştirilen kuru sorbent enjeksiyon tekniği için değişik konsantrasyonlardaki deneysel ve teorik model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırıldığı grafikler Şekil 6.108-6.110’da gösterilmiştir. Deneysel olarak belirlendiği gibi karbon tetraklorürün aktif karbonda adsorpsiyonu kloroforma göre daha düşüktür. Şekil 6.108-6.110’da teorik model eşitlikleri çözümlerinden, deneysel sonuçları destekleyen ve uyum içinde olan sonuçların elde edildiği görülmektedir. Bununla birlikte özellikle 2000 ppmv’da olduğu gibi yüksek konsantrasyon değerlerinde model eşitlikleri çözümü ile deneysel sonuçlar arasındaki uyum azda olsa azalmaktadır. Karbon tetraklorür için model eşitlikleri çözümünden elde edilen partikül temas süresi- $1-Y_B^*$ eğrilerinin seyir olarak kloroformdakinden farklı olması Freundlich parametrelerinin (k_F^* ve q) ve etkin difüzyon katsayısı değerinin (D_e) farklı olmasından ileri gelmektedir. Bu değerler özellikle boyutsuz zaman değerlerinin gerçek zaman değerlerine dönüştürülmesinde önemlidir.



Şekil 6.108. Aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneyisel ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($F=3$ L/dak., $C_0=500$ ppmv)



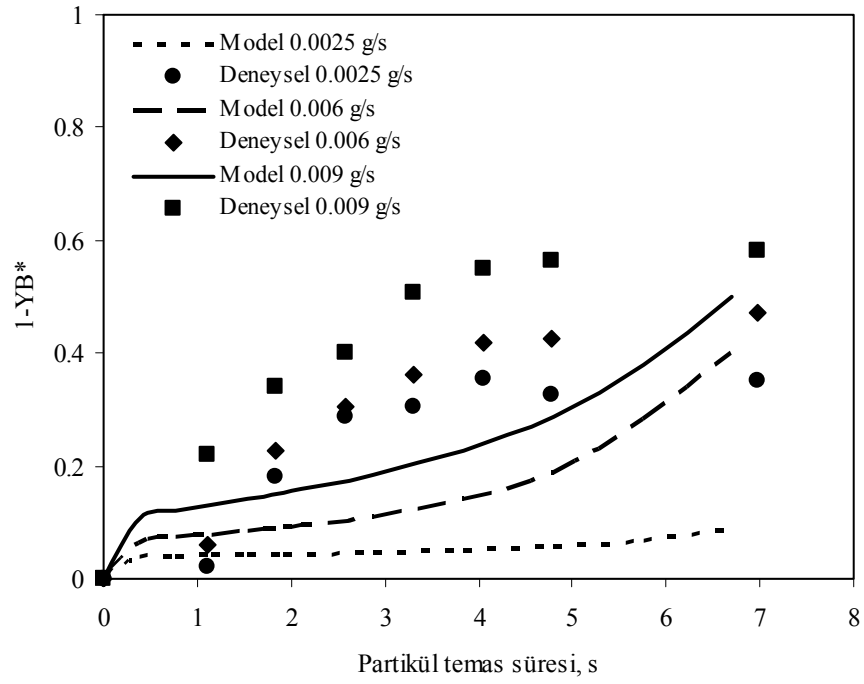
Şekil 6.109. Aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneyisel ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($F=3$ L/dak., $C_0=1000$ ppmv)



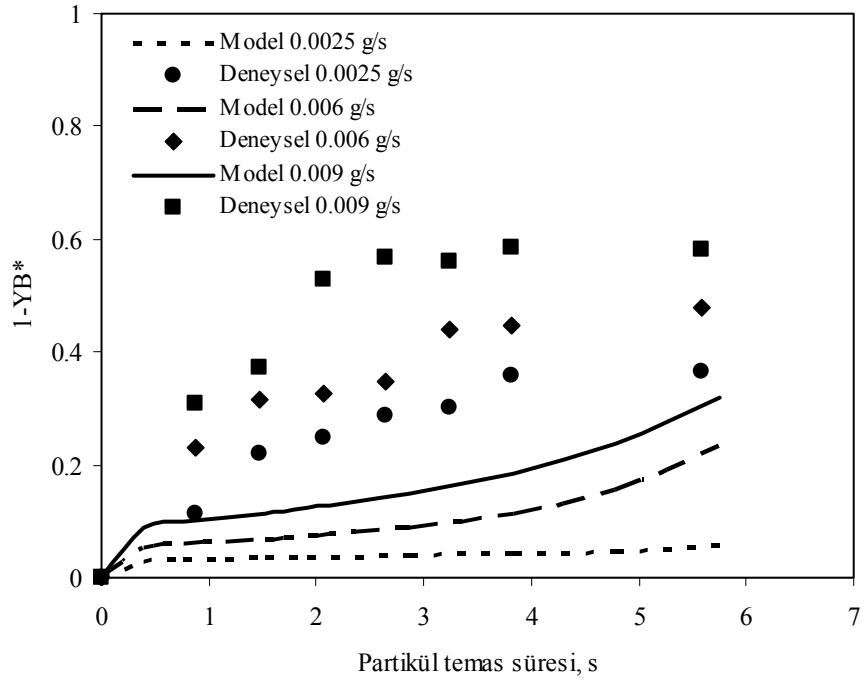
Şekil 6.110. Aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneysel ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ($F=3$ L/dak., $C_0=2000$ ppmv)

Karbon tetraklorürün aktif karbonda adsorpsiyonu için 500 ppmv gaz konsantrasyonunda, gaz akış hızının değiştirilmesi ile (4 ve 5 L/dak.) deneysel ve teorik model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırıldığı grafikler ise Şekil 6.111 ve 6.112’de gösterilmiştir. Şekil 6.111 ve 6.112’de deneysel ve teorik eşitliklerin çözüm sonuçları kloroformdakine göre daha fazla sapma olduğu görülmektedir. Bu durumun daha önce de bahsedildiği gibi teorik eşitliklerde kullanılan sabit değerlerden (özellikle Freundlich üssü, q) kaynaklandığı söylenebilir. Bununla birlikte bazı durumlarda görülen bu sapmalar model eşitliklerinin çözümünde yapılan $u_p = u$ ve $Y_s^* = Y_B^*$ kabullerinden de kaynaklanabilir.

Bu çalışma kapsamında, klinoptilolitte kloroform ve karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için kuru sorbent enjeksiyon tekniği kullanılarak gerçekleştirilen teorik model çözümlerinden elde edilen sonuçlarla deneysel sonuçların uyumlu olmadığı görülmüştür. Bu durumun başlıca sebebi klinoptilolit için partikül boyut dağılımı deneysel verilerinden elde edilen ve model eşitlikleri çözümünde kullanılan geometrik standart sapma değerinin oldukça yüksek olmasıdır (8.175). Yapılan literatür çalışmasında da belirtildiği gibi (Allen vd., 2001a) kuru sorbent enjeksiyon tekniği teorik model eşitliklerinin çözümünde Freundlich parametreleri ve geometrik standart sapma değerinin önemli olduğu görülmüştür. Klinoptilolit için partikül boyut dağılım fonksiyonunu elde etmede log-normal dağılım fonksiyonu yerine farklı dağılım fonksiyonlarının denenmesi önerilmektedir.



Şekil 6.111. Aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneySEL ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması (F=4 L/dak., $C_0=500$ ppmv)



Şekil 6.112. Aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için farklı katı besleme hızlarında deneySEL ve model eşitliklerinin çözümünden elde edilen sonuçların karşılaştırılması (F=5 L/dak., $C_0=500$ ppmv)

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, aktif karbon ve klinoptilolitte uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonu sabit yatak ve kuru sorbent enjeksiyon tekniği kullanılarak incelenmiştir. Sabit yatak deneyleri 40 °C sıcaklık ve 1 atm basınçta yürütülmüştür. Kuru sorbent enjeksiyon sistemi deneyleri kolon boyunca partikül temas süresi deneyleri ve filtre çıkışında yapılan deneyler olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmiştir. Kolon boyunca partikül temas süresi deneyleri 40 °C ve 1 atm basınçta; filtre çıkışı deneylerinin bir kısmı ise 30, 40 ve 50 °C ve 1 atm basınçta yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında ayrıca çalışmalarda kullanılan katıların fiziksel özellikleri deneysel olarak belirlenmiştir. Son olarak kuru sorbent enjeksiyon sistemi için literatürde geliştirilen model eşitlikleri Mathcad programı ile sayısal olarak çözülmüş ve elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Aktif karbon ve klinoptilolitinin fiziksel özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar;

Çalışmaların gerçekleştirildiği aktif karbon ve klinoptilolit örnekleri için deneysel olarak belirlenen partikül boyut dağılımı bilgisinden aktif karbonun klinoptilolite göre daha homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmüştür. Bu durum partikül boyut dağılımı için deneysel verilerin kullanılmasıyla oluşturulan log-normal dağılım eğrisinde de gözlenmiştir. Buna karşılık klinoptilolit için elde edilen partikül boyut dağılımı homojen olmayıp log-normal dağılıma da uymamaktadır. Klinoptilolit partikülleri için geometrik standart sapma değeri normalden çok yüksek bulunmuştur. Kuru sorbent enjeksiyon sistemi model eşitlikleri çözümünü de etkileyen bu durum deneysel verilerle model eşitlikleri çözümü sonuçlarının uyumsuz olmasına neden olmuştur. Klinoptilolit için log-normal dağılımına uygun olacak daha homojen partikül boyut dağılımı ile çalışılması önerilmektedir. Çalışılan her iki katı örneği için de tipik gözenek boyut dağılımı grafikleri elde edilmiştir. Beklenildiği gibi, aktif karbonun yüzey alanının klinoptilolite göre daha büyük olduğu görülmüştür. Bu durum aktif karbonun mikro gözenek yapısını daha fazla bulundurmasından kaynaklanmaktadır.

Sabit yatakta gerçekleştirilen çalışmalar;

Aktif karbon ve klinoptilolitte çalışılan uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonunun sabit yatak kullanılarak incelenmesi sonucu zamanla yatak çıkışındaki adsorplanan bileşen konsantrasyonunu gösteren sıçrama eğrileri oluşturulmuştur. Bu sıçrama eğrileri kullanılarak deneysel ve literatürde sıklıkla kullanılan Freundlich ve Langmuir izotermi ile denge bilgileri

elde edilmiştir. Elde edilen denge bilgilerinden her iki katı ve uçucu organik bileşik için de çok az bir farklılıkla Langmuir izoterminin deneysel verilerle daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. İzoterm sabitlerinden çalışılan uçucu organik bileşiklerin her ikisinin de aktif karbondaki klinoptilolite göre daha iyi adsorplandığı görülmüştür. Ayrıca, hem aktif karbondaki hem de klinoptilolitte kloroform adsorpsiyonunun karbon tetraklorüre göre daha iyi olduğu gözlenen bir diğer sonuçtur.

Kuru sorbent enjeksiyon sisteminde partikül temas süresi için yapılan çalışmalar;

Kuru sorbent enjeksiyon sistemi çalışma şartlarını etkileyen en önemli parametrelerin başında gelen partikül akış şeklidir. Kuru sorbent enjeksiyon sistemi kolonunda partiküllerin sürüklenmeli akış ile hareket etmesi gerekir. Bu nedenle partikül akış hızı terminal ya da daha yüksek bir hızda olmalıdır. Aktif karbon, klinoptilolit ve akışkanın (azot gazı) fiziksel özellikleri kullanılarak her iki katı için de terminal hız değeri literatürde mevcut eşitliklerle teorik olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan terminal hız değerleri aktif karbon ve klinoptilolit için sırasıyla 0.137 ve 0.045 m/s'dir. Aktif karbon için çalışılan gaz akış hızı terminal ve üstü hızlar iken, klinoptilolit için tüm hız değerleri terminal hızın üstündedir.

Partikül temas süresi deneyleri sonucunda, hem aktif karbon hem de klinoptilolitte kloroform ve karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için, çalışılan diğer tüm parametrelerin (gaz akış hızı, başlangıç gaz konsantrasyonu ve katı besleme hızı) sabit olduğu durumda partikül temas süresi artışıyla adsorplanma yüzde değerlerinin arttığı görülmüştür.

Yine diğer tüm parametrelerin sabit tutulduğu durumda, adsorpsiyonla uzaklaştırma yüzde değerlerinin katı besleme hızı artışıyla arttığı gözlenmiştir. Gaz akış hızı, katı besleme hızı ve partikül temas süresinin aynı olduğu durumda başlangıç gaz konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanma yüzdesinin genel olarak azaldığı sonucu elde edilmiştir. Böylece aynı miktar katının adsorplama yüzdesinin adsorplama kapasitesi ile sınırlı olduğu söylenebilir.

Gaz akış hızının artmasıyla adsorplanma yüzdesinin azaldığı elde edilen diğer sonuçlardan biridir. Bu durumun sebebi, gaz akış hızının artmasıyla partiküller için kolonun aynı eksenel bölgesinde meydana gelen partikül temas süresinin azalmasıdır. Kolonun çıkış noktasına yaklaşıldığında tüm gaz akış hızlarındaki adsorpsiyon yüzdelere birbirine yaklaşmakta olduğu gözlenmiştir. Yukarıda çalışmalarda incelenen parametreler için elde edilen tüm sonuçların literatürde yapılan benzer çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür.

Partikül temas süresi deneylerinden, yukarıda anlatılan tüm şartlarda aktif karbondaki kloroformun karbon tetraklorürden daha iyi adsorplandığı sonucu elde edilmiştir. Bunun yanında çalışılan her iki uçucu organik bileşik için de aktif karbondaki meydana gelen

adsorplanma yüzde değerlerinin klinoptilolitteki değerlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Kloroformun aksentrik faktörünün karbon tetraklorürden büyük olması, beklenen bu durumu ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, aktif karbonun çalışılan uçucu organik bileşikleri klinoptilolite göre daha iyi adsorplaması organofilik yüzey özelliğine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Sabit yatak deneylerinde de benzer durumların gözlenmesi birbiri ile uyumlu deney sonuçlarının elde edildiğinin göstergesidir.

Kuru sorbent enjeksiyon sisteminde filtre çıkışı için yapılan çalışmalar;

Kuru sorbent enjeksiyon sistemi filtre çıkışında gerçekleştirilen deneysel şartlar partikül kalış süresi deneyleri ile aynıdır. Bununla beraber belirlenen bir kısım deneyler 30 ve 50 °C’de de yapılmıştır. Çalışılan her iki katı örneğinde kloroform ve karbon tetraklorürün filtre çıkışındaki gaz konsantrasyonu sabit tutulan diğer tüm parametreler için zamanla azalmıştır. Genel olarak tüm çalışma şartlarında başlangıç zaman değerinde filtre çıkışındaki gaz konsantrasyonu partikül kalış süresindeki konsantrasyon değeriyle aynı ya da daha düşüktür. İlerleyen zamanla birlikte filtrede meydana gelen adsorpsiyonla birlikte gaz konsantrasyonunun azaldığı ve belirli bir süre sonunda sabitlendiği görülmüştür. Filtre çıkışında belirli bir süre sonunda gaz konsantrasyonunun sabitlenmesi, filtrede katının adsorpsiyon prosesi bakımından doygunluğa ulaşıldığını göstermektedir. Gaz akış hızı ve başlangıç gaz konsantrasyonunun aynı olduğu zamanlarda katı besleme hızı artışıyla filtre çıkış gaz konsantrasyonu azalmıştır.

Çalışılan diğer tüm parametrelerin sabit olduğu durumda başlangıç gaz konsantrasyonu artmasıyla filtre çıkışındaki adsorpsiyonla uzaklaştırma yüzdesi düşmüştür. Partikül kalış süresi deneylerinde elde edilen sonuçlarla benzer bu durumun filtre çıkışı deneylerindeki farkı filtrede meydana gelen adsorpsiyon prosesinin bir süre daha devam etmesidir.

Başlangıç gaz konsantrasyonu ve katı besleme hızının aynı olduğu tüm zamanlarda gaz akış hızının artmasıyla filtre çıkışındaki gaz konsantrasyonunun zamanla azaldığı görülmüştür. Partikül temas süresi sonuçlarının tersi bir sonuç olan bu durum, gaz akış hızı artışıyla katı partiküllerin daha kısa bir zamanda filtreye ulaşmasından kaynaklanmaktadır.

Filtre çıkışı deneylerinde elde edilen sonuçlardan çalışılan tüm şartlarda daha önce sabit yatak ve partikül kalış süresi deneylerinde de olduğu gibi kloroform her iki katıda da karbon tetraklorüre nazaran daha iyi adsorplanmıştır. Yine daha önceki sonuçlara paralel olarak aktif karbonun her iki izleyici için de klinoptilolite göre daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

Filtre çıkışındaki çalışmalarda sıcaklığın etkisinin incelendiği kısım için elde edilen sonuçlardan beklenildiği gibi adsorpsiyon sıcaklığın artmasıyla azalmıştır.

Yukarıda özetlenen deneysel sonuçlardan; kuru sorbent enjeksiyon tekniğinin başarılı şekilde uygulanması, adsorbentin toz halinde kullanılması ile sabit yataklarda karşılaşılan dezavantajların elimine edilebileceği anlaşılmaktadır. Bu dezavantajlardan en önemlilerinden biri sabit yataklarda çalışma şartlarını büyük ölçüde etkileyen basınç düşüşüdür. Adsorbentin gaz akımında püskürülmesi suretiyle gerçekleştirilen kuru sorbent enjeksiyon sistemi ile adsorpsiyon, optimum şartlarda yapılacak kolon tasarımı ile saniyeler seviyesi gibi çok kısa sürelerde gerçekleştirilebilir. Bu çalışmada, literatürdeki benzer çalışmalardan farklı olarak kuru sorbent enjeksiyon sistemi filtre çıkışında zamanla adsorplanan bileşenin gaz fazı konsantrasyonu değişimi incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda, partiküllerde filtreye ulaşıncaya kadar meydana gelen adsorpsiyonun filtrede bir süre daha devam ettiği görülmüştür. Böylece, daha sonra yapılacak çalışmalarda değişik filtre tasarımları ile kuru sorbent enjeksiyon sistemi ile adsorpsiyon incelemelerinin sürdürülebileceği gösterilmiştir. Kuru sorbent enjeksiyon sistemi ile adsorpsiyon konusu üzerine inceleme yapacak çalışmacılara kuru sorbent enjeksiyon sistemi filtre bölgesi için teorik model eşitliklerinin geliştirilmesi önerilmektedir.

Deneysel sonuçların Model eşitlikleri çözümüyle karşılaştırılması;

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen son çalışma kuru sorbent enjeksiyon sistemi model eşitliklerinin sayısal olarak çözülmesi ile elde edilen gaz fazı konsantrasyon değişimi ile deneysel sonuçların karşılaştırılmasıdır. Model eşitlikleri sonlu farklar metodunun kullanılması ile sayısal olarak Mathcad'te çözülmüştür. Gerekli sabitler gerek deneysel ve gerekse teorik olarak belirlenip çözümde kullanılmıştır.

Yapılan çalışma sonucunda aktif karbonda kloroformun adsorpsiyonu için model eşitlikleri ile deneysel çalışmaların genel olarak uyum içinde olduğu görülmüştür. Bununla birlikte özellikle düşük katı besleme hızı ve yüksek gaz akış hızlarında makul ölçülerde sapmalar gözlenmiştir.

Aktif karbonda karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için de uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Fakat özellikle yüksek gaz akış hızlarındaki sonuçlarda sapmalar meydana gelmiştir. Bu durumun aktif karbonda karbon tetraklorürün sahip olduğu yüksek q değerinden, ya da daha da önemlisi çözümde yapılan gaz faz konsantrasyon değerinin katı partikül yüzeyindeki konsantrasyon değerine ve partikül akış hızının gaz akış hızına eşit olduğu kabullerinden ileri geldiği düşünülmektedir. Bu nedenle sapmaların meydana geldiği durumlar için eşitliklerin yukarıdaki kabullerin yapılmadığı şartlarda yeniden çözülmesi önerilmektedir.

Klinoptilolitte kloroform ve karbon tetraklorürün adsorpsiyonu için kuru sorbent enjeksiyon tekniği kullanılarak gerçekleştirilen teorik model çözümlerinden sağlıklı sonuçlar

elde edilememiştir. Bu durumun başlıca sebebi klinoptilolit için partikül boyut dağılımı deneysel verilerinden elde edilen ve model eşitlikleri çözümünde kullanılan geometrik standart sapma değerinin oldukça yüksek olmasıdır. Partikül boyut dağılımı fonksiyonu olarak log-normal dağılımı yerine başka dağılım fonksiyonlarının kullanılması önerilmektedir.

Kuru sorbent enjeksiyon sistemi model eşitliklerinin türetilmesinde Freundlich eşitliği yerine literatürde mevcut diğer izoterm eşitliklerinin de kullanılması bundan sonraki çalışmacılara önerilen bir konudur. Farklı bileşenlerin değişik katılarda adsorpsiyonu için izotermelere uyum aynı olmayacağı gerçeği yukarıda önerilen çalışmayı orijinal kılacaktır.

KAYNAKLAR

- Ackley, M.W., Yang, R.T., 1991, Adsorption Characteristics of High-Exchange Clinoptilolites, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 2523-2530.
- Allen, R.W.K., Archer, E.D., MacInnes, J.M., 2001a, Adsorption by particles injected into a gas stream, Chem. Eng. J., 83, 165-174.
- Allen, R.W.K., Archer, E.D., MacInnes, J.M., 2001b, Theoretical account of a dry sorption injection experiment, AIChE, 47 (12), 2684-2695.
- Altav, Y., Sirkecioğlu, A., Şenatalar, A.E., 1994, Bigadiç klinoptiloliti ile H₂S ve SO₂ adsorpsiyonu, I. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-1) Tebliğ Kitabı 1. cilt (84), ODTÜ, Ankara, 84-93.
- Archer, E.D., Allen, R.W.K., MacInnes, J.M., 2000, Measurement of VOC take up by adsorbing particles in a gas stream, Filtration & Separation, 37 (10), 33-39.
- Bish, D.L., Ming, D.W., 2001, *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*, Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 45, 1-65.
- Cabbar, H.C., Bostancı, A., 2001, Moisture effect on the transport of organic vapors in sand, J. Hazardous Materials, B82, 313-322.
- Cabbar, H.C., 1999, Effects of humidity and soil organic matter on the sorption of chlorinated methanes in synthetic humic-clay complexes, J. Hazardous Materials, 68, 217-226.
- Cheng, T., Jiang, Y., Zhang, Y., Liu, S., 2004, Prediction of breakthrough curves for adsorption on activated carbon fibers in a fixed bed, Carbon, 42 (15), 3081-3085.
- Chiang, Y.C., Chiang, P.C., Huang, C.P., 2001, Effects of Pore Structure and Temperature on VOC Adsorption on Activated Carbon, Carbon, 39, 523-534.
- Chibante, V., Fonseca, A., Salcedo, R., 2007, Dry scrubbing of acid gases in recirculating cyclones, J. Hazardous materials, 144, 682-686.

- Collado, F.J., 2003, Comparison of in-furnace dry sorbent injection full-scale tests with laboratory-scale sulfation correlations, *AIChE*, 22 (3), 189-198.
- Coulson, J.M., Richardson, J.F., 1991, *Chemical Engineering, Vol. 2*, Fourth edition, Pergamon, New York, 735-811.
- Cudahy, J.J., Helsel, R.W., 2000, Removal of product of incomplete combustion with carbon, *Waste Management*, 20, 339-345.
- Deng, S., Sourirajan, A., Matsuura, T., 1995, Study of Volatile Hydrocarbon Emission Control by an Aromatic Poly(ether imide) Membrane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 4494-4500.
- Dikmen, S., 1998, Doğal gazın (metan) doğal zeolitlerde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 52 s.
- Do, D.D., 1998, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London, 889 p.
- Dong, F., Lou, H., Kodama, A., Goto, M., Hirose, T., 1999, A new concept in the design of pressure-swing adsorption processes for multicomponent gas mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 233-239.
- Duo, W., Kirkby, N.F., Seville, J.P.K., Clift, R., 1993a, Modelling of dry scrubbing of acid gases in filter cakes, *Proceedings of the 1993 International Incineration Conference*, Knoxville, Tennessee, U.S., May 3-7, 207-212.
- Duo, W., Seville, J.P.K., Kirkby, N.F., Clift, R., 1993b, Prediction of dry scrubbing process performance, *Gas Cleaning at High Temperatures*, Blakie, Glasgow, UK., 244-265.
- Duo, W., Seville, J.P.K., Kirkby, N.F., Clift, R., 1994, Formation of product layers in solid-gas reactions for removal of acid gases, *Chem. Eng. Sci.*, 49 (24), 4429-4442.
- Duo, W., Kirkby, N.F., Seville, J.P.K., Clift, R., 1995, Alteration with reaction progress of the rate limiting step for solid-gas reactions of Ca-compounds with HCl, *Chem. Eng. Sci.*, 50 (13), 2017-2027.

Duo, W., Seville, J.P.K., Kirkby, N.F., Clift, R., 1996, Modelling of halogen removal in entrained flow and in filter cakes, Third International Symposium and Exhibition on Gas Cleaning at High Temperature, Karlsruhe University, GmBH, 439-449.

Everaert, K., Baeyens, J., Degreve, J., 2003, Entrained-phase adsorption of PCDD/F from incinerator flue gases, 37 (6), 1219-1224.

Finlayson, B.A., 1980, *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*, McGraw-Hill, New York, p. 364.

Garcia, T., Amoros, D.C., Mastral, A.M., Solano, A.L., 2004, Role of the activated carbon surface chemistry in the adsorption of phenanthrene, Carbon, 42, 1683-1689.

Ghoshal, A.K., Manjare, S.D., 2002, Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: an analysis, J. Loss Prevention, 15, 413-421.

Giaya, A., Thompson, W., Denkwicz, J., 2000, Liquid and vapor phase adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic molecular sieves, Microporous and Mesoporous Materials, 40, 205-218.

Gironi, F., Capparucci, C., Marrelli, L., 2003, Adsorption of MTBE vapors onto activated carbon, 48, 783-788.

Golesworthy, T.A., 1999, Review of industrial flue gas cleaning (3), Filtration & Separation, 16-19.

Goss, K.U., 1993, Effect of Temperature and Relative Humidity on the Sorption of Organic Vapors on Clay Minerals, Environ. Sci. Technol, 17, 2127-2132.

Gschwend, P.M., Zaflrlou, O.C., Mantoura, F.C., Schwarzenbach, R.P., Gagosian R.B., 1982, Volatile organic compounds at a coastal site. 1. Seasonal Variations, Environ. Sci. Technol, 16, 31-38.

Gupta, V., Verma, N., 2002, Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption, Chem. Eng., Sci., 57, 2679-2696.

Henning K.D., Degel J. 1990, Activated carbon for solvent recovery, bkz. web: <http://www.activated-carbon.com/solrec2.html>.

Hernandez, M.A., Gonzalez, A.I., Rojas, F., Asomoza, M., Sols, S., Portillo, R., 2007, Adsorption of chlorinated compounds (chlorobenzene, chloroform, and carbon tetrachloride) on microporous SiO₂, Ag-doped SiO₂ and natural and dealuminated clinoptilolites, Ind. Eng. Res., 46, 3373-3381.

Hübner, K., Pape, A., Weber, E.A., 1996, Simultaneously removal of gaseous and particulate components from gases by catalytically activated ceramic filters, 3. International Symposium and Exhibition on Gas Cleaning at High Temperature, Karlsruhe University, GmbH, 267-277.

Hwang, K.S., Choi, D.K., Gong, S.Y., Cho, S.Y., 1997, Adsorption and thermal regeneration of methylene chloride vapor on an activated carbon bed, Chem. Eng. Sci., 52 (7), 1111-1123.

Kaiser, S., Weigl, K., Spiess-Knafl, K., Aichernig, C., Friedl, A., 2000, Modeling a dry-scrubbing flue gas cleaning process, Chem. Eng. and Processing, 39, 425-432.

Kalender, M., Akosman, C., 2004 Dynamic analysis of the diffusion and adsorption of water-miscible and water-immiscible organic vapors in soil. Chem. Eng. Technol., 27 (4), 440-446.

Kerbachia, R., Boughedaouib, M., Bounouac, L., Keddama, M., 2006, Ambient air pollution by aromatic hydrocarbons in Algiers, Atmospheric Environment, 40, 3995-4003.

Khan, F.I., Ghoshal, A.K., 2000, Removal of volatile compounds from polluted air, J. Loss Prevention, 13, 527-545.

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 1971, 4 th. Ed., Interscience Publishers, John Wiley, New York, Vol. 1, 251-290; Vol.5, 1-8; Vol. 16, 445-461.

Kunii, D., Levenspiel, O., 1977, *Fluidization Engineering*, John Wiley, New York, 64-100.

Lee, S.W., Park, H.J., Lee, S.H., Lee, M.G., 2008, Comparison of adsorption characteristics according to polarity difference of acetone vapour and toluene vapour on silica-alumina fixed-bed reactor, J. Ind. Eng. Chem., 14, 10-17.

Lin, T.S., Little, J.C., Nazarrof, W.W., 1996, Transport and sorption of organic gases in activated carbon, *J. Environ. Eng.*, 122 (3), 169-175.

Mantoura, R.F.C., Gschwend, P.M., Zaflrlou, O.C., Clarke, K.R., 1982, Volatile organic compounds at a coastal site. 2. Short-Term Variations, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 38-45.

Michael, P.J., Wilder, J.M., 2007, Pilot scale SO₂ control by dry sodium bicarbonate injection and an electrostatic precipitator, *AIChE*, 26 (3), 263-270.

Middleman, S., 1998, *An Introduction to Mass and Heat Transfer*, J. Wiley, New York, p. 669.

Mitchell, A.R., Griffiths, D.F., 1987, *The Finite Difference Method in Partial Differential Equations*, John Wiley&Sons, New York, p. 272.

Mote, P.W., Kaser, G., 2007, The Shrinking Glaciers of Kilimanjaro: Can Global Warming Be Blamed?, *American Scientist*, 95, 4, bknz. web: <http://www.americanscientist.org/issues/feature/2007>

Neathery, J.K., 1996, Model for Flue-gas desulfurization in a circulating dry scrubber, *AIChE*, 42 (1), 259-268.

Ottenger, S.P.P., Oever, A.H.C., 1983, Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter, *Biotechnology and Bioengineering*, 12 (25), 3089-3102.

Ortiz, F.J.G., Ollero, P., 2008, Flue-gas desulfurization in an advanced in-duct desulfurization process: an empirical model from an experimental pilot-plant study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 6625-6637.

Parmar, G.T., Rao, N.N., 2009, Emerging control technologies for volatile organic compounds, *Critical Reviews in Environ. Sci. and Technol.*, 39, 41-78.

Peukert, W., 1996, Combined processes for high temperature gas cleaning, 3. International Symp. and Exhib. on Gas Cleaning at High Temperature, Karlsruhe Univ., GmbH, 249-266.

Pires, J., Carvalho, A., Carvalho, M. B., 2001, Adsorption of volatile organic compounds in γ -zeolites and pillared clays, *Microporous and Mesoporous Materials*, 43, 277-287.

- Ponec, V., Knor, Z., Cerny, S., 1974, *Adsorption on Solids*, Butterworths, London, 680p.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K., 1977, *The properties of gases and liquids*, Third Edition, McGraw-Hill, New York, p. 688.
- Ruddy, E.N., Carroll, L.A., 1993, Select the best VOC control strategy, *Chem. Eng. Prog.*, 89 (7), 28-35.
- Ruhl, M.J., 1993, Recover VOCs via adsorption on activated carbon, *Chem. Eng. Prog.*, 89 (7), 37-41
- Ruthven, D.M., 1984, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley, New York, p. 433.
- Schefflan, L., Jacobs, M. B., 1973, *The Handbook of Solvents*, Robert E. Krieger, New York, 728 s.
- Shemwell, B., Atal, A., Levendis, Y.A., Simons, G.A., 2000, A laboratory investigation on combined in-furnace sorbent injection and hot flue-gas filtration to simultaneously capture SO₂, NO_x, HCl and particulate emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4855-4866.
- Shemwell, B., Atal, A., Levendis, Y.A., Simons, G.A., 2001, Laboratory study on the high temperature capture of HCl gas by dry-injection of calcium-based sorbents, *Chemosphere*, 42, 785-796.
- Smith, J.M., 1981, *Chemical Engineering Kinetics*, Third Edition, McGraw-Hill, Singapore, p. 676.
- Srivastava, N.C., Eames, I.W., 1998, A review of adsorbents and adsorbates in solid-vapour adsorption heat pump systems, *Applied Thermal Eng.*, 18, 707-714.
- Stouffer, M.R., Yoon, H., Burke, F.P., 1989, An investigation of the mechanisms of flue gas desulphurisation by in-duct sorbent injection, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 20-27.

Takeuchi, Y., Hino, M., Yoshimura, Y., Otowa, T., Izuhara, H., Nojima, T., 1999, Removal of single component chlorinated carbon of very high surface area, *Separation Purification Technol.*, 15, 79-90.

Tierney, M.J., Prasertmanukitch, S., Heslop, S., 2006, Removal of toluene vapor with dispersed activated carbon, *J. Environmental Engineering*, 132 (3), 350-357

Tsai, W., 2002, A review of environmental hazards and adsorption recovery of cleaning solvent hydrochlorofluorocarbons (HCFCs), *J. Loss Prevention*, 15, 147-157.

Tsai, W., Chen, H., Hsien, W., 2002, A review of uses, environmental hazards and recovery/recycle technologies of perfluorocarbons (PFCs) emissions from the semiconductor manufacturing processes, *J. Loss Prevention*, 15, 65-75.

Ünaldı, T., 1995, Bigadiç yöresi doğal zeolitinin iyon değiştirilmiş formlarının CO₂ adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Osmangazi Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, 128 s.

Varol, N., 1997, Uçucu Organik Bileşiklerin Nemli Toprakta Dinamik Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 130 s.

Wu, C., Khang, S., Keener, T.C., Lee, S., 2004, A model for dry sodium bicarbonate duct injection flue gas desulphurisation, *Advances in Environmental Research*, 8, 655-666.

Yamamoto, K., Fukushima, M., Kakutani, N., Kuroda, K., 1997, Volatile organic compounds in urban rivers and their estuaries in Osaka, Japan, *Environ. Pollution*, 95, 1, 135-143.

Yaşyerli, N., Doğu, G., Doğu, T., McCoy, B. J., 1999, Pulse-response study for the humidity effect on sorption of ethyl bromide on clays, *AIChE J.*, 45 (2), 291-298.

Yetgin, S., 2006, Investigation of fuel oxygenate adsorption on clinoptilolite rich natural zeolite, Master Thesis, The Graduate School of Engineering and Science of Izmir Institute of Technology, 83 s.

Yun, J.H., Choi, D.K., Moon, H., 2000, Benzene adsorption and hot purge regeneration in activated carbons beds, *Chem. Eng. Sci.*, 55, 5857-5872.

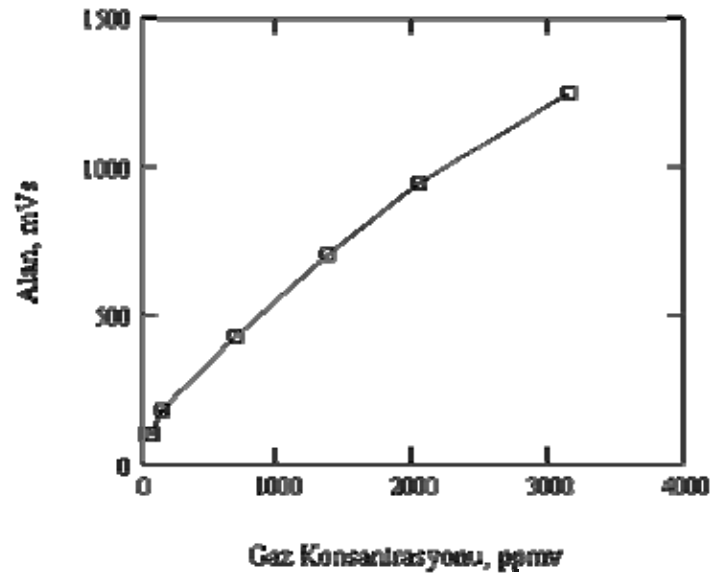
ÖZGEÇMİŞ

22.05.1978 Elazığ doğumlu olan Mehmet KALENDER ilk, orta ve lise öğrenimini Elazığ'da tamamladı. 1996 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimine hak kazandı. Kimya Mühendisliği Bölümünden 2000 yılında mezun olarak lisans derecesini aldı. Aynı tarihte Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalının Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında yüksek lisans öğrenimine hak kazandı. 2001 yılında yapılan açıktan atamalarla Kimya Mühendisliği Bölümünde Arş. Gör. olarak çalışmaya başladı. 2003 yılında yüksek lisans öğrenimini tamamlayarak Kimya Yüksek Mühendisi ünvanını aldı. Aynı tarih, Anabilim Dalı ve Bilim Dalında doktora öğrenimine başladı. Halen Arş. Gör. olarak çalışmakta olan Mehmet KALENDER evli ve bir erkek çocuk babasıdır.

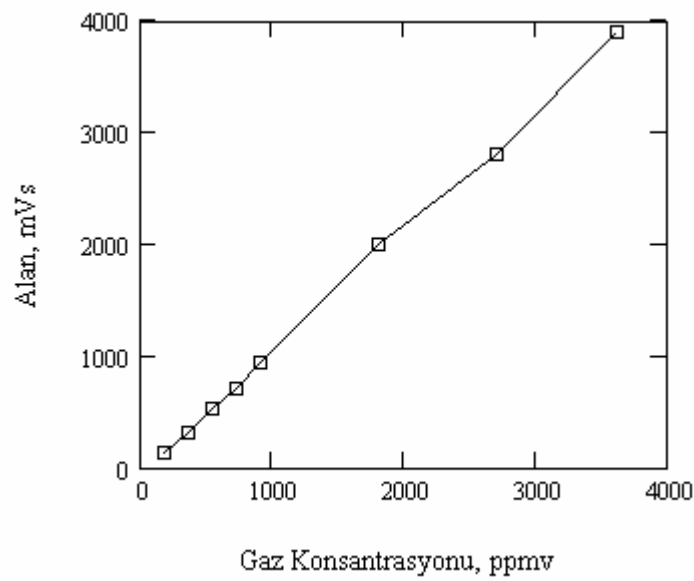
EKLER

EK-1. Çalışma (Kalibrasyon) Eğrileri

Deneysel çalışmalar sırasında gaz akımlarındaki UOB konsantrasyonu belirlenmesinde kullanılan ve Head-Space yöntemiyle oluşturulan çalışma eğrileri Şekil E.1.1 ve E.1.2’de gösterilmiştir.



Şekil E.1.1. Kloroforma ait çalışma eğrisi



Şekil E.1.2. Karbon tetraklorüre ait çalışma eğrisi

EK-2. Sıçrama Eğrilerinden Faydalanan Adsorplanan UOB Miktarının Hesabı için Örnek Mathcad Programı

Sabit yatak deneyleri sonucu elde edilen zaman-kolon çıkışındaki gaz konsantrasyonu değerlerinden faydalanan Eşit. 6.3 ile sabit yatakta adsorplanan madde miktarı (M) aşağıda verilen Mathcad programı ile hesaplandı. Burada gösterilmeyen zamanla çıkış gazı konsantrasyonu (C_{out}) değerleri deneysel olarak elde edilen kromatografik pik alanlarının Ek-1’de verilen çalışma eğrileri ile konsantrasyon değerlerine dönüştürülmesi ile elde edildi. Örnek hesaplama 250 ppmv başlangıç konsantrasyonu ile aktif karbon ile doldurulmuş sabit yatağa gönderilen kloroform içeren gaz akımı için verilmiştir.

$$C_{1,j} := \text{linterp}(ALAN, C_A, C_{1,j})$$

Çalışma eğrisinden (C_A -ALAN) faydalananak interpolasyon ile çıkış gazı konsantrasyonunun belirlenmesi

$$C_{\text{çıkış}} := \frac{C_{1,4.36}}{1 \cdot 10^6}$$

Çıkış gazı konsantrasyonunun ppmv biriminden g/L birimine dönüştürülmesi

$$F := 3$$

Hacimsel akış hızı (L/dak.)

$$t_r := 120$$

Sıçrama eğrisinde çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna eşit olduğu zaman

$$C_{\text{giriş}} := 1.09 \times 10^{-3}$$

Giriş konsantrasyonu

$$CF := C_{\text{çıkış}} \cdot F$$

Çıkış konsantrasyonu ile hacimsel akış hızının çarpımı

$$vs := \text{cspline}(t, C_{\text{çıkış}})$$

$$M(t1) := \text{interp}(vs, t, CF, t1)$$

$$M := F \cdot C_{\text{giriş}} \cdot t_r - \int_0^{t_r} M(t1) dt1$$

} Mathcad ile sayısal integrasyon

$$M = 0.287$$

g cinsinden adsorplanmış UOB miktarı

EK-3. Kolon Boyunca Sabit Yığın Gaz Fazı Konsantrasyonunda Kütlesel Bileşiminin Boyutsuz Zaman ve Radyal Yönde Değişimi için Mathcad Programı

Kloroformun aktif karbonda adsorpsiyonu için katı besleme hızının minimuma gittiği (değişmeyen yığın gaz fazı konsantrasyonu) durumda zamanın belirli bir serisinde kütlesel bileşimin radyal yöndeki değişimi aşağıdaki Mathcad programı ile elde edilmiştir. Başlangıç gaz fazı konsantrasyonu 500 ppmv dir.

Çalışma Basıncı, Sıcaklık Değerleri, Molekül Ağırlıkları ve İdeal gaz sabiti

$$P := 1 \quad T := 40 + 273 \quad M_{\text{Azot}} := 28 \quad M_{\text{CHCl}_3} := 119.5 \quad R := 0.082$$

Partikül Özellikleri

$$\begin{aligned} \varepsilon &:= 0.399 && \dots \text{Partikül gözenekliliği} \\ d_p &:= 50.534 \cdot 10^{-6} && \dots \text{Ortalama (geometrik) partikül çapı, m} \\ K &:= 872.882 \quad q := \frac{1}{2.638} \quad q = 0.379 && \dots \text{Freundlich Parametreleri} \\ D_e &:= 1.541 \cdot 10^{-7} && \dots \text{Etkin difüzyon katsayısı, m}^2/\text{s} \\ \rho_p &:= 1115.5 && \dots \text{Partikül yoğunluğu, kg/m}^3 \end{aligned}$$

Gaz Özellikleri

$$\begin{aligned} \rho &:= \frac{P \cdot M_{\text{Azot}}}{R \cdot T} \quad \rho = 1.091 && \dots \text{Gaz yoğunluğu, kg/m}^3 \\ Y_{B0} &:= 1.998 \cdot 10^{-3} && \dots \text{Kütlesel bileşime göre başlangıç gaz konsantrasyonu, -} \\ K1 &:= \frac{K \cdot q \cdot (\rho \cdot Y_{B0})^{q-1}}{\varepsilon} \quad K1 = 3.727 \times 10^4 && \dots \text{Boyutsuz Freundlich Parametresi } K^* \end{aligned}$$

Boyutsuz zaman ve yarıçap adım değerleri için gerekli bilgiler

$$\begin{aligned} \Delta t &:= 0.0004 && \dots \text{Çözüm için boyutsuz zaman adımı, -} \\ \text{zaman_final} &:= 150 && \dots \text{Boyutsuz son zaman değeri, -} \\ \Delta r &:= 0.02 && \dots \text{Çözüm için boyutsuz yarıçap adımı, -} \\ \text{nokta} &:= 25 && \dots \text{Boyutsuz son yarıçap değeri, -} \end{aligned}$$

$i := 0..(\text{nokta} - 1)$

...İterasyon için i indeks değikeni tanımlanması

Başlangıç Şartı

$Y_{\text{başlangıç}_i} := 0.001$

Sınır Şartları

$\text{Sınır_Şart}_1 := 0 \quad \text{Sınır_Şart}_2 := 1$

$YB_0 := \text{Sınır_Şart}_2$

$r_{\text{nokta}_i} := 0.5 \cdot \frac{i + 0.5}{\text{nokta} + 0.5}$...Eşitlikte bulunan boyutsuz yarıçap için tanımlanan ve iterasyon ile değışen yarıçap değeri

Sonlu Farklar Metodu ile Kısmi Diferansiyel Denklemin Çözümü

Kons(Y) :=
$$\left| \begin{array}{l} Y_0 \leftarrow \text{Sınır_Şart}_1 \\ Y_{\text{nokta}-1} \leftarrow \text{Sınır_Şart}_2 \\ \text{for } i \in 1.. \text{nokta} - 2 \\ \quad \frac{2}{r_{\text{nokta}_i}} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta r} \cdot \left(\frac{Y_{i+1} - Y_{i-1}}{2} \right) + \frac{\Delta t}{\Delta r^2} \cdot (Y_{i+1} - 2 \cdot Y_i + Y_{i-1}) \\ Y_i \leftarrow Y_i + \frac{\quad}{1 + K1 \cdot (Y_i)^{q-1}} \\ Y \end{array} \right.$$

Çözüm(zaman_adımları) :=
$$\left| \begin{array}{l} Y^{(0)} \leftarrow Y_{\text{başlangıç}} \\ \text{for } i \in 1.. \text{floor}(\text{zaman_adımları}) \\ \quad Y^{(i)} \leftarrow \text{Kons}(Y^{(i-1)}) \\ Y \end{array} \right.$$

NOT: Yukarıdaki programda “sonlu farklar metodu ile kısmi diferansiyel denklemin çözümü” ibaresinden sonra yazılan ve iterasyonun gerçekleştiği kısımdaki tüm Y değeri Y^* , t değeri t^* , r değeri r^* , $K1$ ise k_F^* ’ı temsil etmektedir. Mathcad paket programında * çarpma işlemini gerçekleştirdiğinden bu şekilde bir notasyon değışimine gidilmiştir.

EK-4. Kolon Boyunca Değişken Yığın Gaz Fazı Konsantrasyonunda Kütlesel Bileşiminin Boyutsuz Zaman ve Radyal Yönde Değişimi için Mathcad Programı

Katı besleme hızının minimum olmadığı, yani adsorplanan bileşen konsantrasyonunun kolon boyunca değişim gösterdiği durum için bir seri t^* değerinde $r^* - Y^*$ eğrilerinin oluşturulmasında gerekli verilerin elde edilmesi amacıyla yazılan Mathcad programı aşağıda verilmiştir. Program kloroformun aktif karbondaki adsorpsiyonu için; başlangıç gaz fazı konsantrasyonu 500 ppmv (Kütlesel bileşim olarak 1.998×10^{-3}), katı besleme hızı 0.0025×10^{-3} kg/s, gaz akış hızı ise 4 L/dak. (0.136 m/s) deneysel şartlarında yazılmıştır. Diğer deneysel şartlar ve sabitler programda belirtilmiştir.

Çalışma Basıncı, Sıcaklık Değerleri, Molekül Ağırlıkları ve İdeal gaz sabiti

$$P := 1 \quad T := 40 + 273 \quad M_{\text{Azot}} := 28 \quad M_{\text{CHCl}_3} := 119.5 \quad R := 0.082$$

$$S := \frac{\pi}{4} \cdot (2.5 \cdot 10^{-2})^2 \quad S = 4.909 \times 10^{-4} \quad \dots \text{Kolon kesit alanı, m}^2$$

Partikül Özellikleri

$$\varepsilon := 0.399 \quad \dots \text{Partikül gözenekliliği}$$

$$d_p := 50.534 \cdot 10^{-6} \quad \dots \text{Ortalama (geometrik) partikül çapı, m}$$

$$K := 872.882 \quad q := \frac{1}{2.638} \quad q = 0.379 \quad \dots \text{Freundlich Parametreleri}$$

$$D_e := 1.541 \cdot 10^{-7} \quad \dots \text{Etkin difüzyon katsayısı, m}^2/\text{s}$$

$$\rho_p := 1115.5 \quad \dots \text{Partikül yoğunluğu, kg/m}^3$$

$$M := 0.0025 \cdot 10^{-3} \quad \dots \text{Katı besleme hızı, kg/s}$$

$$\sigma := 2.734 \quad \dots \text{Geometrik standart sapma,-}$$

$$\phi_T := 3.248 \times 10^{-5} \quad \dots \text{Normalleştirilmiş partikül boşluk fraksiyonu değeri,-}$$

Gaz Özellikleri

$$\rho := \frac{P \cdot M_{\text{Azot}}}{R \cdot T} \quad \rho = 1.091 \quad \dots \text{Gaz yoğunluğu, kg/m}^3$$

$$u_t := 0.136 \quad \dots \text{Terminal hız, m/s}$$

$$u := 0.136 \quad \dots \text{Gaz akış hızı, m/s}$$

$$Y_{B0} := 1.998 \cdot 10^{-3} \quad \dots \text{Kütle fraksiyonuna göre başlangıç gaz konsantrasyonu, -}$$

$$K1 := \frac{K \cdot q \cdot (\rho \cdot Y_{B0})^{q-1}}{\varepsilon} \quad K1 = 3.727 \times 10^4 \quad \dots \text{Boyutsuz Freundlich Parametresi } K^*$$

Boyutsuz zaman ve yarıçap adım değerleri için gerekli bilgiler

$$\Delta t := 0.00008 \quad \dots \text{Çözüm için boyutsuz zaman adımı, -}$$

$$\text{zaman_final} := 1000 \quad \dots \text{Boyutsuz son zaman değeri, -}$$

$$\Delta t \cdot \text{zaman_final} = 0.08$$

$$\Delta r := 0.02 \quad \dots \text{Çözüm için boyutsuz yarıçap adımı, -}$$

$$\text{nokta} := 25 \quad \dots \text{Boyutsuz son yarıçap değeri, -}$$

$$\Delta r \cdot \text{nokta} = 0.5$$

$$i := 0..(\text{nokta} - 1) \quad \dots \text{İterasyon için i indeks değikeni tanımlanması}$$

Başlangıç Şartı

$$Y_{\text{başlangıç}_i} := 0.001$$

Sınır Şartları

$$\text{Sınır_Şart}_1 := 0 \quad \text{Sınır_Şart}_2 := 1$$

$$Y_{B0} := \text{Sınır_Şart}_2$$

$$r_{\text{nokta}_i} := 0.5 \cdot \frac{i + 0.5}{\text{nokta} + 0.5} \quad \dots \text{Eşitlikte bulunan boyutsuz yarıçap için tanımlanan ve iterasyon ile değişen yarıçap değerleri}$$

Sonlu Farklar Metodu ile Kısmi Diferansiyel Denklemin Çözümü

```

Kons(Y) :=
  Y0 ← Sınır_Şart1
  Ynokta-1 ← Sınır_Şart2
  for i ∈ 1.. nokta - 2
    Yi ← Yi +  $\frac{\frac{2}{r_{nokta,i}} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta r} \cdot \left( \frac{Y_{i+1} - Y_{i-1}}{2} \right) + \frac{\Delta t}{\Delta r^2} \cdot (Y_{i+1} - 2 \cdot Y_i + Y_{i-1})}{\frac{1 + K1 \cdot (Y_i)^{q-1}}{1 + K1}}$ 
    YB1 ← YBi-1 +  $\left[ \frac{6}{\pi} \cdot \frac{\varepsilon \cdot K1 \cdot \phi_T \cdot \frac{M}{\rho_p \cdot S \cdot u}}{(2 \cdot r_{nokta,i+1})^3} \right]_0^{4.134} \cdot (Y_i)^{q-1} \cdot \left( \frac{Y_{i+1} - Y_{i-1}}{2 \cdot \Delta t} \right) \cdot \frac{100}{d_p^3} \cdot e^{-\frac{\left( \frac{\ln(d_p)}{\ln(\sigma)} \right)^2}{2}} \cdot dd_p \cdot \Delta t$ 
    Ynokta-1 ← YB1
  Y

```

```

Çözüm(zaman_adımları) :=
  Y(0) ← Ybaşlangıç
  for i ∈ 1.. floor(zaman_adımları)
    Y(i) ← Kons(Y(i-1))
  Y

```

NOT: Yukarıdaki programda “sonlu farklar metodu ile kısmi diferansiyel denklemin çözümü” ibaresinden sonra yazılan ve iterasyonun gerçekleştiği kısımdaki tüm Y değerleri Y^* , t değerleri t^* , r değerleri r^* , Y_B değerleri Y_B^* ve $K1$ ise k_F^* ’ı temsil etmektedir. Mathcad paket programında $*$ çarpma işlemini gerçekleştirdiğinden bu şekilde bir notasyon değişimine gidilmiştir.