

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SU BUHARI-UÇUCU ORGANİK MADDE
KARIŞIMLARININ GÖZENEKLİ ORTAMLARDA
DİFÜZYON VE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

734692

Mehmet KALENDER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2003

134692
T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SU BUHARI-UÇUCU ORGANİK MADDE
KARIŞIMLARININ GÖZENEKLİ ORTAMLARDA
DİFÜZYON VE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Mehmet KALENDER

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu tez, 21.08.2003 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile başarılı /
~~başarısız~~ olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Cevdet AKOSMAN

Üye: Doç. Dr. Fethi KAMIŞLI

Üye: Yrd. Doç. Dr. Mehmet ERDEM

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/08/2003. tarih ve
32/1 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŐEKKÖR

Çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübelerinden büyük ölçüde yararlandığım Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Cevdet AKOSMAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın yürütölmesi için maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) Birimi' ne teşekkür ederim. Ayrıca manevi olarak büyük destek aldığım aileme ve Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm' ü çalışanlarına şükranlarımı sunarım.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	III
TABLoların LİSTESİ	VIII
SEMBOLLER	XI
ÖZET	XIII
ABSTRACT	XV
1. GİRİŞ	1
2. UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN GÖZENEKLİ ORTAMLARDA TAŞINIMI VE ADSORPSİYONU	5
2.1. Uçucu Organik Bileşikler ve Kaynakları	5
2.2. Uçucu Organik Bileşiklerin Gözenekli Katılarda Buhar Faz Adsorpsiyonu	6
2.2.1. Gözenekli Adsorbentler	7
2.2.2. Uçucu Organik Bileşiklerin Gözenekli Katılarda Taşınımı ve Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar	21
2.2.2.1. Kuru Ortamda Uçucu Organik Bileşiklerin Taşınımı ve Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar	22
2.2.2.2. Nemli Ortamda Uçucu Organik Bileşiklerin Taşınımı ve Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar	24
2.2.2.3. İki Bileşenli Uçucu Organik Bileşik Karışımlarının Taşınımı ve Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar	25
3. KURU VE NEMLİ PELETLERDE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN TAŞINIMININ VE ADSORPSİYONUNUN MODELLENMESİ	27
3.1. Genel Moment İfadesi	27
3.2. Sonlu Bir Pelet İçin Moment İfadeleri	28
3.2.1. Denge Adsorpsiyonu İçin Momentler	31
3.2.2. Tersinir Adsorpsiyon İçin Momentler	32
3.2.3. İnert İzleyici İçin Momentler	33
3.2.4. Tersinmez Adsorpsiyon İçin Momentler	33
3.2.5. Gözenekli Peletin Üzerinin Kapatılması Durumundaki Momentler	34

3.3. Nemli Pelet İçin Moment İfadeleri	38
4 . MATERYAL VE METOD	40
4.1. Materyal	40
4.2. Deney Sistemi	40
4.3. Deneylerin Yapılışı	44
4.3.1. Pelet Hazırlama	45
4.3.2. Peletin Adsorpsiyon Hücresine Yerleştirilmesi	45
4.3.3. Sistemin Çalıştırılması ve Pik Elde Edilmesi	45
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	48
5.1. Deneylerde Kullanılan Peletlerin Fiziksel Özellikleri	48
5.2. Taşınım ve Adsorpsiyon Deneylerinin Değerlendirilmesi	51
5.2.1. Kuru Ortamda Taşınım ve Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması	51
5.2.1.1. Sıfıncı Momentler	51
5.2.1.2. Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması	64
5.2.1.3. Etkin Difüzyon Katsayılarının Hesaplanması	80
5.2.2. Nemli Ortamda Taşınım ve Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması	82
5.2.2.1. Sıfıncı Momentler	82
5.2.2.2. Adsorpsiyon ve Taşınım Parametrelerinin Hesaplanması	86
5.2.3. Uçucu Organik Bileşik İçeren Ortamda Taşınım ve Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması	91
5.2.3.1. Sıfıncı Momentler	91
5.2.3.2. Adsorpsiyon ve Taşınım Parametrelerinin Hesaplanması	97
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	102
KAYNAKLAR	105
EKLER	111

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2-1. Çeşitli adsorplayıcılar için gözenek dağılımları	8
Şekil 2.2. 25 °C de moleküler elek 4A, aktif alumina ve silika jelin su buharı sorpsiyonu için denge izotermi	9
Şekil 2.3. Çeşitli zeolitlerin kristal yapıları	12
Şekil 2.4. Bazı adsorbentlerin gözenek boyut dağılımı	15
Şekil 2.5. Kil kristalinin şematik gösterimi	18
Şekil 2.6. Hegzagonal bağ oluşturan silisyum tetrahedran levhası	18
Şekil 2.7. Hegzagonal bağ oluşturan silisyum tetrahedran levhası	19
Şekil 2.8. Kaolinit kilinin basit şekli	19
Şekil 2.9. Montmorillonit kilinin basit şekli	20
Şekil 3.1. Bir taraflı tek pelet adsorpsiyon hücresi	29
Şekil 3.2. Adsorpsiyon hücresindeki pelet üzerinin kapatılmış durumu	35
Şekil 4.1. Deney sisteminin şematik gösterimi	42
Şekil 4.2. Deney sisteminin fotoğrafı	43
Şekil 4.3. Bir taraflı tek pelet adsorpsiyon hücresinin şematik gösterimi	43
Şekil 4.4. Pelet hazırlama kalıbı	46
Şekil 5.1. Toprak peletinin gözenek çapına karşı kümülatif gözenek hacmi eğrisi (kuru pelet)	48
Şekil 5.2. Toprak peletinin gözenek çapına karşı gözenek dağılım eğrisi (kuru pelet)	49
Şekil 5.3. Zeolit peletinin gözenek çapına karşı kümülatif gözenek hacmi eğrisi (kuru pelet)	49
Şekil 5.4. Zeolit peletinin gözenek çapına karşı gözenek dağılım eğrisi (kuru pelet)	50
Şekil 5.5. Kuru ortamda toprakta benzen için sıfıncı momentler (T=30 °C)	52
Şekil 5.6. Kuru ortamda toprakta tolue için sıfıncı momentler (T=30 °C)	52
Şekil 5.7. Kuru ortamda toprakta metanol için sıfıncı momentler (T=30 °C)	53
Şekil 5.8. Kuru ortamda toprakta aseton için sıfıncı momentler (T=30 °C)	53
Şekil 5.9. Kuru ortamda toprakta benzen için sıfıncı momentler (T=50 °C)	54
Şekil 5.10. Kuru ortamda toprakta tolue için sıfıncı momentler (T=50 °C)	54
Şekil 5.11. Kuru ortamda toprakta metanol için sıfıncı momentler (T=50 °C)	55
Şekil 5.12. Kuru ortamda toprakta aseton için sıfıncı momentler (T=50 °C)	55

Şekil 5.13. Kuru ortamda toprakta benzen için sıfıncı momentler ($T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$)	56
Şekil 5.14. Kuru ortamda toprakta tolue için sıfıncı momentler ($T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$)	56
Şekil 5.15. Kuru ortamda toprakta metanol için sıfıncı momentler ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$)	57
Şekil 5.16. Kuru ortamda toprakta aseton için sıfıncı momentler ($T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$)	57
Şekil 5.17. Kuru ortamda zeolitte benzen için sıfıncı momentler ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$)	58
Şekil 5.18. Kuru ortamda zeolitte tolue için sıfıncı momentler ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$)	58
Şekil 5.19. Kuru ortamda zeolitte metanol için sıfıncı momentleri ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$)	59
Şekil 5.20. Kuru ortamda zeolitte aseton için sıfıncı momentler ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$)	59
Şekil 5.21. Kuru ortamda zeolitte benzen için sıfıncı momentler ($T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$)	60
Şekil 5.22. Kuru ortamda zeolitte tolue için sıfıncı momentler ($T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$)	60
Şekil 5.23. Kuru ortamda zeolitte metanol için sıfıncı momentler ($T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$)	61
Şekil 5.24. Kuru ortamda zeolitte aseton için sıfıncı momentler ($T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$)	61
Şekil 5.25. Kuru ortamda zeolitte benzen için sıfıncı momentler ($T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$)	62
Şekil 5.26. Kuru ortamda zeolitte tolue için sıfıncı momentler ($T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$)	62
Şekil 5.27. Kuru ortamda zeolitte metanol için sıfıncı momentler ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$)	63
Şekil 5.28. Kuru ortamda zeolitte aseton için sıfıncı momentler ($T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$)	63
Şekil 5.29. Kuru ortamda toprakta benzen için birinci mutlak moment eğrileri ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$)	64
Şekil 5.30. Kuru ortamda toprakta tolue için birinci mutlak momentler eğrileri ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$)	65
Şekil 5.31. Kuru ortamda toprakta metanol için birinci mutlak moment eğrileri ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$)	65
Şekil 5.32. Kuru ortamda toprakta aseton için birinci mutlak moment eğrileri ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$)	66
Şekil 5.33. Kuru ortamda toprakta benzen için birinci mutlak moment eğrileri ($T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$)	66
Şekil 5.34. Kuru ortamda toprakta tolue için birinci mutlak moment eğrileri ($T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$)	67
Şekil 5.35. Kuru ortamda toprakta metanol için birinci mutlak moment eğrileri ($T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$)	67
Şekil 5.36. Kuru ortamda toprakta aseton için birinci mutlak moment eğrileri ($T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$)	68
Şekil 5.37. Kuru ortamda toprakta benzen için birinci mutlak moment eğrileri ($T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$)	68
Şekil 5.38. Kuru ortamda toprakta tolue için birinci mutlak moment eğrileri ($T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$)	69

Şekil 5.39. Kuru ortamda toprakta metanol için birinci mutlak moment eğrileri (T=60 °C)	69
Şekil 5.40. Kuru ortamda toprakta aseton için birinci mutlak moment eğrileri (T=40 °C)	70
Şekil 5.41. Kuru ortamda zeolitte benzen için birinci mutlak moment eğrileri (T=30 °C)	71
Şekil 5.42. Kuru ortamda zeolitte tolueen için birinci mutlak moment eğrileri (T=30 °C)	71
Şekil 5.43. Kuru ortamda zeolitte metanol için birinci mutlak moment eğrileri (T=30 °C)	72
Şekil 5.44. Kuru ortamda zeolitte aseton için birinci mutlak moment eğrileri (T=30 °C)	72
Şekil 5.45. Kuru ortamda zeolitte benzen için birinci mutlak moment eğrileri (T=50 °C)	73
Şekil 5.46. Kuru ortamda zeolitte tolueen için birinci mutlak moment eğrileri (T=50 °C)	73
Şekil 5.47. Kuru ortamda zeolitte metanol için birinci mutlak moment eğrileri (T=50 °C)	74
Şekil 5.48. Kuru ortamda zeolitte aseton için birinci mutlak moment eğrileri (T=50 °C)	74
Şekil 5.49. Kuru ortamda zeolitte benzen için birinci mutlak moment eğrileri (T=70 °C)	75
Şekil 5.50. Kuru ortamda zeolitte tolueen için birinci mutlak moment eğrileri (T=70 °C)	75
Şekil 5.51. Kuru ortamda zeolitte metanol için birinci mutlak moment eğrileri (T=60 °C)	76
Şekil 5.52. Kuru ortamda zeolitte aseton için birinci mutlak moment eğrileri (T=40 °C)	76
Şekil 5.53. Deneysel çalışmalarda kullanılan uçucu organik bileşiklerin topraktaki adsorpsiyon katsayısının sıcaklıkla değişimi	79
Şekil 5.54. Deneysel çalışmalarda kullanılan uçucu organik bileşiklerin zeolitteki adsorpsiyon katsayısının sıcaklıkla değişimi	79
Şekil 5.55. %20 relatif nem içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta benzen için sıfıncı momentler	82
Şekil 5.56. %40 relatif nem içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta benzen için sıfıncı momentler	83
Şekil 5.57. %20 relatif nem içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta metanol için sıfıncı momentler	83

Şekil 5.58. %40 relatif nem içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta metanol için sıfıncı momentler	84
Şekil 5.59. %20 relatif nem içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte benzen için sıfıncı momentler	84
Şekil 5.60. %40 relatif nem içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte benzen için sıfıncı momentler	85
Şekil 5.61. %20 relatif nem içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte metanol için sıfıncı momentler	85
Şekil 5.62. %40 relatif nem içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte metanol için sıfıncı momentler	86
Şekil 5.63. Toprak peletinde benzen için düzeltilmiş birinci mutlak moment değerlerinin nem oranı ile değişim eğrileri	87
Şekil 5.64. Toprak peletinde metanol için düzeltilmiş birinci mutlak moment değerlerinin nem oranı ile değişim eğrileri	87
Şekil 5.65. Zeolit peletinde benzen için düzeltilmiş birinci mutlak moment değerlerinin nem oranı ile değişim eğrileri	88
Şekil 5.66. Zeolit peletinde metanol için düzeltilmiş birinci mutlak moment değerlerinin nem oranı ile değişim eğrileri	88
Şekil 5.67. %1 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta benzen için sıfıncı momentler	91
Şekil 5.68. %1.5 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta benzen için sıfıncı momentler	92
Şekil 5.69. %2 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta benzen için sıfıncı momentler	92
Şekil 5.70. %1 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta metanol için sıfıncı momentler	93
Şekil 5.71. %1.5 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta metanol için sıfıncı momentler	93
Şekil 5.72. %2 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta metanol için sıfıncı momentler	94
Şekil 5.73. %1 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte benzen için sıfıncı momentler	94
Şekil 5.74. %1.5 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte benzen için sıfıncı momentler	95
Şekil 5.75. %2 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte benzen için sıfıncı momentler	95
Şekil 5.76. %1 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte metanol için sıfıncı momentler	96

Şekil 5.77. %1.5 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte metanol için sıfıncı momentler	96
Şekil 5.78. %2 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte metanol için sıfıncı momentler	97
Şekil 5.79. Tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta benzen için taşıyıcı gaz akış hızına karşı düzeltilmiş birinci moment eğrileri	98
Şekil 5.80. Tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta metanol için taşıyıcı gaz akış hızına karşı düzeltilmiş birinci moment eğrileri	98
Şekil 5.81. Tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte benzen için taşıyıcı gaz akış hızına karşı düzeltilmiş birinci moment eğrileri	99
Şekil 5.82. Tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte metanol için taşıyıcı gaz akış hızına karşı düzeltilmiş birinci moment eğrileri	99
Şekil E.3.1. %1.5 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta metanol için elde edilen kromatogram	115
Şekil E.5.1. Kuru ortamda toprakta metanol için düzeltilmiş birinci mutlak momentler ($T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$)	129
Şekil E.5.2. Kuru ortamda toprakta aseton için düzeltilmiş ikinci merkezi momentlerin değerlendirilmesi ($T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$)	129

TABLoların LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Farklı iki tipteki silika jelin fiziksel özellikleri	8
Tablo 2.2. Aktif karbon için tipik gözenek boyutu	10
Tablo 2.3. Yapay zeolitlerin fiziksel özellikleri	13
Tablo 2.4. Doğal zeolitlerin fiziksel özellikleri	14
Tablo 2.5. Zeolitlerin adsorplamadaki başlıca kullanım alanları	16
Tablo 3.1. Farklı adsorpsiyon mekanizmaları için N_i ve m değerleri	32
Tablo 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan toprak örneğini bileşimi	40
Tablo 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan uçucu organik bileşiklerin özellikleri	41
Tablo 4.3. Deney hücresinin boyutları ve bazı önemli geometrik parametreler	44
Tablo 4.4. Kuru ortam için deneysel çalışma şartları	47
Tablo 4.5. Su buharı ve toluen buharı içeren gaz ortamları için deneysel çalışma şartları	47
Tablo 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan peletlerin fiziksel özellikleri	50
Tablo 5.2. Kuru ortam deneysel çalışmalarında kullanılan uçucu organik bileşiklerin topraktaki adsorpsiyon denge sabitleri	77
Tablo 5.3. Kuru ortam deneysel çalışmalarında kullanılan uçucu organik bileşiklerin zeolitte adsorpsiyon denge sabitleri	77
Tablo 5.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyon ısıları	80
Tablo 5.5. Kuru ortam deneysel çalışmalarında kullanılan uçucu organik bileşiklerin topraktaki etkin difüzyon katsayıları	81
Tablo 5.6. Kuru ortam deneysel çalışmalarında kullanılan uçucu organik bileşiklerin zeolitte etkin difüzyon katsayıları	81
Tablo 5.7. Nemli ortamda benzen için adsorpsiyon denge sabitleri	89
Tablo 5.8. Nemli ortamda metanol için adsorpsiyon denge sabitleri	89
Tablo 5.9. Nemli ortamda benzen için etkin difüzyon katsayıları	90
Tablo 5.10. Nemli ortamda metanol için etkin difüzyon katsayıları	90
Tablo 5.11. Toluen içeren ortamda benzenin adsorpsiyon denge sabitleri	100
Tablo 5.12. Toluen içeren ortamda metanolün adsorpsiyon denge sabitleri	100
Tablo 5.13. Toluen içeren ortamda benzenin difüzyon katsayıları	101

Tablo 5.14. Toluen içeren ortamda metanolün difüzyon katsayıları	101
Tablo E.3.1. Örnek kromatogramdan okunan değerler	116
Tablo E.4.1. Kuru ortamda benzen için pelet üstünün kapalı olduğu durumdaki deneysel veriler (toprak ve zeolit için aynı değerlerdir)	117
Tablo E.4.2. Kuru ortamda toprakta benzen için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler	117
Tablo E.4.3. Kuru ortamda zeolitte benzen için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler	118
Tablo E.4.4. Kuru ortamda aseton için pelet üstünün kapalı olduğu durumdaki deneysel veriler (toprak ve zeolit için aynı değerlerdir)	118
Tablo E.4.5. Kuru ortamda toprakta aseton için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler	119
Tablo E.4.6. Kuru ortamda zeolitte aseton için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler	119
Tablo E.4.7. Kuru ortamda metanol için pelet üstünün kapalı olduğu durumdaki deneysel veriler (toprak ve zeolit için aynı değerlerdir)	120
Tablo E.4.8. Kuru ortamda toprakta metanol için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler	120
Tablo E.4.9. Kuru ortamda zeolitte metanol için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler	121
Tablo E.4.10. Kuru ortamda toluen için pelet üstünün kapalı olduğu durumdaki deneysel veriler (toprak ve zeolit için aynı değerlerdir)	121
Tablo E.4.11. Kuru ortamda toprakta toluen için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler	122
Tablo E.4.12. Kuru ortamda zeolitte toluen için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler	122
Tablo E.4.13. Nemli ortamda benzen için pelet üstünün kapalı olduğu durumdaki deneysel veriler (toprak ve zeolit için aynı değerlerdir)	123
Tablo E.4.14. Nemli ortamda toprakta benzen için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler	123
Tablo E.4.15. Nemli ortamda zeolitte benzen için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler	124
Tablo E.4.16. Nemli ortamda metanol için pelet üstünün kapalı olduğu durumdaki deneysel veriler (toprak ve zeolit için aynı değerlerdir)	124
Tablo E.4.17. Nemli ortamda toprakta metanol için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler	125

Tablo E.4.18. Nemli ortamda zeolitte metanol için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler	125
Tablo E.4.19. Toluen buharı içeren ortamda benzen için pelet üstünün kapalı olduğu durumdaki deneysel veriler (toprak ve zeolit için aynı değerlerdir)	126
Tablo E.4.20. Toluen buharı içeren ortamda toprakta benzen için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler	126
Tablo E.4.21. Toluen buharı içeren ortamda zeolitte benzen için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler	127
Tablo E.4.22. Toluen buharı içeren ortamda metanol için pelet üstünün kapalı olduğu durumdaki deneysel veriler (toprak ve zeolit için aynı değerlerdir)	127
Tablo E.4.23. Toluen buharı içeren ortamda toprakta metanol için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler	128
Tablo E.4.24. Toluen buharı içeren ortamda zeolitte metanol için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler	128

SEMBOLLER

A	: Pelet kesit alanı, cm^2
C_A	: İzleyinin üst bölmedeki konsantrasyonu , mol/l
C_i	: İzleyicinin peletin gözeneklerindeki konsantrasyonu, mol/l
C_0	: İzleyicinin üst bölmedeki başlangıç konsantrasyonu, mol/l
d	: Kuruluk kesri
D_e	: Etkin difüzyon sabiti, cm^2/s
F	: Taşıyıcı gaz akış hızı, cm^3/s
K_a	: Tersinir adsorpsiyon hız sabiti, $\text{cm}^3/\text{g s}$
K_i	: Adsorpsiyon denge sabiti, cm^3/g
K_{gm}	: Organik madde buharının kuru mineral yüzeyindeki adsorpsiyon denge sabiti, cm^3/g
K_{gl}	: Organik bileşik buharının su filmindeki adsorpsiyon denge sabiti, cm^3/g
K_H	: Organik bileşik buharı için Henry sabiti
K_{lm}	: Organik bileşik buharının su.mineral ara yüzeyindeki adsorpsiyon denge sabiti, cm^3/g
L	: Pelet uzunluğu, cm.
m_n	: Moment ifadesinin genel tanımı
m_o	: Sıfıncı moment
m_{ot}	: Üst bölme için sıfıncı moment
m_1	: Birinci moment
m_2	: İkinci moment
n_i	: İzleyicinin katı gözeneklerinde adsorplanmış konsantrasyonu, mol/g
N_i	: İzleyicinin katı yüzeyine adsorpsiyon hızı, mol/g s
r	: Gözenek yarıçapı, μm
S_g	: Spesifik yüzey alanı, cm^2/g
s	: Laplace değişkeni, s^{-1}
t	: Zaman, s
V_g	: Spesifik gözenek hacmi, cm^3/g
V_p	: Toplam pelet hacmi, cm^3

V_t	: Üst bölme hacmi, cm^3
z	: Pelet içerisindeki difüzyon yönündeki koordinat, m.

Yunan Harfleri

ε_p	: Toplam gözeneklilik
μ_l	: Birinci mutlak moment, s
μ_{lc}	: Düzeltilmiş birinci mutlak moment, s
μ_{lt}	: Üst bölme için birinci mutlak moment, s
μ_2	: İkinci merkezi moment, s^2
μ_{2c}	: Düzeltilmiş ikinci merkezi moment, s^2
μ_{2t}	: Üst oda için ikinci merkezi moment, s^2
ρ_p	: Peletin görünür yoğunluğu, g/cm^3
τ	: İzleyicinin üst bölmede alı konma süresi, s

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SU BUHARI-UÇUCU ORGANİK MADDE KARIŞIMLARININ GÖZENEKLİ ORTAMLARDA DİFÜZYON VE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Mehmet KALENDER

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2003, Sayfa 130

Bu çalışmada suda çözünen (metanol ve aseton) ve suda çözünmeyen (benzen ve toluen) uçucu organik bileşiklerin gözenekli yapıya sahip olan toprak ve zeolitteki dinamik davranışları tek pelet moment tekniği ile incelenmiştir. Bu amaçla bir taraflı tek pelet adsorpsiyon hücresi kullanıldı. Dinamik tek pelet deneyleri toplam gözenekliliği 0.49 peletler kullanılarak 1 atm basınçta 30-70 °C sıcaklık aralığında yürütüldü.

Çalışılan izleyicilerin toprak ve zeolit peletlerindeki sıfıncı momentlerinin değerlendirilmesi ile tersinir adsorplandığı görülmüştür. İlk aşamada 30-70 °C sıcaklık aralığında yapılan kuru peletlerdeki deneylerde izleyicilerin adsorpsiyon denge sabiti ve etkin difüzyon katsayısı birinci mutlak ve ikinci merkezi momentlerin değerlendirilmesi ile hesaplanmıştır. Kullanılan her iki pelette de izleyicilerin adsorpsiyon katsayıları sıcaklıkla azalmıştır. Adsorplanma derecesi toprakta metanol-aseton-benzen-toluen sırasında zeolitte ise metanol-toluen-benzen-aseton sırasında azalmaktadır. İzleyicilerin her iki peletteki etkin difüzyon katsayıları ise sıcaklıkla artmıştır. Deneysel çalışmaların

ikinci kısmı toprak ve zeolit peletlerinin nemlendirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. 30 °C’ da yapılan deneylerde relatif nem oranı arttıkça kullanılan izleyicilerin peletlerdeki adsorpsiyon denge sabitlerinde ve etkin difüzyon katsayılarında bir azalma görülmüştür. Bu azalmadan katı gözeneklerinde yoğunlaşan suyun izleyicilerin taşınım ve adsorpsiyonunu engellediği sonucuna varılmıştır. Bir uçucu organik bileşik (toluen) ile doyurulan pellette yapılan üçüncü kısım deneylerde ise pelet gözeneklerinde toluen miktarının artmasıyla metanol ve benzen adsorpsiyonunun azaldığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Uçucu Organik Bileşikler, Difüzyon, Toprak Kirliliği, Moment Tekniği, Zeolit.



ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF DIFFUSION AND ADSORPTION OF WATER VAPOR- VOLATILE ORGANIC MATTER MIXTURES IN POROUS MEDIA

Mehmet KALENDER

University of Firat
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemical Engineering

2003, Pages 130

In this study, dynamic behaviour of water-miscible (methanol and acetone) and water-immiscible (benzene and toluene) volatile organic compounds in porous soil and zeolite pellets were investigated by the use of single pellet moment technique. For this purpose, an one-sided single pellet adsorption cell was used. Dynamic single pellet experiments were carried out at 1 atm for temperatures ranging from 30 °C to 70 °C by using the pellets having total porosity of 0.49.

As a result of interpretation of zeroth moments of tracers studied in soil and zeolite pellets it has been observed that the tracers were adsorbed reversibly. At the first stage of the study, adsorption equilibrium constants and effective diffusivities of tracers in dry media have been calculated by the interpretation of the first absolute moment and second central moment for temperatures ranging from 30 °C to 70 °C. The adsorption constants of tracers in both pellets decreased with increasing temperature. Adsorption of

tracers decreased in the order of methanol-aceton-benzene-toluene for soil pellet and in the order of methanol-toluene-benzene-aceton for zeolite pellet. Effective diffusivities of tracers in both pellets increased with the increasing temperature. Second part of the experimental studies has been performed by using humidified soil and zeolite pellets. It has been observed that the adsorption equilibrium constant and effective diffusivity values for the tracers used decrease with the increase of relative humidity ratio (at 30 °C). The decrease in both parameters for pellets indicates that the filling of the pores with water obstructed the adsorption and diffusion of tracers. Third part of the experiments was carried out by using partially saturated media with toluene. The experimental results show that the adsorption and diffusion of tracers (methanol and benzene) decrease as the toluene ratios increase in the media.

Key Words: Adsorption, Volatile Organic Compounds, Diffusion, Soil Pollution, Moment Technique, Zeolite.

1. GİRİŞ

Sanayileşmenin, toplumların yaşam standardını yükselttiği herkes tarafından kabul edilen bir gerçektir. Ancak sanayileşme gereken önlemler alınmadığı takdirde beraberinde çevre kirliliği problemini de getirmektedir. Çevre kirliliği denildiğinde hava, su ve toprak akla gelen ilk kavramlardır.

Hava kirliliği havada katı, sıvı ve gaz halindeki yabancı maddelerin insan sağlığına, canlı hayatına ve ekolojik dengeye zararlı olabilecek derişim ve sürede bulunmasıdır. Endüstriyel prosesler sonucu çıkan kirli gazlar ve organik çözücüler, kalorifer ve soba bacalarından çıkan is ve dumanlar, motorlu araçların egzostlarından çıkan karbon monoksit, kurşun, azot oksitler, hidrokarbonlar vb. maddeler hava kirliliğine neden olurlar. Asit yağmurları ve küresel ısınma bu kirliliğin en önemli sonuçlarındandır.

Çevre kirliliğine maruz kalan diğer bir ortam ise sudur. Evsel ve endüstriyel atık suların doğal su kaynaklarına verilmesiyle suyun kalitesini bozacak veya zarar verecek seviyede organik, inorganik, radyoaktif ve biyolojik herhangi maddenin bulunması da su kirlenmesi olarak tanımlanır.

Kentsel, endüstriyel, tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atıkların bir diğer alıcı ortam olan toprağa verilmesiyle onun fiziksel, kimyasal, biyolojik ve jeolojik yapısında doğal kullanılma amaçlarına aykırı olan değişimler, yıpranma ve bozulmalar meydana getirilmesi de toprak kirliliği olarak bilinir. Ayrıca topraktaki organik katı maddelerin bozunması sonucu oluşan uçucu organik maddeler toprak içerisinde taşınarak su ve havaya karışarak çevre kirliliğine sebep olurlar.

Uçucu organik bileşikler 25 °C' de en az 10 Pa buhar basıncına sahip organik maddeler olarak tanımlanırlar. Organik uçucu bileşikler gaz, sıvı ve katı halde bulunabilirler. Havadaki uçucu organik bileşikler, genel olarak direkt gaz emisyonları veya organik kirleticilerin buharlaşması sonucu meydana gelirler. Uçucu organik bileşiklerin sayısı ve kaynakları oldukça fazladır. Uçucu organik bileşiklerin başlıca kaynakları fosil yakıtlar, endüstriyel ve evsel çözücüler, boyalar ve diğer renklendirme maddeleri, bitkiler, tarımsal etkinlikler, petrol rafinerileri, petrol istasyonları, odun ve diğer sebze atıklarının yakılması vs. dir. Önemli ölçüde çevre kirliliğine sebep olan uçucu organik bileşikler başta küresel ısınma olmak üzere insanlar üzerinde toksik ve

kanserojen etkiler, bitkiler üzerinde zehirli alanlar oluşturarak zamanından önce yaprak dökme gibi zararlı etkilere sahiptir. Küresel ısınmanın sonucu sıcaklık artışının en belirgin örneği kentlerdeki ısı ortalamalarının kırsal alanlardan daha fazla olduğudur. Ayrıca meteorolojik ölçümler, uçucu organik bileşiklerin havada aşırı miktarda bulunmasının rüzgar hızını ve dolayısıyla hava ısı ve nemini de etkilediğini ortaya koymaktadır (Özkan, 1985). Tüm alıcı ortamlarda zararlı etkileri olan uçucu organik bileşiklerin toprak içerisindeki taşınım ve adsorpsiyonu toprak kalitesi üzerine olumsuz etki yaptığı yine yapılan araştırmalar sonucu ortaya konulmuştur.

Günümüzde uçucu organik bileşiklerin kaynaklarında giderilme ve geri kazanımları için termal oksidasyon, absorpsiyon, adsorpsiyon gibi etkin yöntemler kullanılmaktadır. Termal oksidasyonun uçucu organik bileşiklerin giderilmesinde yüksek etkinliğe sahip olmasına karşın bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bir taraftan yüksek enerji tüketimine ihtiyaç duyulurken diğer taraftan yanma esnasında NO_x ve CO gibi diğer kirleticilerin oluşmasına neden olmaktadır.

Uçucu organik maddelerin giderilmesinde ve geri kazanılmasında en etkin metotların başında yüksek yüzey alanına sahip gözenekli katıların kullanıldığı adsorpsiyon prosesleri gelmektedir. Adsorpsiyon proseslerinde kullanılan gözenekli katılar, aktif karbon, zeolit, aktif alümina, silikajel ve kildir. Su buharı ve uçucu organik bileşiklerin bu adsorplayıcı madde gözeneklerinde tutunması genellikle fiziksel adsorpsiyonla gerçekleşir. Zeolitler, alümina ve silikajel hidrofilik özelliğe sahip olup su buharı ve alkollere karşı daha etkin adsorplama eğilimi gösterirken, hidrofobik özelliğe sahip aktif karbonun ise aromatik ve halojenli organik uçucu bileşiklere karşı adsorplama eğilimi daha yüksektir.

Uçucu organik maddelerin adsorplayıcı gözeneklerdeki taşınım ve adsorpsiyonunu etkileyen başlıca faktörler adsorplayıcı maddenin toplam yüzey alanı, gözenek boyutu ve dağılımı gibi yüzey özellikleri, adsorplanan moleküllerin fiziksel özellikleri ve adsorplayıcı gözeneklerdeki difüzyonu ve adsorpsiyon mekanizmasıdır.

Uçucu organik maddelerin katı gözeneklerdeki taşınım ve adsorplama hızlarını etkileyen en önemli faktörlerden birisi de sudur. Su buharı katı cinsine ve gözenek yapısına bağlı olarak yoğunlaşarak gözenek yüzeylerinde ya bir sıvı filmi oluşturur veya gözenekleri tamamen doldurur. Böylece uçucu organik bileşenlerin gözenek içerisinde adsorplanma verimi azalır (Okazaki vd., 1978; Cal vd., 1996; Lin, 1998; Khan ve

Ghoskal, 2000; Qi vd., 2000; Yaşyerli vd., 1999; Cabbar vd., 1996; Cabbar vd., 1998; Cabbar, 1999). Uçucu organik bileşenler bazı durumlarda katı gözeneklerindeki su buharının desorplanması suretiyle boşalan yerlerde adsorplanırken bazı durumlarda da su buharı içerisinde çözünerek gözeneklerde buhar-sıvı dengesi oluştururlar (Lavanchy ve Stoeckli, 1999; Banat vd., 2000). Bundan dolayı nem içeren katı ortamlardaki uçucu organik bileşiklerin taşınım ve adsorpsiyon hızları üzerine nem etkisinin incelenerek taşınım ve adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir.

Ayrıca iki ve daha fazla uçucu organik madde karışımlarının katı gözeneklerindeki adsorpsiyonunda bileşenlerin birbirinin varlığından etkilendiği yapılan çalışmalar sonucu tespit edilmiştir (Sakuth vd, 1998; Lavanchy ve Stoeckli, 1999; Wang vd., 2000). Bu çalışmalarda bileşenlerin adsorplanma hızlarını, büyük ölçüde adsorplanma eğilimi ve katı gözeneklerindeki bileşen moleküllerinin taşınım hızlarının belirlediği ortaya konmuştur.

Uçucu organik bileşiklerin gözenekli katılardaki adsorpsiyonunu karakterize eden adsorpsiyon ve taşınım parametrelerinin belirlenmesi için birçok teorik eşitlik önerilmiştir. Ancak katı ve gözenek yapısının karmaşıklığı bu parametrelerin deneysel olarak ortaya konulmasını gerektirmektedir. Gözenekli katılarda gazın taşınımı, literatürde katalizörler için önce kapiler tüp benzetmesi yapılarak analiz edilmiş, daha sonra gözenekli yapının karmaşıklığı göz önüne alınarak matematiksel modeller türetilmiş ve kapiler tüp için bulunan ifadeler buna uygulanmıştır (Scott ve Dullien, 1962; Otani, vd., 1965; Mason, vd., 1967). Gözenekli katalizörlerde gazların difüzyonu incelenerek etkin difüzyon katsayılarının bulunmasında genellikle iki metot kullanılmaktadır: Yatışkın ve dinamik metotlar. Her iki metotta da Wicke-Kallenbach tipi difüzyon hücresi kullanılır. Yatışkın metotta difüzyon hücresi içerisine yerleştirilen katı pellet içerisinden iki farklı gaz ters akım prensibine göre geçirilerek çıkış gazının analiz edilmesi esasına dayanır. Dinamik metot ise yatışkın metoda göre daha hızlı olup, difüzyon hücresi içerisine yerleştirilen katı pellet içerisinden geçirilen gaz akımına diğer bir gazın enjeksiyonu ile pulse etkisi yapma esasına dayanır. Bu metot gözenekli katılarda adsorplanabilen veya adsorplanamayan birçok gazın etkin difüzyon ve termal iletkenlik katsayılarının tayininde ve adsorbsiyon denge sabitlerinin bulunmasında genişçe kullanım alanı bulmuştur (Doğu ve Smith, 1976; Doğu vd., 1989). Son zamanlarda bu metot uçucu organik kirleticilerin toprak içerisindeki difüzyonu ve

adsorbsiyonunu incelemek için modifiye edilerek kullanılmıştır (Cabbar vd., 1996; Cabbar vd., 1998; Cabbar, 1999; Yaşyerli vd., 1999).

Bu çalışmada büyük oranda gözenekli bir ortam olan toprak kirliliğine neden olan ve suda çözünen (metanol, aseton gibi) ve çözünmeyen (benzen, toluen gibi) uçucu organik bileşiklerin topraktaki taşınım ve adsorpsiyonu kuru ve nemli ortamda dinamik metotla incelenerek bu tip kirleticilerin meydana getirdiği olumsuzlukların giderilmesi için gerekli olabilecek parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bununla birlikte diğer bir gözenekli katı olan zeolit tipi katılarda da bu tür organik bileşiklerin kuru ve nemli ortamlardaki taşınım ve adsorpsiyonu incelenerek ortamdaki suyun farklı katılardaki taşınım ve adsorpsiyon parametreleri üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Ayrıca uçucu organik bileşik içeren ortamda diğer uçucu organik bileşiklerin difüzyon ve adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi de bu çalışmada amaçlanmıştır.

2. UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN GÖZENEKLİ ORTAMLARDA TAŞINIMI VE ADSORPSİYONU

2.1. Uçucu Organik Bileşikler ve Kaynakları

Bir veya daha fazla karbon atomu içeren ve 25 °C' de en az 10 Pa' lık buhar basıncına sahip olan organik maddeler uçucu organik bileşik (UOB) olarak tanımlanır. Bu bileşikler ya direkt gaz halinde ya da sıvı ve katı fazdan buharlaşma yoluyla havaya verilmektedir. Ayrıca bu bileşikler atmosferdeki su buharı, yağmur ve rüzgarın etkisiyle su ve toprağa da geçerek büyük ölçüde kirliliğe sebep olurlar (Varol, 1997).

Uçucu organik bileşiklerin çevreye salınma kaynakları arasında başlıca fosil yakıtların yakılması, endüstriyel ve evsel çözücülerin buharlaşması, boyalar, bitkiler, tarımsal etkinlikler, petrol rafinerileri, petrol istasyonları, odun ve diğer sebze atıkların yakılması, bitkilerin toprakta bozunması vb. sayılabilir. Bu kaynaklardan salınan uçucu organik bileşikler aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (Pires vd., 2001).

- I. Halojenli hidrokarbonlar
- II. aromatik hidrokarbonlar
- III. mono ve poli alkoller
- IV. ketonlar

I. grupta trikloroetilen (TCE) ve 1-1-1 trikloroetan (TCA) yaygın olarak bilinen klorlu hidrokarbon bileşiklerdir. Bu bileşikler küçük malzemelerde bile etkin temizleme kabiliyetinden dolayı temizlik maddesi olarak sıkça kullanılmaktadır. Suni deri, selüloit, reçine, vaks gibi endüstrilerde kullanılan benzen, boya ara mamulü, dış minesini kaplamacılığı ve patlayıcı gibi endüstrilerde kullanılan tolüen II. gruba örnek olarak verilebilir. Selüloz nitrat, boya, yağ, zambak, reçine, lak ve vakslar için çözücü olarak sıklıkla kullanılan metanol ise III. gruptaki uçucu organik bileşiklere iyi bir örnektir. Yapıştırıcı, yapay parfümler, yapay deri, reçinelerde çözücü olarak aseton ve elektronik aygıtların yapımında kullanılan çözücülerden olan propanon IV. grupta yer almaktadır (Schefflan ve Jacobs, 1973).

Literatürde yapılan araştırmalarda, alkan, alken, alkin, aromatik, halojen ve karbonilli bileşikler kategori başlıklı 166 tane uçucu organik bileşik tespit edilmiştir (GVRD raporu, 1999).

2.2. Uçucu Organik Bileşiklerin Gözenekli Katılarda Buhar Faz Adsorpsiyonu

Günümüzde uçucu organik bileşiklerin kaynaklarında giderilme ve geri kazanımları için termal oksidasyon, absorpsiyon, adsorpsiyon gibi etkin yöntemler kullanılmaktadır. Termal oksidasyon uçucu organik bileşiklerin giderilmesinde yüksek etkinliğe sahip olmasına karşın bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bir taraftan yüksek enerji tüketimine ihtiyaç duyulurken diğer taraftan yanma esnasında NO_x ve CO gibi diğer kirleticilerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu ikinci etkiyi ortadan kaldırmak için son zamanlarda katalitik yöntemle uçucu organik bileşiklerin giderilmesi araştırılmaktadır (Cordi vd.' den Pires vd., 2001). Yakın zamanda termal oksidasyon yoluyla daha etkin bir ayırma yapmak için bir önceki basamakta adsorbentlerin kullanılması ileri sürülmüştür. Ayrıca bu adsorbentler düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon ve yüksek sıcaklıklarda zararlı bileşiklerin bozunmasını katalizleme gibi çift yönlü fonksiyona sahip olması, proses ekonomisi ve etkinliği açısından önemlidir. Fakat yapılan bazı araştırmalarda uçucu organik bileşiklerin yayınının kontrolü ve azaltılmasının en etkin ve en ekonomik metodun yalnızca buhar faz adsorpsiyonu olduğu ifade edilmektedir (Ruhl vd., den Pires vd., 2001). Ayrıca toprak kirlenmesinde önemli rol oynayan uçucu organik bileşiklerin topraktaki yayını bu bileşiklerin toprak içerisindeki adsorpsiyonu tarafından kontrol edildiği yapılan çalışmalar sonucu ortaya konulmuştur (Cabbar, 1991).

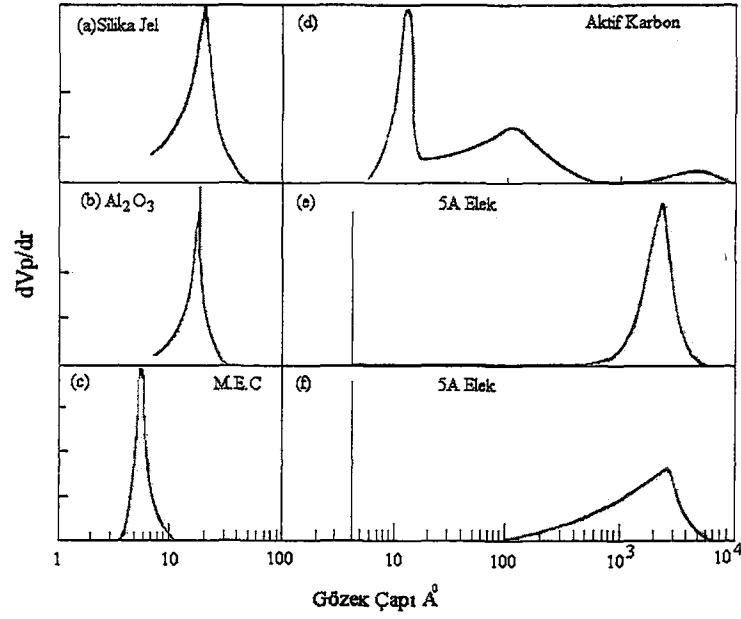
Adsorpsiyon prosesi ya Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan ve genelde fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanan fiziksel prosesle ya da valans kuvvetlerini içeren kimyasal prosesle meydana gelebilir. Her iki adsorpsiyonda da adsorpsiyondan kaynaklanan ve fiziksel adsorpsiyonda daha düşük bir değere sahip olan adsorpsiyon ısısı söz konusudur. Adsorbentler tersinmez olabilen kemisorpsiyon (kimyasal adsorpsiyon) proseslerinin haricinde genelde yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen ve adsorpsiyonun tam tersi olan desorpsiyonla tekrar kullanılma imkanlarına sahiptirler. Fiziksel adsorpsiyonda kullanılan adsorbentlerin performansı büyük ölçüde yüzey alanı, mikro gözeneklilik ve mezo gözeneklilik gibi yüzey özellikleri ile tanecik boyutu tarafından kontrol edilir.

2.2.1. Gözenekli Adsorbentler

Gaz fazda bulunan uçucu organik bileşiklerin teması gelerek adsorplanabildikleri başlıca gözenekli katılar; silika jel, aktif alümina, aktif karbon, zeolit, toprak vs'dir. Su gibi polar maddelere ilgi duyan adsorbentler "hidrofilik" (silika jel, zeolit ve gözenekli veya aktif alumina), ve sudan daha ziyade yağ ve gazlara ilgi gösteren adsorbentlere de (aktif karbon, polimer adsorbentler ve silikalitler) "hidrofobik" adsorbent adı verilir (Srivastava ve Eames, 1998).

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. Esasen kimyasal olarak OH^- grupları şeklinde bağlı olan su içeriği, ağırlıkça %5 civarındadır. Bu materyal ilk olarak, birinci dünya savaşı zamanında gaz maskesi yapımında geliştirilmiştir.

Silika jel, asitle alkali metal silikatların çözünme hidrolizi ve iyon değişimi vasıtasıyla sodyum silikat çözeltilerinden sodyumun direkt uzaklaştırılmasıyla elde edilir. Serbest kalan silisik asit polimerize olur ve yaklaşık 20-200 Å^o çapında küresel partiküller oluşturacak şekilde topaklanan SiO_4 tetrahedra zincir ve liflerini oluşturmak için sulu çözeltide yoğunlaşır. 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. Kurutulan jelde orijinal mikro partiküllerin boyutu dolayısıyla da mikro gözeneklerin boyutu pH' a ve işlem esnasında çözeltideki diğer katyonlara bağlıdır. Bu nedenle sentez şartlarını dikkatli kontrol ederek Şekil 2-1' de görülen ve eş dağılım gösteren gözenek boyut yapısı elde etmek mümkündür (Ruthven, 1984).

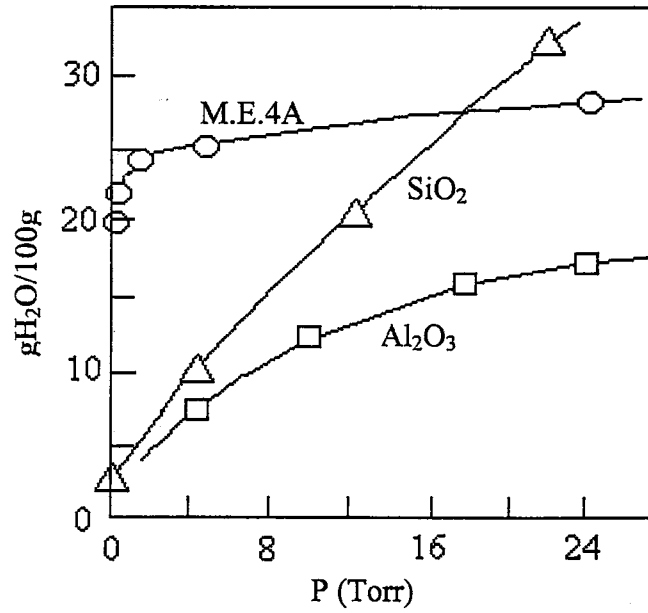


Şekil 2-1. Çeşitli adsorplayıcılar için gözenek dağılımları: (a) silika jel ($V_g=0.82 \text{ cm}^3/\text{g}$); (b) gözenekli alumina ($V_g=0.37 \text{ cm}^3/\text{g}$); (c) moleküler elek karbon ($V_g=0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$); (d) aktif karbon ($V_p=0.95 \text{ cm}^3/\text{g}$); (e) Davison 5A moleküler elek tip-625 ($V_g=0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$); (f) Davison 5A moleküler elek tip-525 ($V_g=0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Hidroksil gruplarının yapı içindeki konumu, su, alkol, fenol, amin (hidrojen bağları olan bileşikler) ve doymamış hidrokarbon (π kompleksi formunda olan bileşikler) moleküllerinin doymuş hidrokarbonlar gibi polar olmayan moleküllere göre seçimli olarak adsorplanması için yüzey polaritesinin derecesi hakkında bilgi verir. Tablo 2.1 de yaygın olarak kullanılan iki tip silika jel için fiziksel özellikler verilmiştir. Şekil 2.2 de ise moleküler elek 4A, alumina ve silika jel için su buharı adsorpsiyon izotermi verilmektedir.

Tablo 2.1. Farklı iki tip silika jelin fiziksel özellikleri

	Yüksek Alan	Düşük Alan
Spesifik gözenek hacmi, V_g , (cm^3/g)	0.43	1.15
Ortalama gözenek çapı, d , (Å)	22	140
Spesifik yüzey alanı, S_g , (m^2/g)	800	340
Partikül yoğunluğu, ρ_p , (g/cm^3)	1.09	0.62



Şekil 2.2. 25 °C de moleküler elek 4A, aktif alumina ve silika jelin su buharı sorpsiyonu için denge izotermi

Şekil 2.2 de silika jel ve aluminada mikro gözenklerdeki dağılımın bir sonucu olarak suyun buhar basıncının yükselmesiyle izotermelerde sürekli bir artış gözlenmektedir. Silika jelde daha net görülen bu durumdan ötürü, bu adsorbent özellikle düşük sıcaklık ve orta buhar basınçlarında kurutucu olarak kullanılır.

Aktif alumina: Aktif alumina ya direkt olarak boksit (Al_2O_3) cevherinden veya dehidratasyon ve yüksek sıcaklıklarda geri kristalizasyon vasıtasıyla monohidrattan hazırlanan alüminyum oksidin gözenekli ve yüksek yüzey alanına sahip şeklindedir. Yüzeyi silika jelden daha polardır ve alüminyumun amfoterik özelliğinin yansıması sonucu hem asidik hem de bazik karaktere sahiptir.

Şekil 2.2 de görüldüğü gibi su için aktif alüminanın oda sıcaklığındaki ilgisi silika jelle karşılaştırıldığında daha düşüktür. Yüksek sıcaklıklarda aktif alüminanın adsorpsiyon kapasitesi daha yüksektir. Bu nedenle de sıcak hava veya gaz akımlarının kurutulmasında kullanılan bir adsorpsiyon maddesidir (Ruthven, 1984).

Aktif alümina 1.5-6 nm ye kadar gözenek boyut dağılımı ve 150-500 m^2/g arasında da yüzey alanına sahiptir ve genellikle yukarıda bahsedildiği üzere kurutma

maddesi ve polar organik maddeler için de adsorbent olarak kullanılırlar (Srivastava ve Eames, 1998).

Aktif karbon : Aktif karbon; kömür, linyit, odun, fındık kabuğu ve sentetik polimerler gibi yüksek karbon içerikli materyallerin 700-800 °C gibi yüksek sıcaklıklarda piroliz ve karbonizasyonu ile elde edilir. Tipik bir gözenek boyut dağılımı şekil 2.1 de verilen aktif karbon; temel olarak üç farklı gözenek dağılımına sahiptir. Fakat her bir gözenek boyut aralığı ile ilgili olan toplam gözenek hacmi ve gerçek boyut dağılımı başlangıç piroliz ve karbonizasyon şartlarına bağlıdır. Tipik bir aktif karbon örneğinin özellikleri Tablo 2.2 de verilmiştir.

Tablo 2.2. Aktif karbon için tipik gözenek boyutu

	Mikro Gözenekler	Mezo Gözenekleri	Makro Gözenekler
Çap, d, (Å°)	<20	20-500	>500
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 karbon; ticari olarak, toz, granüler, moleküler elek ve karbon fiberleri şekillerinde kullanılabilir. Genel olarak toz halindeki aktif karbon (15-25 µm) sıvı faz adsorpsiyonunda, granüler haldeki aktif karbon (4-20 mesh veya yaklaşık 3-0.8 mm) veya tablet halindeki aktif karbon (preslenmiş tablet 4-6 mm uzunluğunda) genel olarak havanın saflaştırılmasında ve gaz-sıvı ayırma işlemlerinde kullanılır. Aktif karbon hidrofobik ve organofilik olma eğiliminden dolayı şeker endüstrisinde şerbet rengi giderme, suyun saflaştırılması ve organik çözücü geri kazanımı; moleküler elek halindeki aktif karbon ise, nükleer alanda, gazların temizlenmesi ve düşük miktarda hidrokarbon içeren gaz akımlarından hidrojenin eldesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Ruthven, 1984).

Zeolitler: İlk olarak İsveç' in Lappmark bölgesinde Svappari bakır ocaklarından elde edilen zeolit yüksek sıcaklıklarda suyunun uzaklaşması esnasında köpürmesinden dolayı Yunanca "kaynayan taş" anlamına gelen bu adı almıştır. Daha sonraları yerbilimciler bazalt ve volkanik kayaların kovuklarında güzel görünümlü ve değişik

türde zeolit kristallerini keşfetmişlerdir. Yıllar içerisinde 35 tür zeolit türü bulunur , ancak bunların ne işe yaradıkları hakkında uzun bir müddet bilgi sahibi olunamamıştır. 1925 li yıllarda suyu uçurulmuş zeolitın küçük organik molekülleri adsorpladıklarını ancak büyük organik molekülleri adsorplamadıkları keşfedilmiştir. Bu özelliğinden dolayı zeolite moleküler elek ismi de verilmiştir. Özellikle adsorplama özelliğinden dolayı büyük ilgi uyandıran zeolit üzerine çalışmalar yoğunlaşmış fakat sadece bazalt kayaların oyuklarında bulunabilen bu materyalin endüstriyel uygulamalarda kullanılması için yapay zeolitlerin gelişimi söz konusu olmuştur. Doğal olarak bulunan çabazit zeolitini yapay olarak elde etme amacıyla yapılan çalışmalar esnasında bu materyalden daha iyi nitelikte olan ve zeolit A olarak adlandırılan yapay zeolit elde edilmiştir. Devam eden çalışmalar sonucunda fofasist mineralinin yapısal benzeri olan X ve Y tipi zeolitlerin bulunması da başarılmıştır. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda yaklaşık 150 zeolit türü sentez edilmiştir (Yücel ve Çulfaz, 1984).

Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip gözenekli sulu alüminyum silikatlardır. Genel kimyasal formülleri;

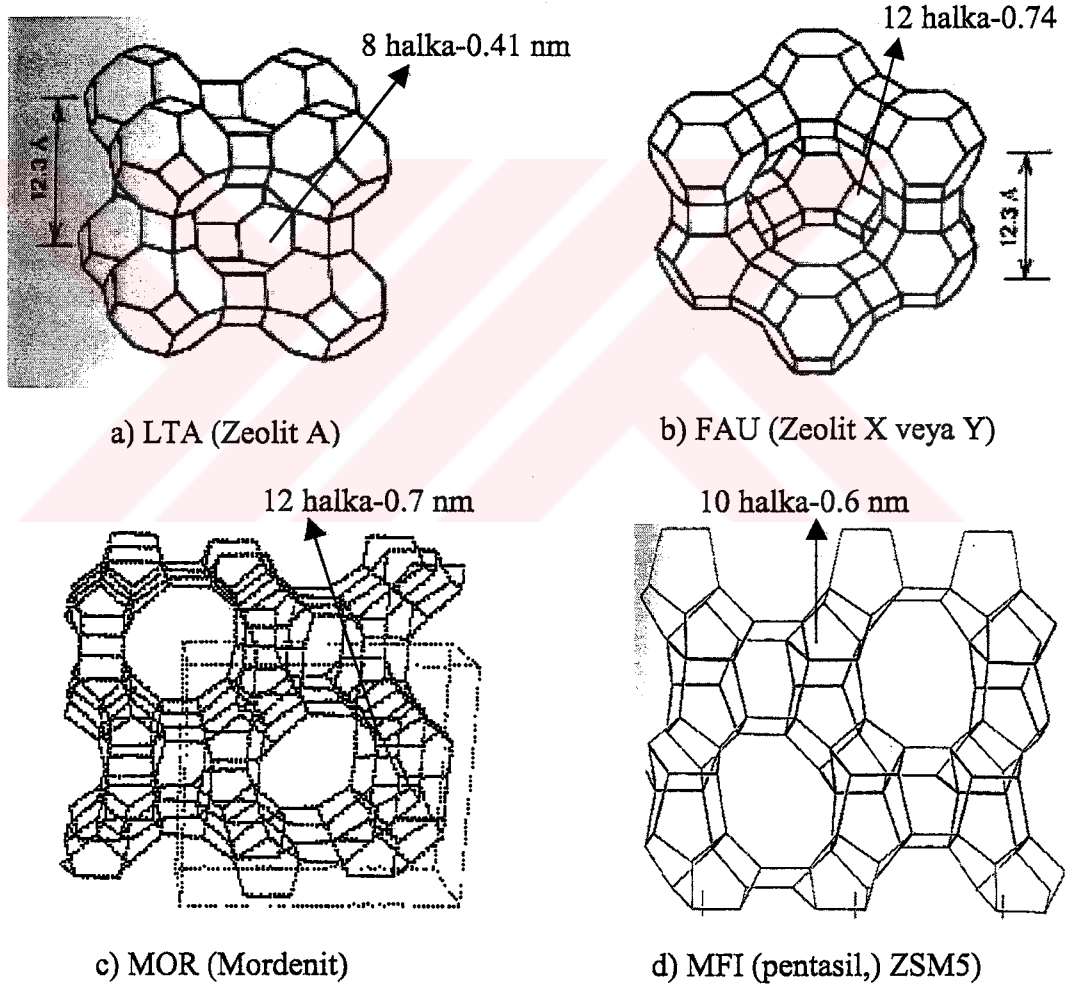


olarak verilebilir. Burada M^{+1} , Na^{+1} ya da K^{+1} gibi tek değerli bir katyon; M^{+2} ise Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} gibi iki değerli bir katyondur. SiO_2/ Al_2O_3 mol oranı (y/x) zeolit türüne bağlı olarak 1-5 arasında değişir.

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_2 veya Al_2O_3 tetraederidir. Bu tetraeder merkezinde oksijenden çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan bir silisyum iyonu kendisini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliği kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşir. Tetraederlerin uzayda değişik biçimlerde birleşmelerinden zeolitlerin bir bal peteğine benzer gözenek ve kanalları içeren kristal yapısı oluşur. Silisyum iyonunun yerinde alüminyum iyonunun bulunduğu tetraederlerin elektrik yükünün dengelenmesi ve karalı bir kristal yapısı için ek bir + yüke ihtiyaç vardır. Bu ek + yük değiştirilebilir katyonlardan sağlanır.

Bazı zeolitlerin yapıları tetraederlerin oluşturduğu çokyüzlüler tarafından daha iyi tanımlanabilir. Bu çokyüzlülerin en önemlilerinden biri olan kesik kübik oktaederlerden oluşan A, X, mordenit ve pentasil zeolitlerin kristal yapıları Şekil 2.3 te,

gösterilmiştir. 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. Pencere boyutları 4-12 arasında oksijen iyonu (ve eşit sayıda alüminyum ya da silisyum iyonu) içerir.



Şekil 2.3. Çeşitli zeolitlerin kristal yapıları

Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8-10 ya da 12 elemanlı halkalardan meydana gelir. Bu pencerelerin boyutları sırasıyla 5, 6, 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 (örneği su) bu pencerelerden geçebilir.

Bazı zeolitlerin boşluk sistemleri, pencerelerle birbirine bağlanmış gözenekler yerine bir kanallar sistemi olarak daha iyi tanımlanabilir. Bu duruma örnek olarak mordenit zeoliti gösterilebilir. Bu kanalların pencere boyutları yine pencereleri oluşturan halkaların eleman sayısına bağlıdır. Zeolitlerin boşluk sistemleri 1, 2, ya da 3 boyutta uzanabilir.

Başta da belirtildiği üzere 150 ye yakın zeolit laboratuvarlarda sentez edilmiştir. 7 tür zeolit mineralinin de doğada mevcut olduğu bilinmektedir. Endüstriyel önemi olan bazı zeolitler ve bunların özellikleri Tablo 2.3 ve Tablo 2.4 te mevcuttur (İzumi vd., 2002). Zeolitlerin $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı belirli sınırlar içinde değiştirilebilir. Zeolit A ve zeolit X de bu oran yaklaşık 2' dir. Zeolitler için bu oran ulaşılabilir en yüksek alüminyum miktarıdır. Löwenstein kuralı uyarınca bir oksijen iyonu iki alüminyum iyonuna bağlanamaz, yani $\text{Al} \cdot \text{O} \cdot \text{Al}$ bağları oluşturulamaz. Bu durumda zeolit A ve X bilinen gözenekli maddeler arasında en heterojen iç yüzeyi olan maddelerdir.

Tablo 2.3. Yapay zeolitlerin fiziksel özellikleri

Kristal	A tipi			Faujasit	
Adsorbent adı	3A	4A	5A	X	Y (USY içerir)
Kimyasal formülü	$\text{K}_{12}(\text{AlO}_2-\text{SiO}_2)_{12}$	$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2-\text{SiO}_2)_{12}$	$\text{Ca}_{86}(\text{AlO}_2-\text{SiO}_2)_{12}$	$\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}$	$\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{136}$
Kristal yapısı	Kübik sistem			Kübik sistem	
Kafes Sabiti (Å)	12.3			12.5	12.35
Si/Al oranı	0.9-1.0			1.0-1.5	1.5-100
Gerçek yoğunluk, ρ_s , g/cm ³	1.69	1.52	1.48	1.54	1.54-1.42
Gözenek çapı, d, (Å)	3.0	3.8	4.3	8.1	8.1
Adsorpladığı gaz	NH_3 , H_2 , H_2O	CO_2 , Ar, O_2 , N_2 , Kr, Xe, CH_4	C_3H_6 , CF_2Cl_2 , CF_4 , i-bütan	N_2 , O_2 , Kr, Xe, asidik gaz, organik çözücü gazlar	

Tablo 2.4. Doğal zeolitlerin fiziksel özellikleri

Kristal	Pentasil		Mordenit (USM içerir)	Mezo gözenekli silikat
Adsorbent adı	ZSM-5	Silikalkit		
Kimyasal formülü	$\text{Na}_m(\text{AlO}_2)_m(\text{SiO}_2)_n$ ($n/m > 10$)		$\text{Na}_8(\text{AlO}_2)_8$ (SiO_2) ₄₀	-----
Kristal yapısı	Rombik sistem		Rombik sistem	Amorf
Kafes Sabiti (A°)	13.4-100		7.5-100	12-100
Si/Al oranı	10		5-100	4
Gerçek yoğunluk, ρ_s , g/cm ³	1.76		1.70	1.70
Gözenek çapı, d, (A°)	5.4-5.6	5.1-5.5	6.7-7.0	10-90
Adsorpladığı gaz	N ₂ , O ₂ , Kr, Xe, asidik gaz, organik çözücü gazlar		N ₂ , O ₂ , Kr, Xe, asidik gaz, organik çözücü gazlar	N ₂ , O ₂ , Kr, Xe, asidik gaz, organik çözücü gazlar

Çünkü alüminyum silikat yapısı içine yerleşen katyonlar yüksek elektrostatik alan gradyenleri oluştururlar. Bu zeolitler su gibi polar moleküller ile polarize olabilen moleküllere yüksek ilgi ve seçicilik gösterirler ve kurutma ve saflaştırma uygulamalarında geniş ölçüde kullanılmaları bu özelliklerine dayanır.

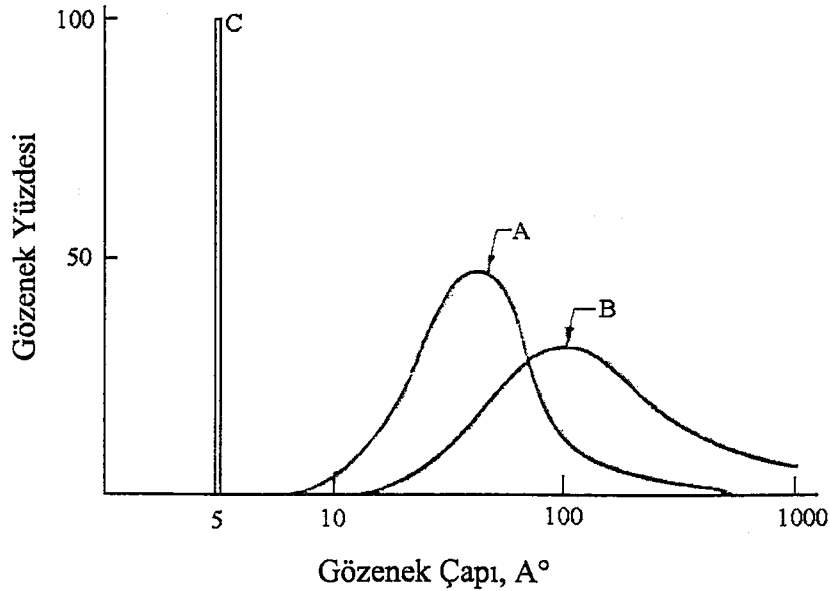
Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri, daha önce de belirtildiği gibi, bal peteğine benzer tekdüze, mikro gözenekli bir yapıya sahip olmalarıdır. Bu mikro gözenekler yine mikro pencerelerle birleşip bir, iki, ya da üç boyutlu boşluk sistemleri oluştururlar. Üç boyutlu sistemlere yapay A ve X zeolitleri örnek olarak gösterilebilir. Diğer bazı zeolitlerde ise boşluk sistemleri kanallar biçimindedir. Mordenit zeolitinin bir boyutlu kanallar biçiminde bir boşluk yapısına sahip olduğu söylenebilir.

Zeolitlerde pencere çapları zeolitinin 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. 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 2.4). Zeolitlerin bu iki adsorplama özelliği önceleri gerçekleştirilemeyen bazı arıtma ve ayırma işlemlerini bugün mümkün kılmıştır.

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. Zeolitlerin adsorbent olarak kullanım alanları ikiye ayrılır: Arıtma ve ayırma. Arıtma gaz akımından istenmeyen safsızlıkların tutunması olarak tanımlanabilir. Ayırma işleminde ise adsorplanan madde karışımın önemli bir kısmını teşkil eder. Genel olarak arıtma uygulamalarının zeolitlerin polar yada polarize olabilen moleküllere olan yüksek kapasite ve seçiciliği özelliklerine ve ayırma işlemlerinin ise zeolitlerin molekül eleme özelliğine dayandığı söylenebilir. Örneğin 3A zeolitinin etilen fabrikalarında parçalanma ürünü gazın kurutulmasında kullanımında, etilen ve daha ağır doymamış hidrokarbonların bu zeolit tarafından tutulması bu yolla olmaktadır.



Şekil 2.4. Bazı adsorbentlerin gözenek boyut dağılımı, A: silika jel, B: aktif karbon, C: 5A zeoliti.

Zeolitlerin adsorbent olarak kullanım alanları tablo 2.5 te verilmektedir. Zeolitlerin katalizör ve iyon değıştirci olarak ta büyük bir kullanım alanı bulunmaktadır (Yücel ve Çulfaz, 1984).

Tablo 2.5. Zeolitlerin adsorplama alanında başlıca kullanım alanları

Aritma İşlemleri	Ayırma İşlemleri
1. Kurutma; doğal gaz, parçalanma ürünü gazlar (etilen fabrikalarında), çift camlı pencereler, soğtma sistemleri soğutucu devreleri,	1. Normal parafin/izoparafın ayrılması,
2. CO ₂ tutulması; doğal gaz, havanın sıvılaştırılmasıyla ayrılması,	2. Ksilenlerin ayrılması,
3. Kükürt bileşiklerinin tutulmasında; doğal faz ve sıvılaştırılmış petrol gazlarının saflaştırılmasında ,	3. Olefinlerin ayrılması,
4. Çevre kirlenmesinin önlenmesi; Hg, NOx ve SOx' in atık akımdan tutularak ayrılmasında.	4. Havadan oksijen ve azot eldesi,
	5. Şekerlerin (fruktoz ve-dekstroz-polisakkarid) ayrılması.

Toprak: Günümüzde milyonlarca sayıda bulunan yer altı petrol depolama tanklarından sızan ve petrol atıkların çevreye atılması sonucu oluşan hidrokarbonların toprakta taşınması olayına, toprağın karakteristik yapısının büyük etkisi bulunmaktadır (Varol, 1997). Toprak mineral madde, hava ve su olmak üzere dört temel öğeden oluşmaktadır. Genel olarak toprak %50 oranında katı madde %50 oranında hava ve su içermektedir. Katı maddeler inorganik ve organik olarak ikiye ayrılır. Mineral orijinli olanlar (inorganik maddeler) bütün hacmin %45' ini, organik maddeler ise %5' ini oluştururlar. Özellikle akarsu, göl, yer altı su kaynakları ile denizin bulunduğu bölgelerdeki toprakların yapısındaki su miktarının %25'in üzerinde olduğu sanılmaktadır. Geriye kalan kısım atmosferik havanın bileşimine benzer, fakat daha dinamik olup organik ayrışmalar sonucu bileşimi değışen havadır (Cabbar, 1991; Akalan, 1987).

Dünya yüzeyinde bin kadar toprak çeşidi bulunmaktadır. Bu toprakların fiziksel ve kimyasal özelliklerini iklim, yağmur, bitki örtüsü, mikrobiyolojik aktivite ve kimyasal taşınım olayları etkilemektedir. Toprak sınıfı, partikül boyutu, gözeneklilik, geçirgenlik, yüzey alanı, organik madde miktarı ve iyon değıştirme kapasitesi toprağın karakterini tanımlar. Partikül boyutuna göre toprağın sınıflandırılması aşağıda verildiği

gibidir. Partikül çapı 2.0-1.0 mm ise; çok kalın kum, 1.0-5.0 mm ise; kalın kum, 0.5-0.25 mm ise; orta kum, 0.25-0.125 mm ise; ince kum, 0.125-0.062 mm ise; çok ince kum, 0.062-0.002 mm ise; çamur, 0.002 mm' den küçükse kil denir (Chen, 1992).

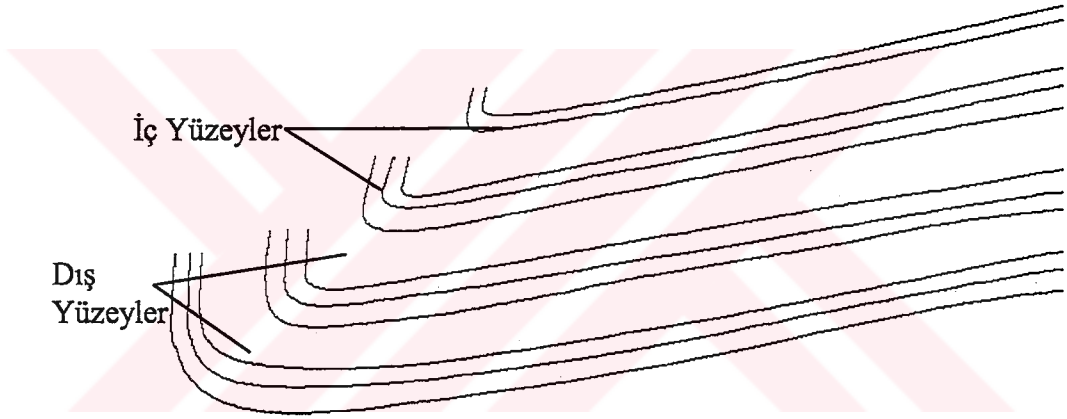
Dünya yüzeyini kaplayan toprakların çok büyük bir bölümü ve Türkiye topraklarının neredeyse tamamı mineral orijinlidir. Toprakların yapısında kayaların ufalanma ve ayrışmaları sonucu açığa çıkan ya da sonradan oluşan iki tip mineral vardır. Bunlardan bir kısmı ana kayadan fiziksel olarak ayrıştıktan sonra kimyasal değişime uğramadan aynen kalanlar olup bunlara orijinal veya primer mineraller adı verilir. Örneğin kuvars topraklarda en fazla rastlanan primer maddelerden biridir. Ayrışma sırasında, orijinal bileşimlerini değiştirerek tamamen farklı bir yapı ve bileşim oluşturan minerallere sekonder mineraller adı verilir. Kil minerallerinin büyük bir kısmı ile hematit, limonit ve jips sekonder minerallerin önemli örneklerindendir (Akalan, 1987).

Toprak fiziksel ve kimyasal yönden en aktif ve en önemli yapı maddeleri olan mineral ve organik kolloidlere sahiptir. Literatürde mineral kolloidler kil olarak, organik kolloidler ise humus olarak adlandırılmaktadır. Yüzey topraklarında bulunan kil mineralleri, genellikle dikkate değer miktarda humus ile karışık bulunmaktadır. Bunlara organik kolloidler denmektedir. Humus, killere benzer kolloidal yapıya sahip bir madde olarak kabul edilmektedir. Yüksek derecede negatif yüklü anyon ve adsorbe edilmiş bir katyonlar kılıfı ile çevrilidir. Toprakta bulunan mineral kolloidler, bir başka ifadeyle kil mineralleri; iyonları ve molekülleri tutma ve değiştirme, su ve gazları adsorbe etme, şişme ve büzülme özelliklerine sahiptir (Yaşyerli, 1997).

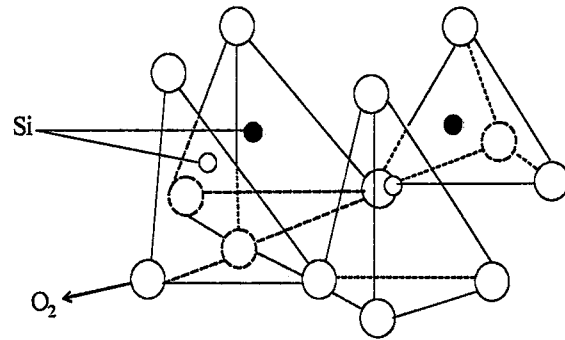
Genel olarak, humus ve killerin içerdikleri katyonlar aynı olmakla beraber anyonlar farklıdır. Kompleks humus anyonu, silikat killerindeki alüminyum, silisyum ve oksijenden farklı olarak karbon, hidrojen ve oksijenden oluşur. Ancak humusun katyon kapasitesi, silikat kil minerallerinden olan montmorillonitin katyon kapasitesinden daha yüksektir. Bunun yanında partikül boyutu homojen değildir. Ayrıca killeri gibi durağan olmayıp, nispeten daha dinamik bir yapıya sahiptir (Akalan, 1987).

Genellikle sulu magnezyum ve alüminyum birleşmesi ile oluşan, plastiklik özelliği gösteren nemli çok ince (2 mikrondan küçük partikül çaplı) taneli boyuttaki doğal toprak materyale bilimsel terminolojide kil denir. Kil minerali ayrıca allofan tipi hariç kristalize olmuş -OH gruplarını ihtiva eden silikatlar şeklinde de tanımlanabilir.

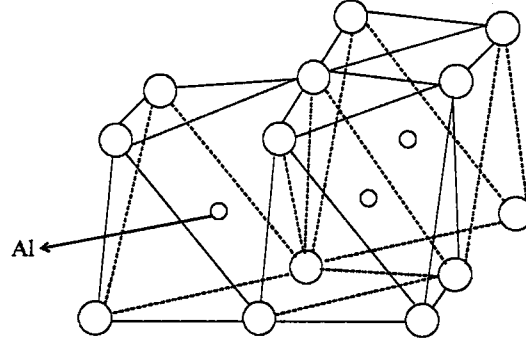
Toprakların pratikte gözlenen fiziksel özellikleri, kil tipi ve miktarı tarafından büyük ölçüde etkilenmektedir. Kil mineralleri, feldispat, mika ve diğer silikatların ayrışmaları ile oluşan hidroalüminyum ve demirsilikatlardır. Büyük bir bölümü sekonder mineraller şeklindedir (Akalın, 1987; Varol, 1997; Yaşyerli, 1997). Silikat kil mineralleri, silikat minerallerinin ayrışması sonucu yeniden meydana geldiklerinden sekonder mineraller adını alırlar. Silikat killeri Şekil 2.5 de görüldüğü gibi, silis levhaları ile alüminyum levhaların bağlanmaları sonucu oluşan kristal ünitenin, üst üste dizilmesiyle meydana gelir. Silis levhaları Şekil 2.6; silis tetraederlerin yan yana dizilip bağlanması sonucu, alüminyum levhaları ise Şekil 2.7; alüminyum oktaederlerin yan yana dizilip bağlanmasıyla oluşur.



Şekil 2.5. Kil kristalinin şematik gösterimi

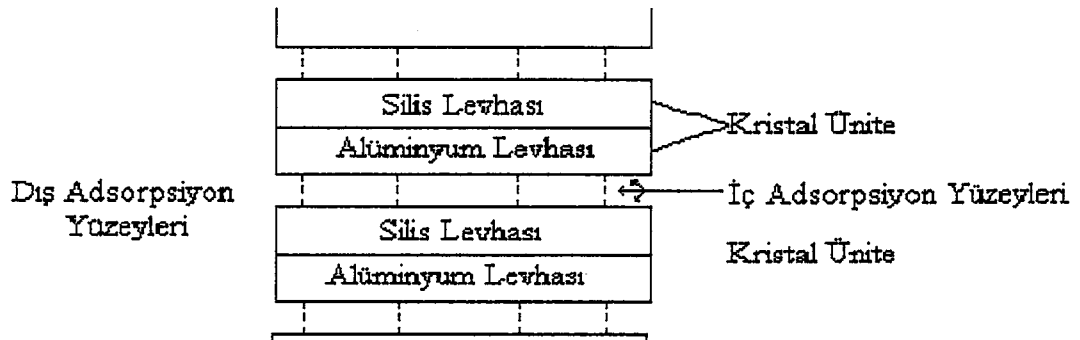


Şekil 2.6. Hegzagonal bir bağ oluşturan silisyum tetrahedran levhası

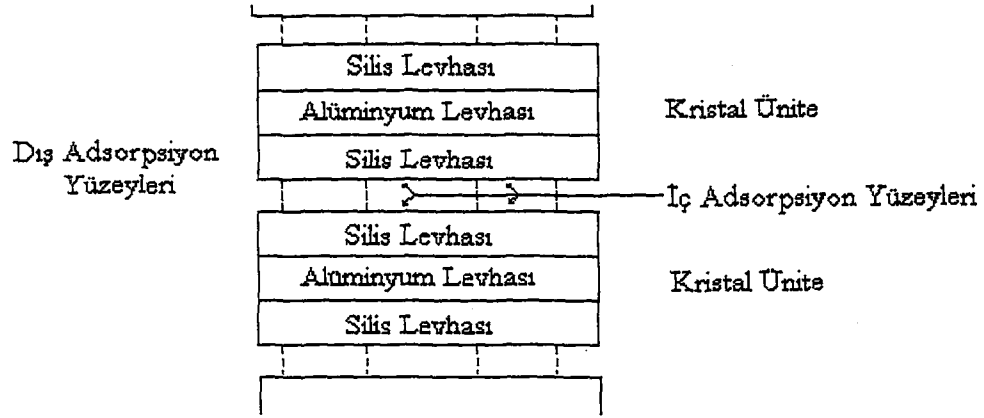


Şekil 2.7. Hegzagonal bir bağ oluşturan silisyum tetrahedran levhası

Birçok kil mineral grubu arasında silikat kil minerallerinden iki grup en önemlileridir. Bunlar; kaolinit ve montmorillonit gruplarıdır. Kaolinit grubu kil mineralleri Şekil 2.8’ de görüldüğü gibi 1:1 kristal yapısındadır. Kristal ünitelerinin diziliş simetrilerinden doğan bazı farklar nedeniyle değişik özellik gösterirler. Üst üste gelen ünitelerin birbiriyle karşılıklı olan hidroksil ve oksijenleri, hidrojen aracılığıyla çok sıkı bağlıdır. Bu nedenle üniteler arası boşluk esnek değildir, levha aralarına su ve iyonlar girememektedir. Etkili yüzeyler yalnız dış taraftadır. Kristal yapıların özelliği nedeniyle plastik, kohezyon, adhezyon, şişme ve çatlama özellikleri, diğer silikat killerin yapısından daha zayıftır. Şekil 2.9’ da görüldüğü gibi montmorillonit grubu kil mineralleri ise 2:1 kristal yapıdadır.



Şekil 2.8. Kaolinit kilinin basit şekli



Şekil 2.9. Montmorillonit kilinin basit şekli

İki silisyum arasına giren alüminyum levhaların gevşek O-O (oksijen-oksijen) köprüleriyle bağlanarak üst üste dizilmeleri sonucu oluşurlar. Bu bağlar zayıf olduğundan, su molekülleri ve iyonlar, üniteler arasındaki boşluklara kolayca girebilmekte ve aralığın genişlemesine neden olmaktadır. Suyun girmesi ile montmorillonit şişer ve su kili terk edince yüksek plastiklik özelliği kazanır. İç yüzeyleri oldukça geniş ve katyon değişim kapasitesi oldukça yüksektir (Yaşyerli, 1997; Varol, 1997).

Kil minerallerinin dış yüzeyinde bulunan hidroksil grupları, minerallerin kırılan kenar ve köşelerinden doymamış negatif elektriksel yük alanlarının ortaya çıkmasına neden olur. Alüminyum levhasına bağlı bulunan bu grupların hidrojenleri yüksek pH' da bozunurlar ve koloidal yüzeye bağlı bir negatif yük kazandırır. Bu da kil türlerine elektronegatiflik kazandırır. Diğer taraftan kristal şebeke içerisinde bir iyonun yerini düşük değerlikli bir iyonun alması da kil mineralinde negatif yükün oluşmasına neden olur. Örneğin montmorillonit kilinin ideal alüminyum levhalarındaki alüminyumun yerini iki değerlikli magnezyum iyonları alırsa doyurulamayan negatif bir valans açıkta kalır.

Killerin 2:1 kristal yapılı olanlarında adsorpsiyon yetenekleri, çoğunlukla yukarıda açıklanmış bulunan iyonik yer değiştirme olayı ile kazanılmıştır (Akalan, 1987).

Toprakta kolloidal halde bulunan kil ve organik madde geniş bir yüzeye sahip olduklarından, su ve iyonları bünyelerinde tutarlar. Kolloidal yüzeylerde adsorbe

edilmiş olan bir katyonun yerine, toprak çözeltilisindeki kaynaklardan birinin alınarak, daha önce adsorplanan katyonun toprak çözeltilisine geçmesi sonucu katyon değişimi meydana gelir.

Anyon değişimi ise; katyon değişimine göre daha düşük seviyede olmaktadır. Anyonlar kil minerallerinde $-OH$ grupları ile yer değiştirirler. Bu gruplar montmorillonit kiline göre kaolinit kilinde daha fazla bulunmaktadır.

Diğer Adsorbentler: Yukarıda anlatılan adsorbentlerin dışında ticari olarak önemi bulunan başka adsorbentlerde söz konusudur. Titanyum, çinko ve magnezyum oksitleri içeren metal oksitler, Ni, Fe, La, Al, H içeren metal matriks alaşımlarından hazırlanan özel olarak geliştirilmiş gözenekli metal hidrürler ve dispersiyona uğramış metal, zeolit ve grafitten yapılan kompozit adsorbentler bu adsorbenlerden bazılarıdır.

2.2.2. Uçucu Organik Bileşiklerin Gözenekli Katılarda Taşınımı ve Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Dolgulu kolonlarda difüzyon ve adsorpsiyon araştırmaları için genellikle gaz kromatografi tekniği kullanılır. Literatürde yapılan ilk çalışmalarda dolgulu yatakta pulse-tepki deneylerinden etkin difüzyon ve adsorpsiyon denge sabitlerinin elde edilebileceği kromatografik teoriyle gösterilmiştir. Burada kullanılan metot, sistemin çıkışından alınan piklerin momentlerinin taşınım, adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon denge parametrelerinin fonksiyonları olduğu gerçeğine dayanır (Schneider ve Smith, 1968). Dolgulu yatak sistemlerinde moment ifadeleri eksenal dağılma katsayıları ve film kütle transferi gibi partikül içi hız parametrelerini içerir. Daha sonraki çalışmalarda pelet içi adsorpsiyon denge ve hız parametrelerinin bulunabilmesi için tek pelet kromatografik tekniği geliştirilmiştir (Doğu ve Smith, 1975, 1976). Bu dinamik metotta Wicke-Kallenbach tipi difüzyon hücresi kullanılmıştır. Kromatografik yöntemde tek pelet tekniğinin en önemli avantajı pelet dışı kütle transfer etkileri ve bunlara bağlı parametrelerin ihmal edilebilmesidir (Doğu vd., 1987, 1991). Bu teknik iki dağılımlı gözenek boyut dağılımına sahip gözenekli katılarda gözenek içi difüzyonun incelenmesinde (Ercan, 1980) ve katalitik olmayan akışkan-katı reaksiyonları için hız parametrelerinin bulunmasında da kullanılmıştır. (Doğu ve Aygün, 1986). Ayrıca bu

teknik kullanılarak gözenekli katılarda viskoz akış ve difüzyon analizleri de yapılmıştır (Doğu vd., 1989). Tek pelet pulse-tepki dinamik metodu ile gerek tek dağılımlı gerekse iki dağılımlı gözenekli katılarda etkin difüzyon, adsorpsiyon denge ve adsorpsiyon hız sabitleri gibi parametreler hızlı ve güvenilir şekilde bulunabilmektedir. Bu metodun en önemli avantajlarından biri az sayıda deney verilerinden birden fazla deney verilerinin elde edilebilirliğidir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda da tek pelette pulse-tepki dinamik metodu kullanılarak çeşitli uçucu organik kirleticilerin adsorpsiyon ve difüzyon mekanizması incelenmiştir (Cabbar, 1991; Cabbar vd., 1994). Bu teknikte, birinci moment ifadesi adsorplanan izleyiciler için adsorpsiyon denge sabiti ve etkin difüzyon katsayısı terimlerini birlikte içermektedir. Birinci moment verilerinden adsorpsiyon denge sabiti bulunurken, etkin difüzyon katsayısı bağımsız olarak değerlendirilmesi istenir. Bu nedenle inert pulse-tepki deneylerinin yapılmasıyla bulunan birinci moment değerleri, etkin difüzyon sabitinin bulunmasında kullanılmıştır.

Son zamanlarda taşınım ve adsorpsiyon parametrelerinin bulunmasında daha hızlı ve basit olan bir taraflı tek pelet pulse-tepki metodu geliştirilmiştir (Doğu vd., 1996; Yaşyerli, 1997 ; Yaşyerli vd., 1999).

2.2.2.1. Kuru Ortamda Uçucu Organik Bileşiklerin Taşınımı ve Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Uçucu organik bileşiklerin gözenekli katılarda taşınımı ve adsorpsiyon-desorpsiyon hızlarının belirlenmesi üzerine literatürde çeşitli çalışmalar bulunmaktadır.

Katalizör olarak ta kullanılan aktif aluminada uçucu organik maddelerin sorpsiyonuyla ilgili literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Doğu ve Smith, 1976 tek pelet çift yönlü difüzyon hücrelerini kullanarak dinamik yöntemle çeşitli sıcaklıklarda skilo propanın α -aluminadaki adsorpsiyon katsayılarını bulmuşlardır. Bulunan katsayılar yardımıyla mevcut sistem için adsorpsiyon ısısı -5.1 Kcal/gmol olarak belirlenmiştir. Güvenli sonuçlar verdiği belirtilen bu yöntemle daha sonra yapılan bir çalışmada etilenin α -aluminadaki adsorpsiyon ısısı da -4.93 Kcal/gmol olarak tespit edilmiştir ve literatürle uyum içinde olduğu belirtilmiştir (Ercan, 1980).

Literatürde aktif karbon üzerinde uçucu organik bileşiklerin buhar faz adsorpsiyonuyla ilgili bir çok çalışma mevcuttur. Chiang vd. (2001) tarafından yapılan

bir çalışmada aktif karbon yatağında uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonunun sıcaklığa ve gözenekliliğe bağlılığı incelenmiştir. Uçucu organik bileşik olarak benzen, karbon tetraklorür, triklor metan ve diklor metan ve adsorbent olarak ta üç farklı tip aktif karbonun kullanıldığı bu çalışmada, benzenin diğer bileşiklere göre daha etkin adsorplandığı ortaya konmuştur. Diğer bir çalışmada ise benzen ve toluen gibi aromatik hidrokarbon buharlarının aktif karbon kullanılarak etkin bir şekilde giderildiği belirtilmiştir (Wang vd., 1999). Yun vd. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada ise benzenin bir aktif karbon yatağındaki adsorpsiyon ve rejenerasyonunun sıcaklık ve konsantrasyon verileri yardımıyla simulasyon yapılmış ve buna ilişkin matematiksel model ortaya konulmuştur. Bu çalışmada deneysel verilerle matematiksel modelin uyum içinde olduğu belirtilmektedir.

Zeolitler polar ya da polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi gösterirler. Bu özelliğin temelinde, kristal yapısının anyonik niteliği ve bu yapının elektrik yükünü dengeleyen kationların neden olduğu elektrostatik alan bulunmaktadır (İzumi vd., 2002). Pires vd. (2001) metanol, propanon, trikloroetilen (TCE) ve trikloroetan (TCA) gibi uçucu organik bileşiklerin zeolit ve desteklenmiş killerdeki adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada metanol, TCE ve TCA' nın çeşitli zeolitler (NaY ve NaHY gibi) üzerine adsorpsiyonunun bu uçucu organik bileşiklerin dipol momentlerine bağlı olduğu ifade edilmektedir. Ayrıca Cu- ve Co-MFI-tipi zeolit kristallerinde uçucu hidrokarbonların etkin difüzyon katsayıları incelenerek kristal içi difüzyon katsayısının aktif bölgelerin tipiyle (proton, Cu, Co iyonları) parafinler için 1/100 ve olefinler için 1/1000 oranında değiştiği ifade edilmektedir (Masuda vd., 2001).

Doğu vd. (1993) benzenin kuru topraktaki (kaolin) davranışını dört ayrı sıcaklıkta incelemiş ve benzenin toprakta hem tersinmez hem de denge adsorpsiyonu mekanizmaları ile güçlü bir adsorpsiyona uğradığını göstermişlerdir. Klorlu hidrokarbonların toprak içerisindeki taşınımında adsorpsiyonun hidrokarbonlardaki klor sayısından çok, klorun karbona bağlanma yerine göre değişim gösterdiği bulunmuştur (Cabbar vd., 1994).

Bir başka çalışmada ise Al^{+3} ve Ca^{+2} iyonları ile doyurulmuş toprak ve kuru montmorillonit kilinde, benzenin asorpsiyon ve desorpsiyonu incelenmiştir. Sonuçta benzenin Al ile doyurulmuş kilde, Ca ile doyurulmuş kilden üç kat ve topraktan yedi kat daha fazla tutunduğu gözlenmiştir (Rogers vd.' den Cabbar vd., 1991).

Uçucu hidrokarbon bileşiklerinin taşınımına toprak organik maddesinin de etki ettiği literatürde mevcuttur. Bu etkinin adsorpsiyonu azaltıcı yönde olduğu ifade edilmiştir (Yaşyerli, 1997; Varol, 1997).

Yapılan bir diğer çalışmada uçucu organik bileşiklerin giderilmesinde adsorbent olarak yapı itibariyle desteklenmiş killerin kullanılabileceği belirtilmektedir (Pires vd., 2001).

2.2.2.2. Nemli Ortamda Uçucu Organik Bileşiklerin Taşınımı ve Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Bir çok adsorpsiyon uygulamasında önemli miktarda yer alan nemin de çalışmalar esnasında göz ardı edilmemesi gerektiği vurgulanmaktadır. Yüksek nem adsorplama özelliğinden dolayı silika jel büyük oranda kurutucu olarak kullanılmaktadır (Ruthen, 1984). Yapılan literatür araştırmasında aktif karbon ve zeolit için buhar faz adsorpsiyonunda nemli ortamların etkisinin incelenmesine ilişkin çalışmalara pek rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışmanın bir kısmında zeolit 4A da uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonunda nemin etkisi de araştırılmıştır.

Toprakta göz ardı edilemeyecek miktarda su olduğu gerçeği düşünülerek bu konu üzerine de bir takım çalışmalar yapılmıştır. Toprakta uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonunda suyun etkisi aşağıdaki şekilde özetlenebilir: Çok düşük nemlerde, mineral yüzeylerde uçucu organik bileşiklerin buhar-katı adsorpsiyonu daha fazladır ve toprak yüzey alanıyla önemli bir ilişkisi vardır. Diğer taraftan suya doymuş şartlar altında, uçucu organik bileşiklerin ulaşabildiği buhar-katı mineral aktif merkezler yoktur ve adsorpsiyon su fazı içerisinde organik maddenin çözünmesiyle tanımlanır. Ara nemlerde buhar, sıvı ve katı arasında çok fazla denge vardır. Toprak tarafından uçucu organik bileşiklerin tutulması aşağıdaki beş basamakta gerçekleşir (Yaşyerli, 1997).

1. Mineral yüzeylerde buharın adsorpsiyonu
2. Mikro gözeneklerde buharın yoğunlaşması
3. Toprak organik maddesi içinde bölünme
4. Adsorplanmış su filminde çözünme
5. Gaz-sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyon

Unger vd. (1996), fırında kurutulmuş, havada kurutulmuş, tipik nemli yüzey ve suya doyurulmuş yedi farklı toprakta uçucu organik kirleticilerin taşınımını incelemişlerdir. Bu çalışmada su buharının öncelikle mikro gözenekleri doldurduğunu, sonra mezo ve makro gözeneklere tutunduğunu düşünmüşlerdir. Yüksek neme sahip topraklarda, toprak gözeneklerinin tamamen su ile dolduğunu ve bu durumda kuruluk kesrinin sıfır olabileceğini belirtmişlerdir. Orta nemliliklerde ise kuruluk kesrini belirlemek üzere porozimetre ve sorptometre verilerine bağlı olarak bir matematiksel ifade geliştirmişlerdir.

Chiou ve Shoup (1985) ise; kuru toprakta organik bileşiğin sorpsiyon kapasitesini, su buharının önemli ölçüde düşürdüğünü belirlemişlerdir. Bunun sebebini ise; sorpsiyon olayında kuru mineral yüzeyin çok büyük etkisinin olması ve su buharı ortamda olduğunda, su moleküllerinin mineral yüzeyleri kapatması ve bundan dolayı sorpsiyon değerinin düşmesi olarak açıklamışlardır.

Bir başka çalışmada suya doymamış topraklarda hidrokarbon gazlarının gecikme (alı konma) ve difüzyon katsayıları ölçülmüş ve toprak nem oranının artmasıyla gecikme faktörünün azaldığı belirlenmiştir (Batterman vd., 1995).

Cabbar ve McCoy çalışmalarında, adsorpsiyonun özellikle gaz-sıvı ve gaz-katı ara yüzeylerinde oluştuğunu düşünmüşlerdir. Relatif nem fazla iken, mineral yüzeylerde çok katlı su molekülleri oluştuğunu ve uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonunun gaz-mineral ara yüzeyinde çok azaldığını belirtmişlerdir (Cabbar ve McCoy, 1996).

Goss (1993) kuartz kumu ve minerallerinin üzerinde tek katman oluşturan relatif nemin artırılmasıyla gaz-su ara yüzey adsorpsiyonunu incelemiştir. Sonuçta düşük relatif nemlerde uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonunun arttığını göstermiştir.

2.2.2.3. İki Bileşenli Uçucu Organik Bileşik Karışımlarının Taşınımı ve Adsorpsiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Son zamanlarda yapılan çalışmalar uçucu organik bileşiklerin karışım halinde bulundukları durumda gözenekli katılarda adsorpsiyon ve taşınımının incelenmesi üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu konuyla ilgili bir çalışmada benzen ve toluenin ikili buhar karışımının iki farklı geometrideki aktif karbon peletlerinde adsorpsiyon kinetiği araştırılmıştır. Sonuçta silindirik geometriye sahip aktif karbon peletindeki

adsorpsiyonun plaka şeklindeki peletten daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Wang vd., 1999).

Wang ve Do (1999) çoklu bileşen (etan-bütan ve propan- bütan) içeren gaz karışımlarının aktif karbon üzerinde adsorpsiyon kinetiğini incelemiş ve bütanın daha güçlü adsorplandığını tespit etmişlerdir.

Lavanchy ve Stoeckli (1999) literatürde geliştirilen Myers-Prausnitz-Dubinin (MPD) teorisinin üçlü karışımlar için genişletileceğini belirtmişlerdir. Dinamik adsorpsiyonun geliştirilen bilgisayar yöntemiyle birleştirildiğinde oldukça iyi sonuç elde edildiği, ancak 2-kloropropan-su karışımında olduğu gibi çözünmeyen sıvılar varlığında yöntemin uygulanamayacağını ortaya koymuşlardır.

Yapılan diğer bir çalışmada toluen ve 1-propanol saf bileşen ve ikili karışımlarının adsorpsiyon dengesi farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarındaki zeolitlerde incelenmiş ve toluen adsorpsiyonun yalnızca zeolitin alüminyum içeriğine düşük derecede, fakat 1-propanolun yüksek derecede bağlı olduğu bulunmuştur. Bunun 1-propanolun yüksek polaritesinden kaynaklandığı ifade edilmiştir (Sakuth vd.,1998).

3. KURU VE NEMLİ PELETLERDE UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN TAŞINIMININ VE ADSORPSİYONUNUN MODELLENMESİ

Bu çalışmada kullanılan bir taraflı tek pelet adsorpsiyon hücresi etrafında izleyici için yatışkın olmayan durumda yapılan kütle dengesi sonucu elde edilen kısmi diferansiyel denklemlerin çözümü konsantrasyonun hem zaman hem de pelet boyunca değişimi nedeniyle oldukça zordur. Ancak moment tekniğinin kullanımıyla bu denklemlerin Laplace alanında çözümleri bulunarak, taşınım parametrelerinin bulunması mümkün olur.

3.1.Genel Moment İfadesi

Moment teorisi literatürde detaylı olarak verilmiştir (Uyanık, 1977). Herhangi bir n. dereceden genel moment ifadesi aşağıdaki şekilde tanımlanabilir:

$$m_n = \int_0^{\infty} t^n C_A(t) dt = (-1)^n \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^n \bar{C}_A}{ds^n} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikten yararlanarak izleyici miktarı yani tepki pikinin alanını veren sıfırıncı moment şu şekilde ifade edilebilir:

$$m_0 = \int_0^{\infty} C_A(t) dt \quad (3.2)$$

Birinci moment;

$$m_1 = \int_0^{\infty} C_A(t) t dt \quad (3.3)$$

ortalama alı konma süresi olarak tarif edilen birinci mutlak moment, μ_1 :

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_0} = \frac{\int_0^{\infty} C_A(t) t dt}{\int_0^{\infty} C_A(t) dt} \quad (3.4)$$

İkinci merkezi mutlak moment (varyans) , μ_2 , aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\mu_2 = \frac{m_2}{m_1} - \left(\frac{m_1}{m_0} \right)^2 = \frac{\int_0^{\infty} C_A(t - \mu_1)^2 dt}{\int_0^{\infty} C_A(t) dt} \quad (3.5)$$

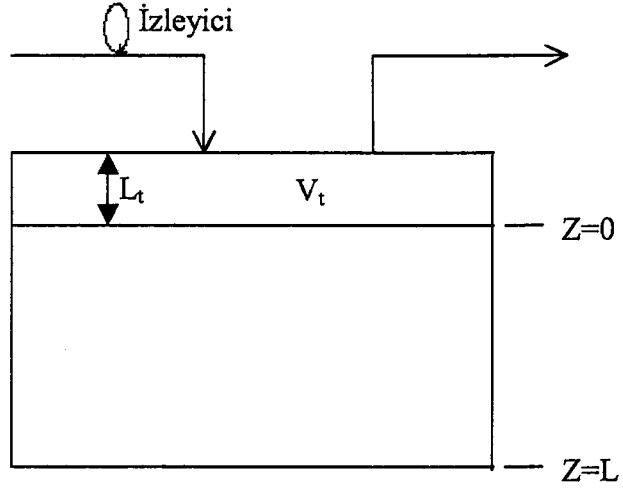
Konsantrasyonun Laplace alanındaki çözümü ise aşağıdaki eşitlikle verilebilir:

$$\bar{C}_A(s) = \int_0^{\infty} C_A e^{-st} dt \quad (3.6)$$

Laplace alanındaki bu fonksiyonun moment ifadelerini bulmak için n. dereceden türev alındıktan sonra s' nin sıfıra yaklaştığı durum için limit alınması gerekir.

3.2. Sonlu Bir Pelet İçin Moment İfadeleri

Şekil 3.1' de gösterilen bir taraflı tek pelet adsorpsiyon hücresinde sonlu pelet için elde edilecek matematiksel ifadeler, hücrenin üst bölmesinde tam bir karışmanın olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir.



Şekil 3.1. Bir taraflı tek pelet adsorpsiyon hücresi

Gözenekli pelet içerisinde izleyici için kütle korunumu aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$\epsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \rho_p N_i \quad (3.7)$$

Burada C_i izleyicinin pelet içerisindeki konsantrasyonu, D_e etkin difüzyon katsayısı, ϵ_p pelet gözenekliliği, ρ_p pelet yoğunluğu ve N_i izleyicinin katı yüzeyine adsorplanma hızıdır. Eşit. (3.7)'nin sol tarafındaki terim izleyicinin birikim hızını, sağ tarafındaki ilk terim ise izleyicinin aksel yönde moleküler difüzyonla taşınım hızını ve ikinci terimde izleyicinin adsorplanma hızını ifade etmektedir. Yukarıdaki ifadelerin tümü lineer adsorpsiyonun (seyreltik karışımlar durumunda) söz konusu olduğu durum için geçerlidir (Doğu ve Smith, 1976). Tek pelet adsorpsiyon hücresinin üzerindeki boşlukta izleyici için kütle korunumu eşitliği ise şu şekilde yazılabilir:

$$-FC_A + D_e \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right)_{z=0} A = V_t \frac{dC_A}{dt} \quad (3.8)$$

Burada F taşıyıcı gaz akış hızı, C_A izleyicinin üst bölmedeki konsantrasyonu, A peletin kesit alanı, V_t üst bölme hacmidir. Sonlu uzunluktaki pelet için başlangıç ve sınır şartları;

$$t=0 \quad ; \quad C_i = 0 \quad (3.9)$$

$$z=0 \quad ; \quad C_i = C_A \quad (3.10)$$

$$z=L \quad ; \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad (3.11)$$

$$t=0 \quad ; \quad C_A = C_0 \quad (3.12)$$

şeklindedir. Burada C_0 izleyicinin üst bölmedeki başlangıç konsantrasyonudur. Eşit. 3.8 deki C_A 'nın Laplace alanındaki çözümü şu şekildedir:

$$\bar{C}_A = \frac{C_0 \tau}{s\tau + 1} + \left(\frac{D_e A}{F} \right) \left(\frac{1}{s\tau + 1} \right) \frac{d\bar{C}_i}{dz} \Big|_{z=0} \quad (3.13)$$

Eşit. 3.7' nin Laplace alanındaki çözümünden $\bar{C}_i$ ifadesi bulunur.

$$\bar{C}_i = -\bar{C}_A \frac{\sinh mL}{\cosh L} \sinh mz + \bar{C}_A \cosh mz \quad (3.14)$$

Elde edilen bu eşitlik uygun formatta Eşit. 3.13' te yerine konarak $\bar{C}_A$ için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\bar{C}_A = \frac{C_0 \tau}{\left(\frac{D_e A}{F L} \right) (mL) \tanh(mL) + s\tau + 1} \quad (3.15)$$

Burada m farklı adsorpsiyon mekanizmaları için Tablo 3.1' de verilmiştir. τ ise adsorpsiyon hücresinin üstündeki boşluktan geçiş süresidir ve şu şekilde verilebilir:

$$\tau = \frac{V_t}{F} \quad (3.16)$$

Yukarıda bahsedilen moment tariflerinde elde edilen $\bar{C}_A$ değeri yerine konulup gerekli matematiksel işlemler yapılarak, denge adsorpsiyonu, tersinir adsorpsiyon, tersinmez adsorpsiyon ve inert izleyici için ortalama kalış süresi ve varyans ifadeleri elde edilir.

3.2.1. Denge Adsorpsiyonu İçin Momentler

Genel moment ifadesi tanımı ve Tablo 3.1 kullanılarak denge adsorpsiyonu için birinci mutlak moment ve ikinci merkezi moment ifadeleri elde edilebilir.

$$m_0 = C_0 \tau \quad (3.17)$$

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_0} = \tau + \frac{AL}{F} (\epsilon_p + \rho_p K_i) \quad (3.18)$$

$$\mu_2 = \frac{m_2}{m_0} - \mu_1^2 = \left[\tau + \left(\frac{AL}{F} \right) (\epsilon_p + \rho_p K_i) \right]^2 + \frac{2}{3} \left(\frac{AL^3}{FD_e} \right) (\epsilon_p + \rho_p K_i)^2 \quad (3.19)$$

Eşit. 3.18 bilinmeyen tek parametre adsorpsiyon katsayısıdır. Dolayısıyla deneysel veriler ışığında elde edilecek olan birinci mutlak moment ifadesinden ve akış hızından yararlanarak difüzyon katsayısı belirlenebilir. Eşit. 3.19 da ise bilinmeyen parametre difüzyon katsayısıdır. Bu da ikinci merkezi moment verileriyle elde edilir.

Tablo 3.1. Farklı adsorpsiyon mekanizmaları için N_i ve m değerleri (Yaşyerli, 1997)

Adsorpsiyon Mekanizması	N_i	m
Denge adsorpsiyonu	$K_i \frac{\partial C_i}{\partial t}$	$\left[\frac{(\epsilon_p + \rho_p K_i)}{D_e} s \right]^{1/2}$
Tersinir adsorpsiyon	$\frac{\partial n_i}{\partial t} = K_a \left(C_i - \frac{n_i}{K_i} \right)$	$\left[\frac{(\epsilon_p + \rho_p K_i) s + \epsilon_p \left(\frac{K_i}{k_a} \right) s^2}{D_e \left[\left(\frac{K_i}{k_a} \right) s + 1 \right]} \right]^{1/2}$
Tersinmez adsorpsiyon	$K_a C_i$	$\left[\frac{(\rho_p k_a) + \epsilon_p s}{D_e} \right]^{1/2}$
İnert		$\left(\frac{\epsilon_p s}{D_e} \right)^{1/2}$

3.2.2. Tersinir Adsorpsiyon İçin Momentler

Tersinir adsorpsiyonda sıfırıncı moment denge adsorpsiyonuyla aynı olup Eşit. 3.17 ile ifade edilir. Diğer momentler için denge adsorpsiyonuna benzer şekilde aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_0} = \tau + \frac{AL}{F} (\epsilon_p + \rho_p K_i) \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} \mu_2 = \frac{m_2}{m_0} - \mu_1^2 = & \left\{ 2L\rho_p K_i \frac{K_i}{k_a} A + \frac{2}{3} \left(\frac{AL^3}{D_e} \right) (\epsilon_p + \rho_p K_i)^2 \right\} \left(\frac{1}{F} \right) \\ & + \left[(AL)^2 (\epsilon_p + \rho_p K_i)^2 + 2V_t (AL) (\epsilon_p + \rho_p K_i) \right] \left(\frac{1}{F} \right)^2 \end{aligned} \quad (3.21)$$

Denge adsorpsiyonundaki gibi adsorpsiyon ve difüzyon katsayıları deneysel moment değerleri kullanılarak bulunur. Adsorpsiyon katsayısı ve adsorpsiyon hız sabiti

bilinmeyen iki parametredir. Bu iki parametre farklı uzunluktaki iki pelet boyunda çalışılarak bulunabilir.

3.2.3. İnert İzleyici İçin Momentler

Bu durumda herhangi bir adsorpsiyon söz konusu olmayacağından ötürü $K_i=0$ olacaktır. Eşitlikler buna göre düzenlenirse;

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_2} = \tau + \frac{AL}{F} \varepsilon_p \quad (3.22)$$

$$\mu_2 = \frac{m_2}{m_0} - \mu_1^2 = \left[\tau + \left(\frac{AL}{F} \right) \varepsilon_p \right]^2 + \frac{2}{3} \frac{AL}{FD_e} (\varepsilon_p L)^2 \quad (3.23)$$

elde edilir.

3.2.4. Tersinmez Adsorpsiyon İçin Momentler

Tersinmez adsorpsiyon için m_0 ve μ_1 değerleri Tablo 3.1 ve $\bar{C}_A$ ifadeleri esas alınmak suretiyle aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$m_0 = \frac{C_0 \tau}{\left[\left(\frac{D_e A}{FL} \right) (ZL) \tanh(ZL) + 1 \right]} \quad (3.24)$$

$$\mu_1 = \frac{\tau + \frac{\varepsilon_p A}{2FZ} \left[ZL + \tanh(ZL) - (ZL) \tanh^2(ZL) \right]}{1 + \frac{D_e A}{2FL} (ZL) \tanh(ZL)} \quad (3.25)$$

Bu eşitliklerde bulunan Z ifadesi aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır:

$$Z = \left(\frac{\rho_p k_a}{D_e} \right)^{1/2} \quad (3.26)$$

Literatürde bazı hidrokarbonların kısmen tersinmez olarak belirtilerek bunlar için moment ifadeleri ayrıca türetilmiştir (Yaşyerli, 1997).

3.2.5. Gözenekli Peletin Üzerinin Kapatılması Durumundaki Momentler

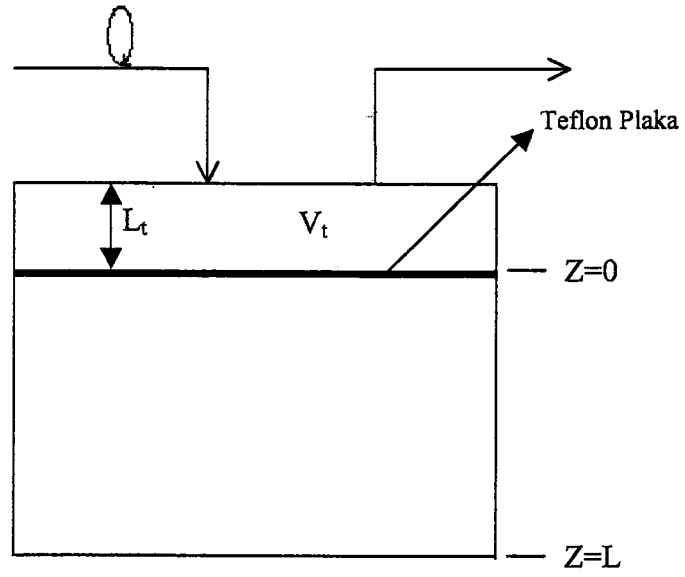
Bir önceki bölümde türetilen tüm eşitlikler sistemde bulunan ölü hacim etkilerini de kapsamaktadır. Sadece peletteki etkiyi ortaya koyabilmek için peletin üzerinin sızdırmaz bir teflonla kapatıldığı durumdaki moment ifadeleri de elde edilmelidir. Sızdırmaz teflonun peletin üzerine yerleştirilmesiyle pelet üstündeki bölmede herhangi bir adsorpsiyon gerçekleşmez (Şekil 3.2). Çok iyi karışmanın sağlandığı varsayımıyla bu bölme bir sürekli karıştırılmalı tank olarak kabul edilir ve matematiksel eşitlikler buna göre düzenlenir. Bu iki durumdaki momentlerin farkı düzeltilmiş moment olarak adlandırılır ve tüm adsorpsiyon tipleri için aşağıdaki ifadeler bulunur. Buna göre; kütle dengesi,

$$-FC_A = V_t \frac{dC_A}{dt} \quad (3.27)$$

şeklinde ifade edilir. Laplace alanında C_A ,

$$\bar{C}_A = \frac{C_0 V_t}{V_t s + F} \quad (3.28)$$

şeklinde tanımlanır. Moment tanımından faydalananarak üst bölme (peletin üstünün kapalı olduğu durumda) için;



Şekil 3.2. Adsorpsiyon hücresindeki pelet üzerinin kapatılmış durumu

$$m_{0t} = C_0 \tau \quad (3.29)$$

$$\mu_{1t} = \tau \quad (3.30)$$

$$\mu_{2t} = \tau^2 \quad (3.31)$$

elde edilir.

Denge adsorpsiyonu için düzeltilmiş momentler aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$m_{0c} = \frac{m_0}{m_{0t}} = 1 \quad (3.32)$$

$$\mu_{1c} = \mu_1 - \mu_{1t} = \frac{AL}{F} (\varepsilon_p + \rho_p K_i) \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned}\mu_{2c} = \mu_2 - \mu_{2t} = & \left(\frac{AL}{F} \right)^2 (\varepsilon_p + \rho_p K_i)^2 + 2\tau \frac{AL}{F} (\varepsilon_p + \rho_p K_i) \\ & + \frac{2}{3} \left(\frac{AL^3}{FD_e} \right) (\varepsilon_p + \rho_p K_i)^2\end{aligned}\quad (3.34)$$

Düzeltilmiş ikinci merkezi moment ifadesi tekrar düzenlenirse;

$$\frac{\mu_{2c}}{\mu_{1c}^2} = 1 + \frac{2\tau}{\mu_{1c}} + \left(\frac{2L}{3D_e A} \right) F \quad (3.35)$$

eşitliği elde edilir. Eşit. 3.16, 3.33 ve 3.35' den faydalanarak aşağıdaki yeni denklem elde edilir.

$$\frac{\mu_{2c}}{\mu_{1c}^2} = 1 + \frac{2V_t}{AL(\varepsilon_p + \rho_p K_i)} + \left(\frac{2L}{3D_e A} \right) F \quad (3.36)$$

Görüldüğü gibi Eşit. 3.36' da $\left(\frac{\mu_{2c}}{\mu_{1c}^2} \right)$, 'nin akış hızına göre değişimi lineerdir.

İnert izleyici için düzeltilmiş momentler: Sıfırıncı moment ifadesi Eşit. 3.32' deki gibidir. Birinci mutlak ve ikinci merkezi moment ifadeleri ise aşağıdaki gibidir.

$$\mu_{1c} = \mu_1 - \mu_{1t} = \frac{AL}{F} \varepsilon_p \quad (3.37)$$

$$\mu_{2c} = \mu'_2 - \mu'_{2t} = \frac{AL}{F} \varepsilon_p \left(\frac{AL}{F} \varepsilon_p + 2\tau + \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_p L^2}{D_e} \right) \quad (3.38)$$

Bu eşitlik tekrar düzenlenirse;

$$\frac{\mu_{2c}}{\mu_{1c}^2} = 1 + \frac{2\tau}{\mu_{1c}} + \left(\frac{2L}{3D_e A} \right) F \quad (3.39)$$

elde edilir.

Tersinir adsorpsiyon için düzeltilmiş momentler: Sıfırıncı ve birinci mutlak moment ifadeleri Eşit. 3.32' deki gibidir. Eşit. 3.33' teki gibidir. Düzeltilmiş ikinci merkezi merkezi moment ifadesinin son şekli ise;

$$\frac{\mu_{2c}}{\mu_{1c}^2} = 1 + 2 \left(\frac{V_t / AL}{(\varepsilon_p + \rho_p K_i)} - \left(\frac{2L}{3D_e A} + 2 \frac{(\rho_p K_i) \frac{K_i}{k_a}}{(\varepsilon_p + \rho_p K_i)^2 AL} \right) F \right) \quad (3.40)$$

olarak tanımlanır. Tersinmez adsorpsiyon için ise;

$$\frac{m_{0t}}{m_0} = \left(\frac{D_e A}{FL} (ZL) \tanh(ZL) + 1 \right) \quad (3.41)$$

$$\frac{1}{\mu_{1c}} = \left(\frac{1}{T} \right) \left[F - \left(\frac{D_e A}{L} \right) (ZL) \tanh(ZL) \right] \quad (3.42)$$

ifadeleri elde edilir. Eşit. 3.42' deki T ise aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır:

$$T = \left(\frac{LA\varepsilon_p}{2} \right) \left[1 - \tanh^2(ZL) + (ZL)^{-1} \tanh(ZL) \right] - \left(\frac{D_e A}{L} \right) \tau(ZL) \tanh(ZL) \quad (3.43)$$

Yukarıda düzeltilmiş moment ifadeleri için türetilen denklemlerde F veya 1/F ile düzeltilmiş birinci ve ikinci merkezi moment ifadeleri lineer olarak değişmektedir. Deneysel olarak elde edilen değerlerle oluşturulacak doğrunun eğim ve kaymalarından faydalanarak adsorpsiyon ve difüzyon katsayılarını hesaplamak mümkündür. Tersinmez adsorpsiyon durumunda Eşit. (3.41) ve Eşit. (3.42)' nin aynı anda çözülmesi gerekir.

3.3. Nemli Pelet İçin Moment İfadeleri

Bir önceki bölümde kuru ortamda türetilen eşitlikler nemli ortamın bulunduğu durum için geçerli değildir. Bu nedenle nemli ortamda eşitliklerin yeniden düzenlenmesi gerekir. Nemli ortamda eşitlikler çıkarılırken gözenekli peletin organik madde içerip içermemesi de göz önünde bulundurulmalıdır. Bu çalışmada da olduğu gibi gözenekli pelette organik maddenin bulunmaması durumunda nemli pelette uçucu organik bileşiklerin taşınması ve adsorpsiyonu aşağıdaki dört mekanizmayla gerçekleşir (Yaşyerli, 1997).

1. Uçucu organik bileşik buharının kuru mineral yüzeyde adsorpsiyonu
2. Su-mineral ara yüzeyinde organik bileşiğin adsorpsiyonu
3. Organik bileşik buharının su filminde adsorplanması
4. Organik bileşiğin su filminde çözünmesi

Denge adsorpsiyonu için uçucu organik madde için kütle transfer hızı N_i aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$N_i = K_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = \left[dK_{gm} + (1-d) \left(K_{gl} + \frac{K_{lm}}{K_h} \right) \right] \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (3.44)$$

Burada;

- K_{gm} : organik madde buharının kuru mineral yüzeyindeki adsorpsiyon denge sabiti,
 K_{gl} : organik bileşik buharının su filmindeki adsorpsiyon denge sabiti,
 K_{lm} : organik bileşik buharının su-mineral ara yüzeyindeki adsorpsiyon denge sabiti,
 K_H : organik bileşik buharı için Henry sabiti,
 d : mineral maddenin kuruluk kesridir.

Nemli ortamda denge adsorpsiyonu için moment ifadeleri aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$m_0 = C_0 \tau \quad (3.45)$$

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_0} = \tau + \frac{AL}{F} \left\{ \varepsilon_p + \rho_p \left[dK_{gm} + (1-d) \left(K_{gl} + \frac{K_{lm}}{K_H} \right) \right] \right\} \quad (3.46)$$

$$\begin{aligned} \mu_2 = & \left\{ \tau + \left(\frac{AL}{F} \right) \left(\varepsilon_p + \rho_p \left[dK_{gm} + (1-d) \left(K_{gl} + \frac{K_{lm}}{K_H} \right) \right] \right) \right\}^2 \\ & + \frac{2}{3} \left(\frac{AL^3}{FD_e} \right) \left[\varepsilon_p + \rho_p \left(dK_{gm} + (1-d) \left(K_{gl} + \frac{K_{lm}}{K_H} \right) \right) \right]^2 \end{aligned} \quad (3.47)$$

Düzeltilmiş moment ifadeleri ise peletin üzerinin kapalı olduğu durum ve yukarıdaki eşitlikler göz önünde bulundurularak aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$m_{0c} = \frac{m_0}{m_{0t}} = 1 \quad (3.48)$$

$$\mu_{1c} = (AL) \left\{ \varepsilon_p + \rho_p \left[dK_{gm} + (1-d) \left(K_{gl} + \frac{K_{lm}}{K_H} \right) \right] \right\} \left(\frac{1}{F} \right) \quad (3.49)$$

$$\begin{aligned} \mu_{2c} = & \left\{ \left(\frac{AL}{F} \right) \left(\varepsilon_p + \rho_p \left[dK_{gm} + (1-d) \left(K_{gl} + \frac{K_{lm}}{K_H} \right) \right] \right) \right\}^2 \\ & + 2\tau \frac{AL}{F} \left(\varepsilon_p + \rho_p \left[dK_{gm} + (1-d) \left(K_{gl} + \frac{K_{lm}}{K_H} \right) \right] \right) \\ & + \frac{2}{3} \left(\frac{AL^3}{FD_e} \right) \left[\varepsilon_p + \rho_p \left(dK_{gm} + (1-d) \left(K_{gl} + \frac{K_{lm}}{K_H} \right) \right) \right]^2 \end{aligned} \quad (3.50)$$

Bu çalışma için ikinci merkezi moment ifadesi tekrar düzenlenerek aşağıdaki denklem elde edilir (Kullanılan adsorpsiyon hücresi için $A= 1.326 \text{ cm}^2$, $L=0.3\text{cm}$, $V_t=6.03 \text{ cm}^3$).

$$\frac{\mu_{2c}}{\mu_{1c}^2} = 1 + \frac{12.06}{(\varepsilon_p + \rho_p K_i)} + \left(\frac{0.151}{D_e} \right) F \quad (3.51)$$

4 . MATERYAL VE METOD

4.1. Materyal

Deneysel çalışmalarda toprak ve zeolit olmak üzere iki tip katı örneği kullanıldı. Bileşimi Tablo 4.1’ de verilen toprak örneği Elazığ Altınova Çimento Fabrikası’ ndan temin edildi. Toz zeolit olarak ise Acros marka Zeolit 4A (Moleküler elek 4A, <50 mikron) kullanıldı. Deneylerde kullanılan örneklerin nem içermemesine dikkat edilmiştir. Bu nedenle 105 °C’ deki bir etüvde kurutulan örnekler desikatörde muhafaza edilmiştir. Taşıyıcı gazın nemini ölçmek amacıyla Acros marka magnezyum perklorat kullanıldı. Deneylerde suda çözünmeyen uçucu organik bileşik olarak toluen (Merck, %99 saflıkta) ve benzen (Merck, %99 saflıkta), suda çözünen uçucu organik bileşik olarak metanol (Carlo Erba, %99.9 saflıkta) ve aseton (Reidel, %99 saflıkta) kullanılmıştır. Kullanılan uçucu organik bileşiklerin özellikleri Tablo 4.2’ de verilmiştir.

4.2. Deney Sistemi

Deney sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.1’de, fotoğrafı ise Şekil 4.2’de verilmektedir. Sistemde kullanılan cihaz ve malzemeler genel olarak bir taraflı tek pelet adsorpsiyon hücresi, gaz kromatografi cihazı (GC), gaz enjeksiyon vanası, yıkama şişesi, magnezyum perklorat tuzağı, pelet ve pelet hazırlama kalıpları, akış ölçerler ve kaydedicidir.

Tablo 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan toprak örneğinin bileşimi

Bileşen	% Bileşim (ağırlıkça)
CaO	28.48
SiO ₂	28.71
MgO	3.53
Fe ₂ O ₃	3.93
Al ₂ O ₃	8.02
K.K.	26.40

Tablo 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan uçucu organik bileşiklerin özellikleri
(Schefflan, Jacobs, 1973; Lide, 1996)

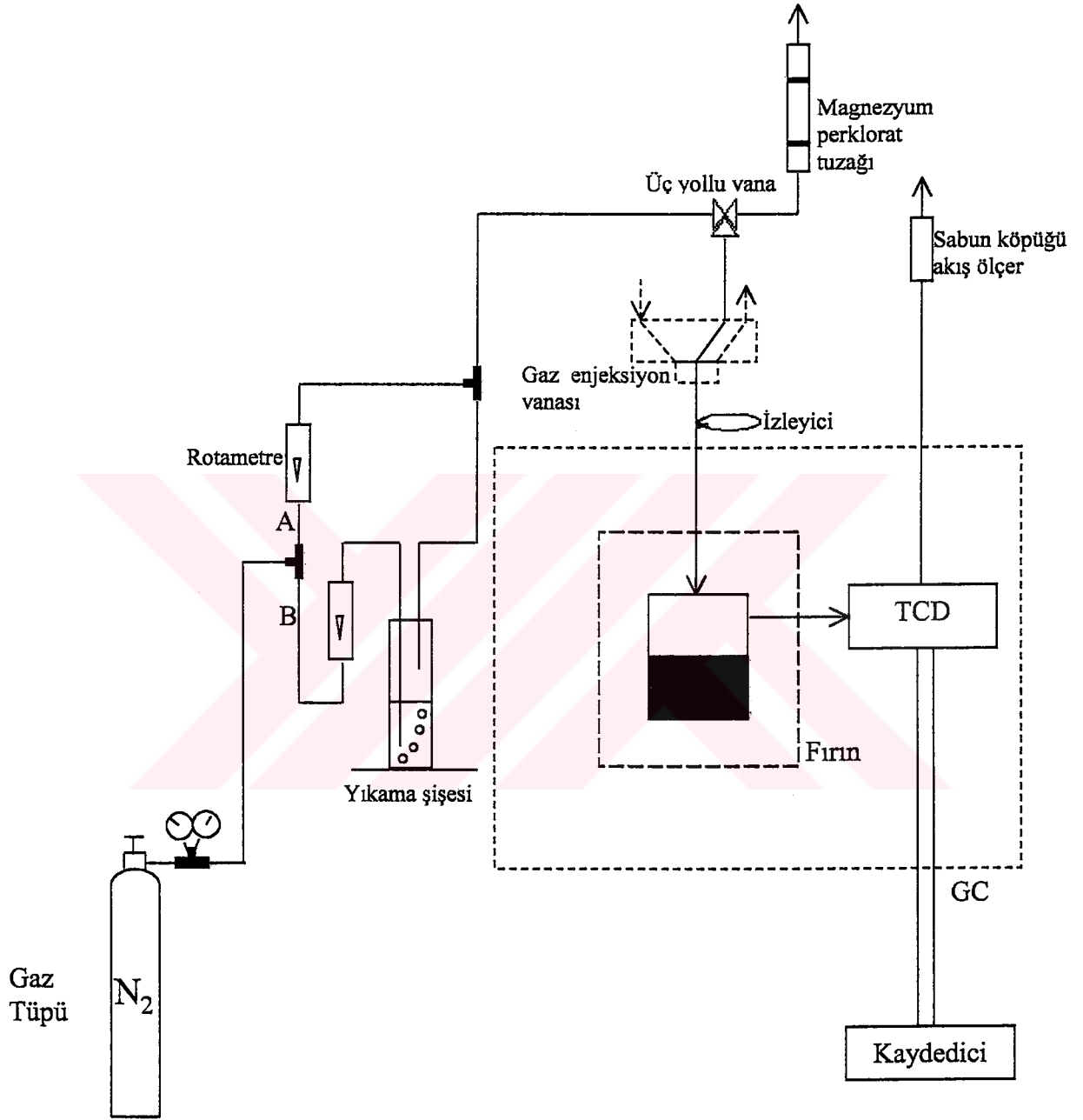
Bileşik	Molekül Ağırlığı (g/gmol)	Normal donma noktası (°C)	Normal kaynama noktası (°C)	Sıvı yoğunluğu (g/cm ³)	Dipol Moment (debye)	Çözünürlük g/(100g su)	Pitzer' in Aksentrik Faktörü
Aseton	58.1	-94.6	56.3	0.7898	2.88	∞	0.307
Benzen	78.1	5.4	80.1	0.881	0	0.06	0.206
Metanol	32	-97.8	64.65	0.7928	1.70	∞	0.543
Toluen	92.1	-95	110.6	0.8623	0.375	0.047	0.256

Paslanmaz çelikten yapılan bir taraflı tek pelet hücresi başlıca iki kısımdan meydana gelmektedir. Alt kısmın içerisinde silindirik bir boşluk vardır ve Şekil 4.3'te görüldüğü gibi üst bölme bu boşluğun içerisine girmektedir. Kalıp içerisindeki gözenekli pelet, alt parçanın içerisindeki silindirik boşluğa yerleştirilir. Üst kısım yerine yerleştirildikten sonra hücrenin iki kısmı vidalarla birbirine monte edilir. Gaz sızıntısını önlemek için kalıbın etrafına teflon conta yerleştirilir. Deneysel çalışmalarda kullanılan bir taraflı tek pelet adsorpsiyon hücresinin boyutları ve önemli geometrik parametreleri Tablo 4.3' te verilmiştir.

İstenilen izotermal sıcaklıkta çalışabilmek için, adsorpsiyon hücresi; içerisinde fan bulunan bir gaz kromatografisi fırınına yerleştirilmiştir. Difüzenen ve adsorplanan izleyicinin analiz edilebilmesi için, hücrenin üst bölmesinden çıkan taşıyıcı gaz akımı (N₂) dedektör ile birleştirilmiştir.

Sistemde kullanılan GC (SRI 8610 Gas Chromatography)'nin üzerinde dedektör olarak TCD bulunmaktadır. TCD' den elde edilen sinyaller Unicam 4815 marka kaydedici ile kaydedilmiştir.

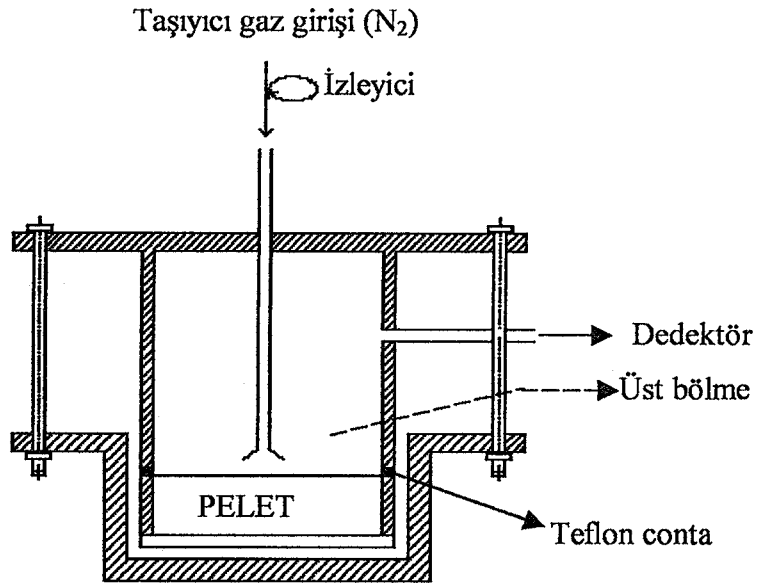
Şekil 4.1'de görüldüğü gibi taşıyıcı gaz, cihaz girişinde A ve B kollarına ayrılmaktadır. Taşıyıcı gazın nemini ve toluen buharı yüzdesini ayarlamak için B hattı üzerine bir yıkama şişesi yerleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz (N₂) tüpü ile yıkama şişesi arasındaki bağlantı 1/8" bakır borularla, yıkama şişesi ile dedektör arasındaki bağlantı ise nem ve çözücünden etkilenilmemesi için 1/8" paslanmaz çelik borularla sağlanmıştır. Gerekli olan yerlerde bağlantı hattı olarak silikon hortum da kullanılmıştır. Sistemde inert deneylerini gerçekleştirmek amacıyla helyum gazı ve A hattına yerleştirilen gaz enjeksiyon vanası bulunmaktadır.



Şekil 4.1. Deney sisteminin şematik gösterimi



Şekil 4.2. Deney sisteminin fotoğrafı



Şekil 4.3. Bir taraflı tek pelet adsorpsiyon hücresinin şematik gösterimi

Tablo 4.3. Deney hücresinin boyutları ve bazı önemli geometrik parametreler

Üst bölme hacmi	6.03 cm ³
Peletin çapı	1.3 cm
Peletin kesit alanı	1.326 cm ²
Peletin uzunluğu	0.3 cm
Hücre iç çapı	1.5 cm
Hücre dış çapı	2.4 cm

Taşıyıcı gaz (N₂) %99.5 saflıkta ve standart boyuttaki tüpten sağlandı. Sistemde akış hızları A ve B yollarına monte edilen 0-300 ml/dk'lık ölçüm aralığına sahip akış ölçerler ile ölçüldü. Ayrıca dedektör çıkışındaki hızı kontrol etmek amacıyla da sabun köpüğü akış ölçeri kullanıldı.

Peletlerin hazırlanabilmesi için Cr-Ni paslanmaz çeliğinden halka şeklinde, 1.3 cm , iç çapında, 0.3 cm boyunda kalıplar hazırlanmıştır.

4.3. Deneylerin Yapılışı

Yapılan çalışmanın amacına yönelik olarak deneyler üç ayrı bölümde yürütüldü. Birinci bölümde tüm izleyiciler için kuru ortamda, üç farklı sıcaklıkta çalışıldı. İkinci bölümde, nemin etkisini incelemek amacıyla taşıyıcı gaz nemlendirme şişesinden geçirildi. Böylece iki farklı nem oranına (relatif nem) sahip taşıyıcı gaz elde edildi. Nem oranı A ve B akım hatlarındaki rotametrelerin hızlarıyla ayarlandı. Üçüncü bölümde ise; toluen buharı içeren taşıyıcı gazla çalışıldı. Bu amaçla B yolundaki yıkama şişesine su yerine toluen dolduruldu.

Deneysel çalışmalarda izlenen yol aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Pelet hazırlama,
- Hazırlanan peletin adsorpsiyon hücresine yerleştirilmesi,
- Akım hızı ayarlanmış kuru, su buharı ve toluen buharı içeren taşıyıcı gazın sistemden geçirilmesi, cihazın çalıştırılması ve sistemin dengeye gelmesi,
- İzleyicinin enjekte edilmesi ve pik (kromatogram) alınmasıdır.

4.3.1. Pelet Hazırlama

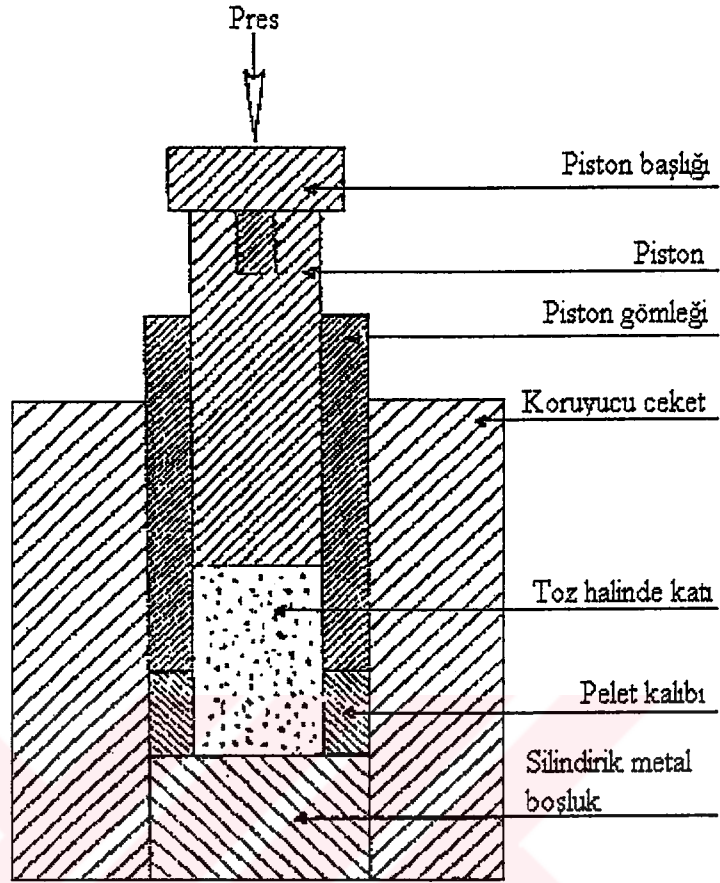
Pelet yapımında kullanılan kalıp takımı Şekil 4.4'te görülmektedir. Buna göre içi boş pelet kalıbı koruyucu ceketin içine, metal silindirik bir blok üzerine yerleştirilmiştir. Pelet kalıbının üzerine aynı iç ve dış çapa sahip piston gömleği konulmuştur ve istenen görünür yoğunluğu verecek şekilde tartılan katı örnek buraya dikkatlice boşaltılmıştır. Katı örnek piston kapanıncaya kadar sıkıştırılmıştır. Pelet hazırlanmasında kullanılan katı miktarları istenilen katı gözenekliliğine bağlı olarak hesaplanmıştır. Hesaplama metodu EK-1'de verilmiştir.

4.3.2. Peletin Adsorpsiyon Hücresine Yerleştirilmesi

Hazırlanan pelet kalıbı adsorpsiyon hücresine yerleştirildikten sonra gaz kaçaklarını önlemek amacıyla pelet ile hücre arasına teflon conta konulmuştur. Teflon conta, pelet kalıbı ile aynı iç ve dış çapta ve 1 mm olacak şekilde tornada kesilmiştir. Adsorpsiyon hücresinin vidaları iyice sıkıştırılarak, GC fırını içerisine yerleştirilmiştir. Gaz kaçağının olup olmadığı sabun köpüğü ile kontrol edilmiş ve sızmanın olmadığından emin olunduktan sonra deneylere başlanmıştır.

4.3.3. Sistemin Çalıştırılması ve Pik Elde Edilmesi

Gaz bağlantıları yapıldıktan sonra taşıyıcı gaz tüpü (N_2) açıldı. Gaz regülatörü yaklaşık olarak 2.5 kg/cm^2 basınca ayarlandı. Kuru ortam deneylerinde sadece A yolu açık tutuldu. Kuru ortam deneyleri 100-250 ml/dk arasında 7 ayrı akım hızı ve 30-70 °C sıcaklıkları arasında üç farklı sıcaklıkta yürütüldü. Su buharı içeren taşıyıcı gaz karışımının nem oranının belirlenmesi A ve B akım hatlarındaki rotametrelerin hızlarının ayarlanmasıyla yapıldı. Nem oranı, gazın iki akım hattının birleştiği noktaya yerleştirilen üç yollu vanayla belirli bir süre magnezyum perklorat (yaklaşık olarak 2-3 g) tuzağına gönderilmesiyle ayarlandı. Taşıyıcı gaz içerisindeki tüm suyu tutan bu tuzağın ilk ve son halleri arasındaki ağırlık farkından faydalananak nem oranı hesaplandı. Örnek bir hesaplama Ek.2' de verilmiştir.



Şekil 4.4. Pelet hazırlama kalıbı

Toluen buharı içeren taşıyıcı gaz akımındaki toluenin mol oranı gaz kromatografisi tekniği ile belirlendi. Bu amaçla tolueni ayırabilen Carbowaks dolgulu kolon kullanıldı. Önce belirli hacimlerde toluen kolona verilerek kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Daha sonra A ve B akım hatlarının birleştiği noktadan sonraki kısma yerleştirilen gaz enjeksiyon vanasıyla 1 ml gaz örneği alınarak kolona gönderildi. Elde edilen alan ve kalibrasyon eğrisinden molce %1, 1.5 ve 2 oranlarında toluen buharı içeren taşıyıcı gaz elde edildi.

Yukarıda anlatılan şartlara uygun olarak hazırlanan taşıyıcı gaz akımı adsorpsiyon hücreğine gönderildi. Dedektör çıkışındaki sabun köpüğü akış ölçer vasıtasıyla dedektörden gaz akışı kontrolünden sonra cihaz çalıştırıldı. Sistemin dengeye ulaşmasında kuru ortam için yaklaşık 30 dk., diğer iki ortam için ise yaklaşık 1 saat beklendi.

Dengeye ulaşan sisteme, hücre girişinden 0.5 µl hacminde uçucu organik bileşik (izleyici) pulse olarak enjekte edildi. Daha sonra kaydediciden alınan tepki piklerinin

analizi yapıldı. Tüm deneyler toplam 1 atmosfer basınç altında yürütüldü. Deneylerde çalışılan şartlar sırasıyla Tablo 4.4 ve Tablo 4.5’ te verilmiştir. Asetonun kaynama noktası 56.3 °C ve metanolun kaynama noktası 64.65 °C olduğundan, aseton için en yüksek 50 ve metanol için de en yüksek 60 °C sıcaklıklarında çalışılmıştır.

Yapılan çalışmada bir taraflı tek pelet adsorpsiyon hücresi kullanıldığından yukarıda anlatılan tüm deneyler, yöntem gereği peletin üzerinin kapatılması durumunda da tekrarlandı. Bu işlem pelet üzerinin 2 mm kalınlığında ve peletin dış çapıyla aynı çapa sahip sızdırmaz teflonla kapatılmasıyla yapılmıştır. Böylece hem adsorpsiyonun mekanizması (tersinir olup olmadığı) belirlendi hem de difüzyon ve adsorpsiyon katsayıları hesaplandı.

Tablo 4.4. Kuru ortam için deneysel çalışma şartları

İzleyici	İzleyici Hacmi	Pelet Boyu	Dedektör Sıcaklığı	Hücre Sıcaklığı
Benzen	0.5 µl	0.3 cm	100 °C	30-50-70 °C
Toluen	0.5 µl	0.3 cm	100 °C	30-50-70 °C
Metanol	0.5 µl	0.3 cm	100 °C	30-50-60 °C
Aseton	0.5 µl	0.3 cm	100 °C	30-40-50 °C

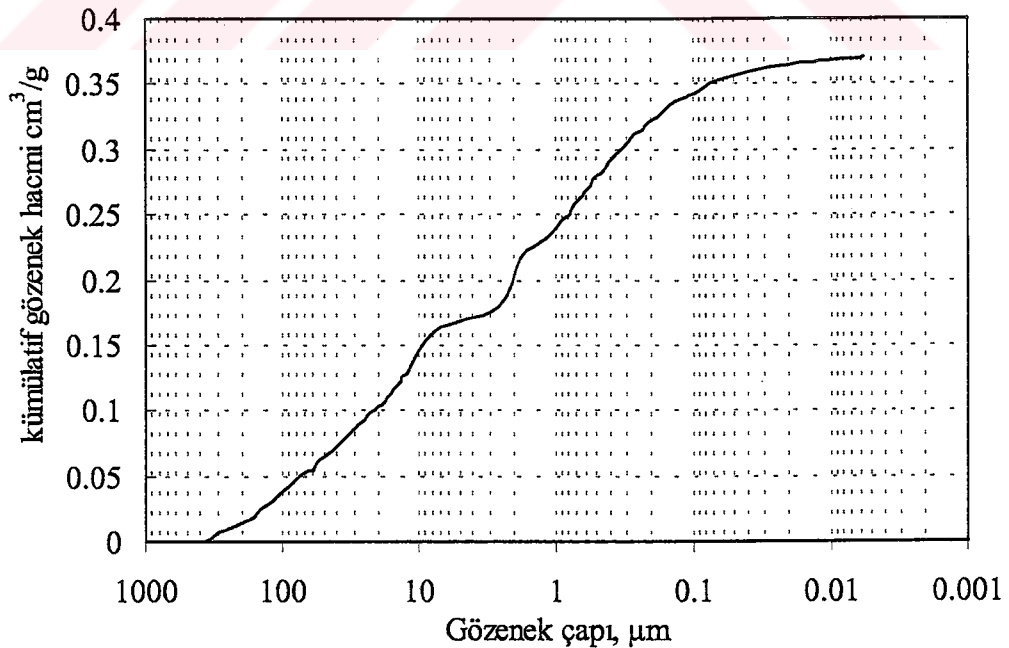
Tablo 4.5. Su buharı ve toluen buharı içeren gaz ortamları için deneysel çalışma şartları

İzleyici	İzleyici Hacmi	Pelet Boyu	Dedektör Sıcaklığı	Hücre Sıcaklığı
Benzen	0.5 µl	0.3 cm	100 °C	30 °C
Metanol	0.5 µl	0.3 cm	100 °C	30°C

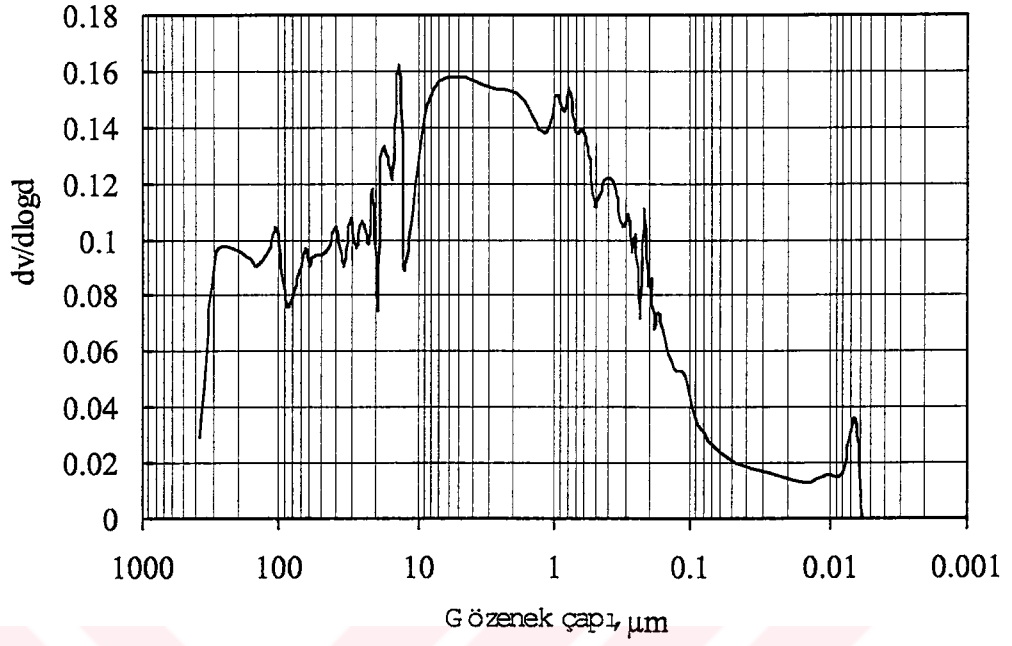
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Deneylerde Kullanılan Peletlerin Fiziksel Özellikleri

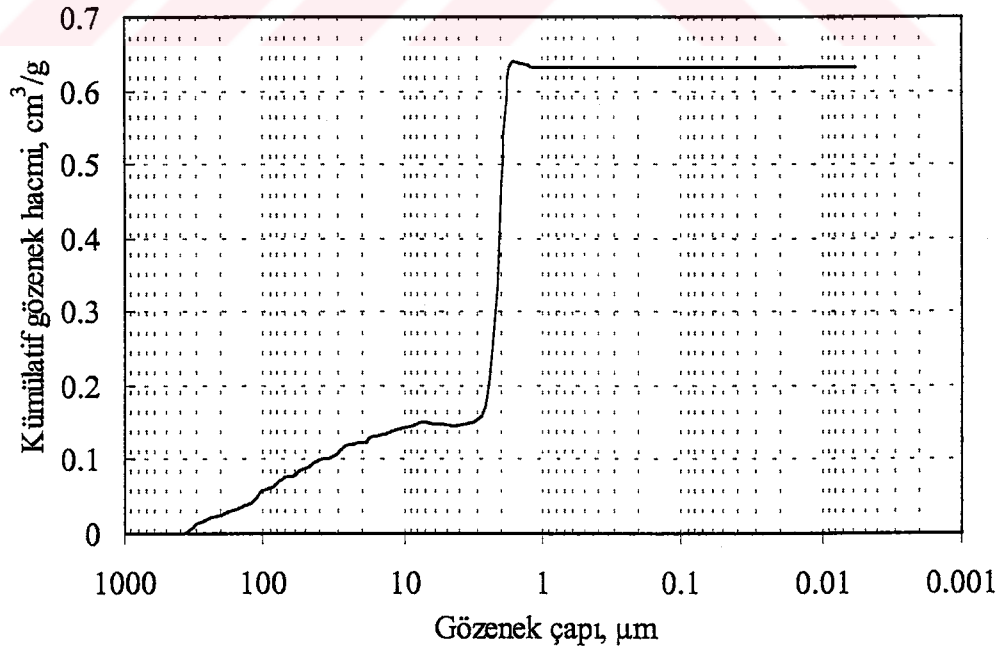
Deneysel çalışmalarda kullanılan peletlerin görünür yoğunlukları (ρ_p), istenilen pelet gözenekliliğini (ε_p) elde etmek amacıyla alınan katı miktarının pelet hacmine oranlanmasıyla bulunmuştur. Deneysel çalışmalarda kullanılan toprak örneğinin gerçek yoğunluğu Elazığ Altınova Çimento Fabrikası'nda yapılan analiz sonucu belirlenmiştir. Zeolitin gerçek yoğunluğu ise; literatürden alınmıştır (İzumi vd., 2002). Kuru peletlerin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılım analizleri Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Merkezi (TÜBİTAK-MAM)'nde yapılmıştır. Toprak ve zeolit için penetrasyon ve gözenek dağılım eğrileri Şekil 5.1-5.4'te verilmiştir. Bu şekillerden 35000 psi basınç değerine kadar yapılan ölçümlerde peletlerde gözenek çaplarının toprak için $0.001 \mu\text{m}$ 'dan, zeolit için ise $1.5 \mu\text{m}$ 'dan daha büyük olduğu görülmektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan peletlerin fiziksel özellikleri ise Tablo 5.1'de verilmiştir.



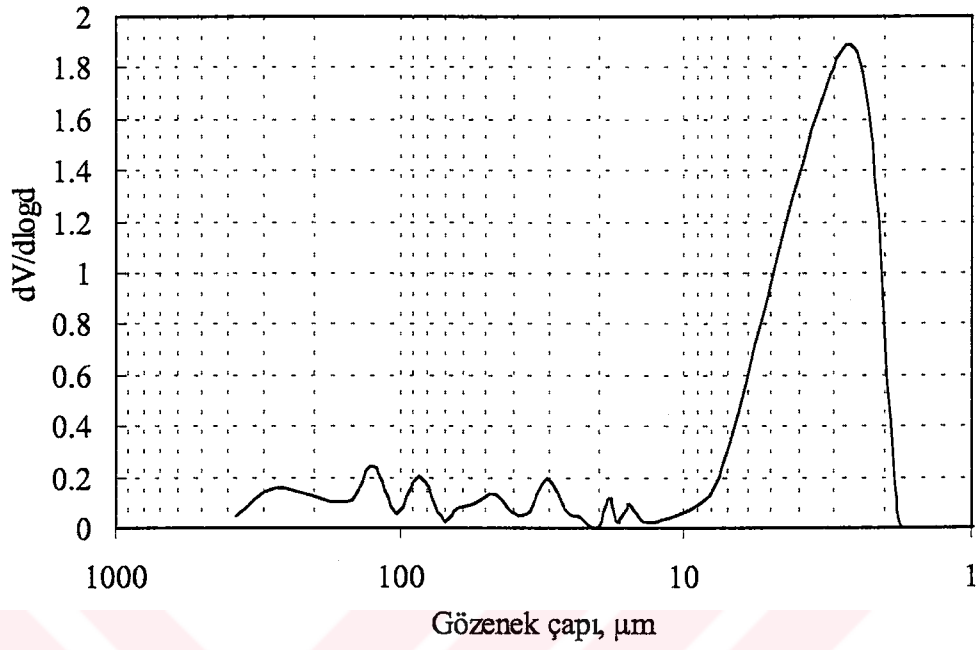
Şekil 5.1. Toprak peletinin gözenek çapına karşı kümülatif gözenek hacmi eğrisi (kuru pelet)



Şekil 5.2. Toprak peletinin gözenek çapına karşı gözenek dağılım eğrisi (kuru pelet)



Şekil 5.3. Zeolit peletinin gözenek çapına karşı kümülatif gözenek hacmi eğrisi (kuru pelet)



Şekil 5.4. Zeolit peletinin gözenek çapına karşı gözenek dağılım eğrisi (kuru pelet)

Tablo 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan peletlerin fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikler	Toprak	Zeolit
Yüzey Alanı, S_g , m^2/g	10.12	1.40
Katı yoğunluğu, ρ_s , g/cm^3	2.63	1.52
Görünür yoğunluk, ρ_p , g/cm^3	1.33	0.78
Gözeneklilik, ϵ_p	0.49	0.49
Ortalama gözenek çapı, d , μm	0.2	2.327

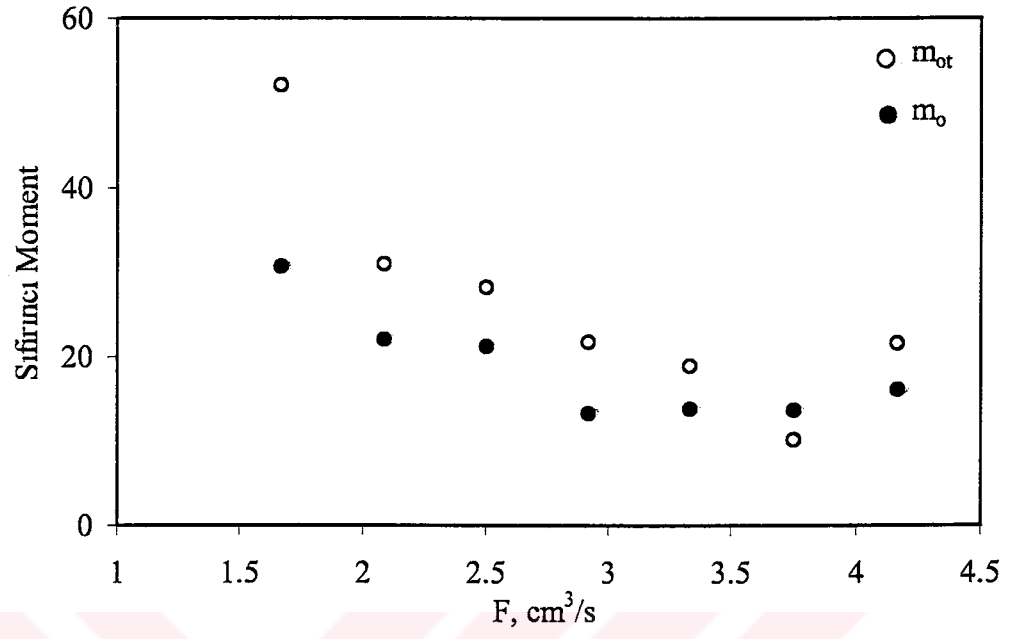
5.2. Taşınım ve Adsorpsiyon Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bir taraflı tek pelet adsorpsiyon hücresinden elde edilen deneysel verilerin analizi yapılarak adsorpsiyon mekanizması, etkin difüzyon katsayıları ve adsorpsiyon parametreleri elde edilmiştir. Bu amaçla bir taraflı tek pelet adsorpsiyon hücresinin teorik analizinden elde edilen moment ifadeleri (Eşit. 3.32-3.33 ve 3.35) ile deneysel moment ifadeleri karşılaştırılmış ve adsorpsiyon ve taşınım parametreleri bulunmuştur. Deneysel sıfıncı momentler izleyici pikinin altında kalan alana Simpson sayısal integral metodunun uygulanması ile bulunmuştur. Buna bağlı olarak birinci mutlak moment ve ikinci merkezi momentler ise Eşit. 3.1' deki moment tanımından faydalanarak hesaplanmıştır. İzleyici pikinin sıfıncı , birinci mutlak (ortalama alı konma süresi) ve ikinci merkezi (varyans) momentleri ile ilgili örnek hesaplama EK-3' te verilmiştir. Pulse-tepki deneylerinden elde edilen tüm deneysel veriler EK-4' te tablolar halinde verilmiştir.

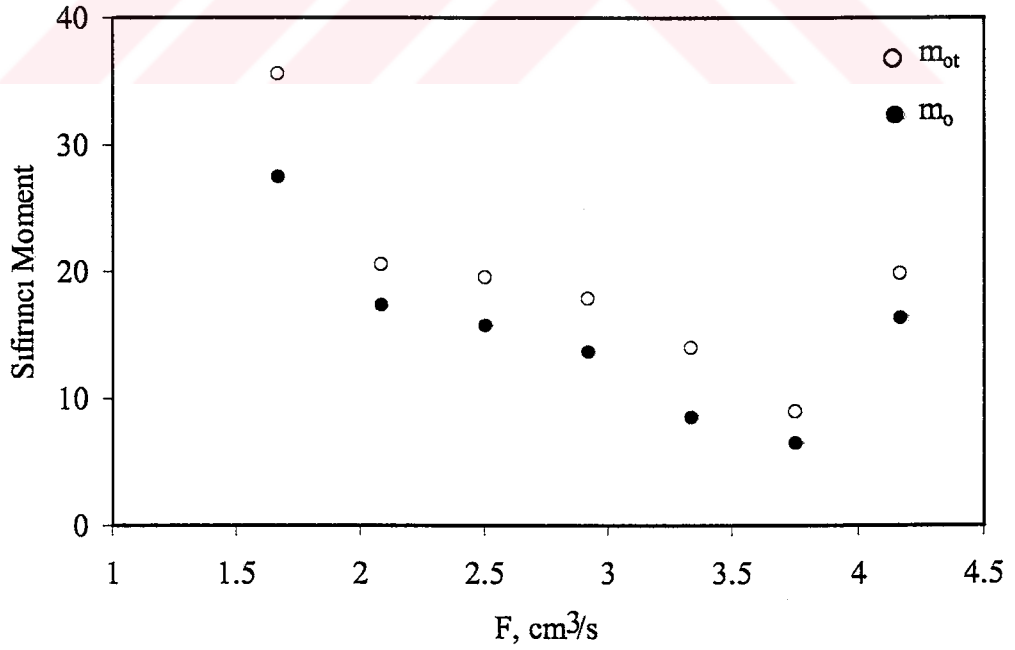
5.2.1. Kuru Ortamda Taşınım ve Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması

5.2.1.1. Sıfıncı Momentler

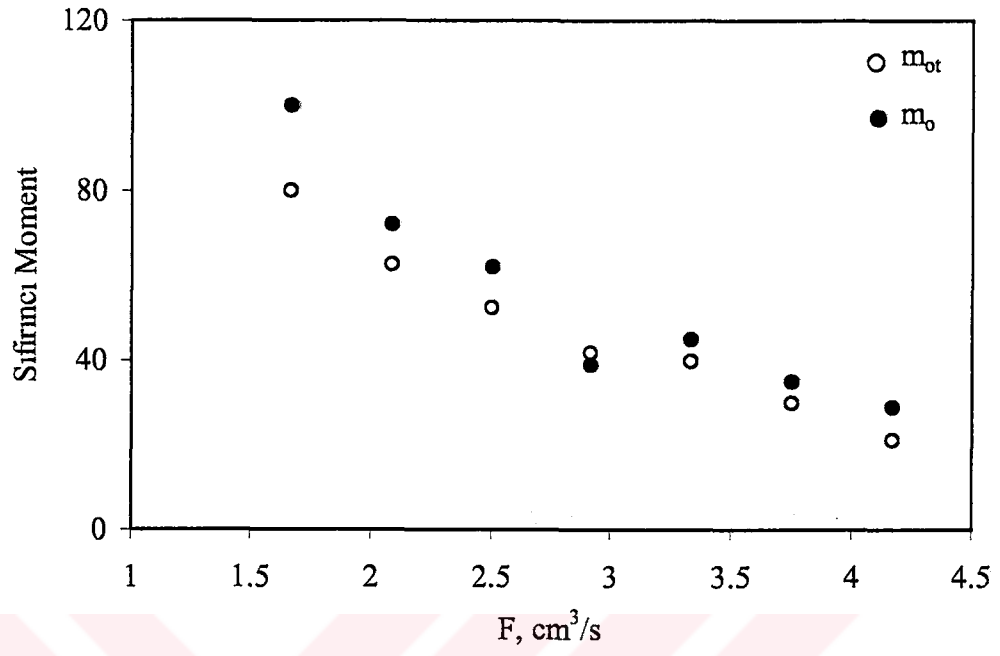
Bir taraflı tek pelet moment tekniğinde sıfıncı moment analizlerinden adsorpsiyonun tersinir olup olmadığı belirlenebilir. Peletin üzerinin kapalı olduğu durumdaki sıfıncı momentler (m_{0t}) ile pelet üzerinin açık olduğu durumdaki sıfıncı momentler (m_0) birbirine yakınsa; bir başka ifadeyle her iki durumdaki sıfıncı momentlerin oranı 1' e yakınsa, tersinir adsorpsiyon söz konusudur. Bu amaçla tüm izleyiciler için EK-4.1' de kuru ortamda elde edilen deneysel veriler kullanılarak sıfıncı momentler taşıyıcı gaz akış hızına karşı hesaplanarak grafiğe geçirilmiştir. Kuru ortamda toprakta ve zeolitte çalışılan uçucu organik bileşikler için yapılan deneyler sonucunda taşıyıcı gazın akış hızına (F , ml/s) karşı elde edilen sıfıncı moment değişimleri Şekil 5.5-5.28' de verilmiştir. Bu şekillerde pelet üzerinin kapalı ve açık olması durumundaki sıfıncı moment eğrileri çizilmiştir. F -sıfıncı moment şekillerinden akış hızı artışıyla sıfıncı moment değerlerinin azaldığı görülmektedir. 250 cm³/dk' lık akış hızındaki sapma oluşan yüksek basınçtan kaynaklanmaktadır.



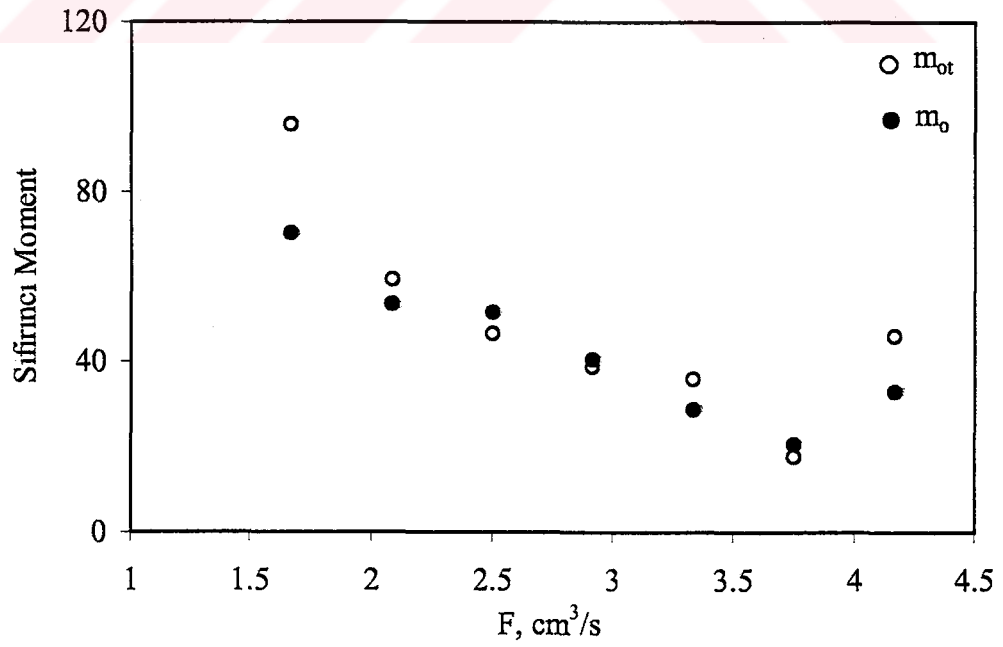
Şekil 5.15. Kuru ortamda toprakta metanol için sıfıncı momentler (T=60 °C)



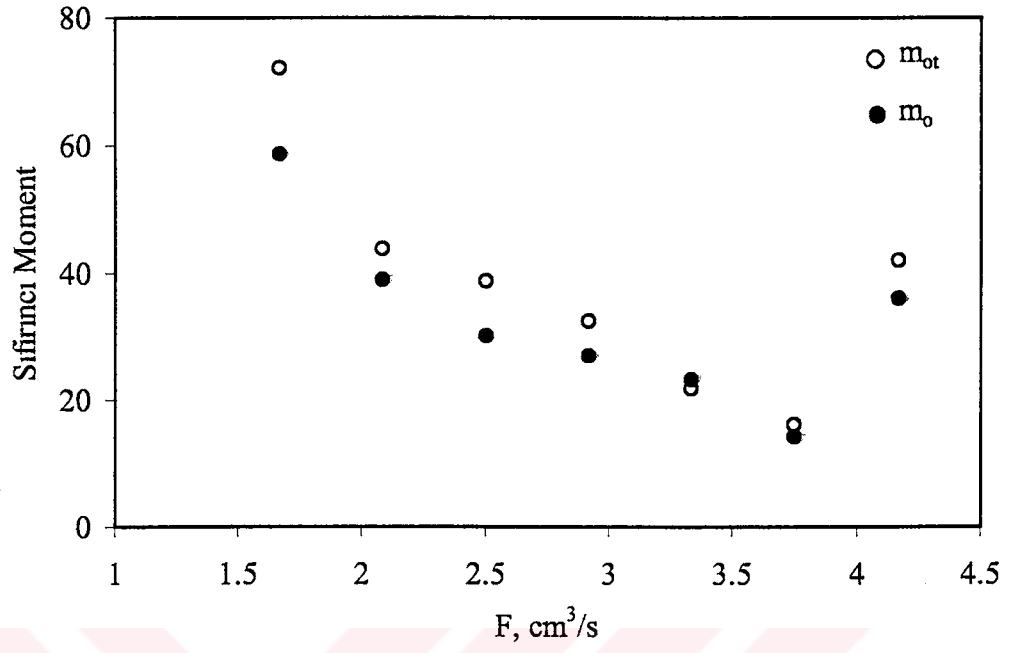
Şekil 5.16. Kuru ortamda toprakta aseton için sıfıncı momentler (T=40 °C)



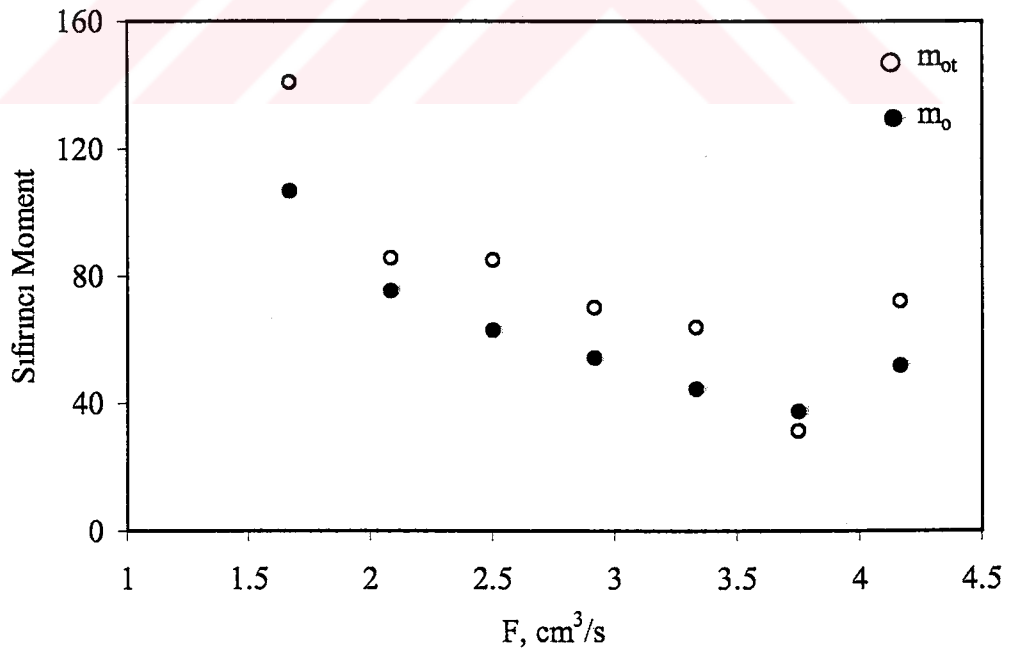
Şekil 5.7. Kuru ortamda toprakta metanol için sıfıncı momentler ($T=30^\circ\text{C}$)



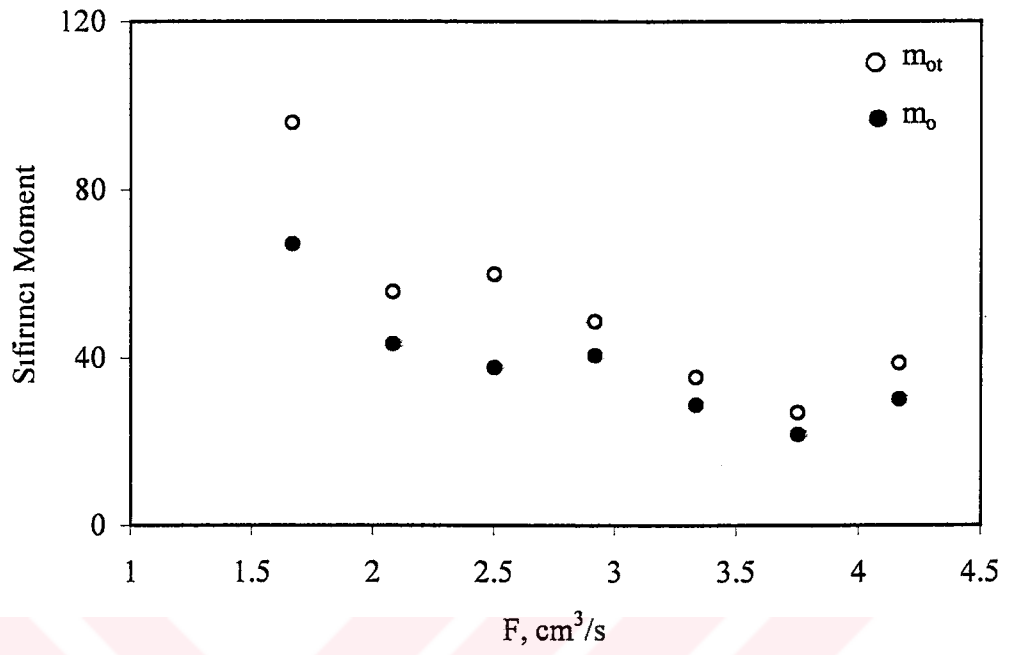
Şekil 5.8. Kuru ortamda toprakta aseton için sıfıncı momentler ($T=30^\circ\text{C}$)



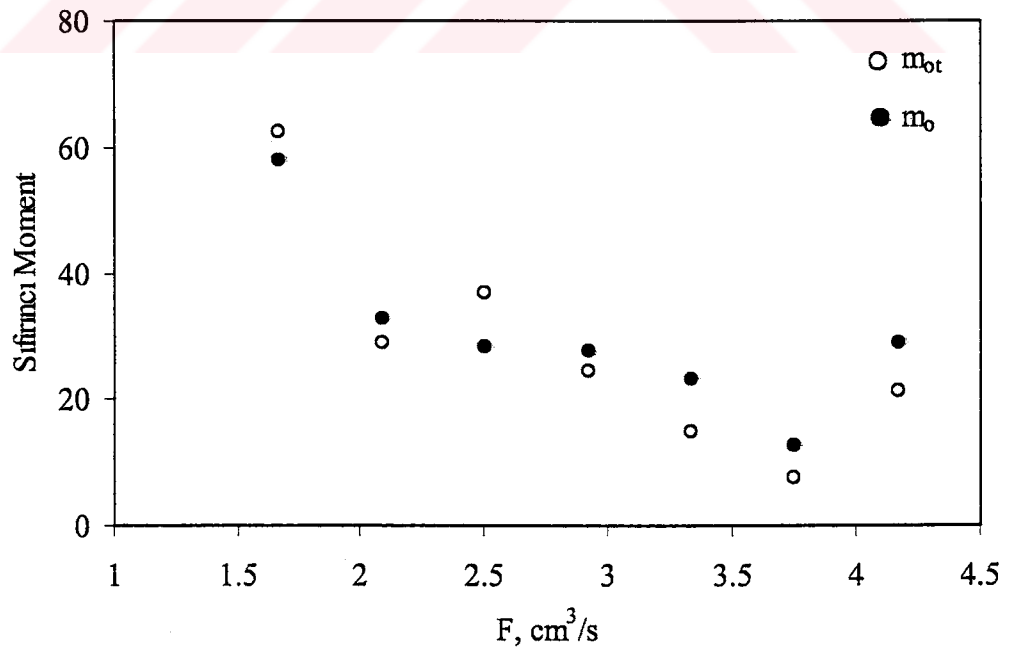
Şekil 5.9. Kuru ortamda toprakta benzen için sıfıncı momentler (T=50 °C)



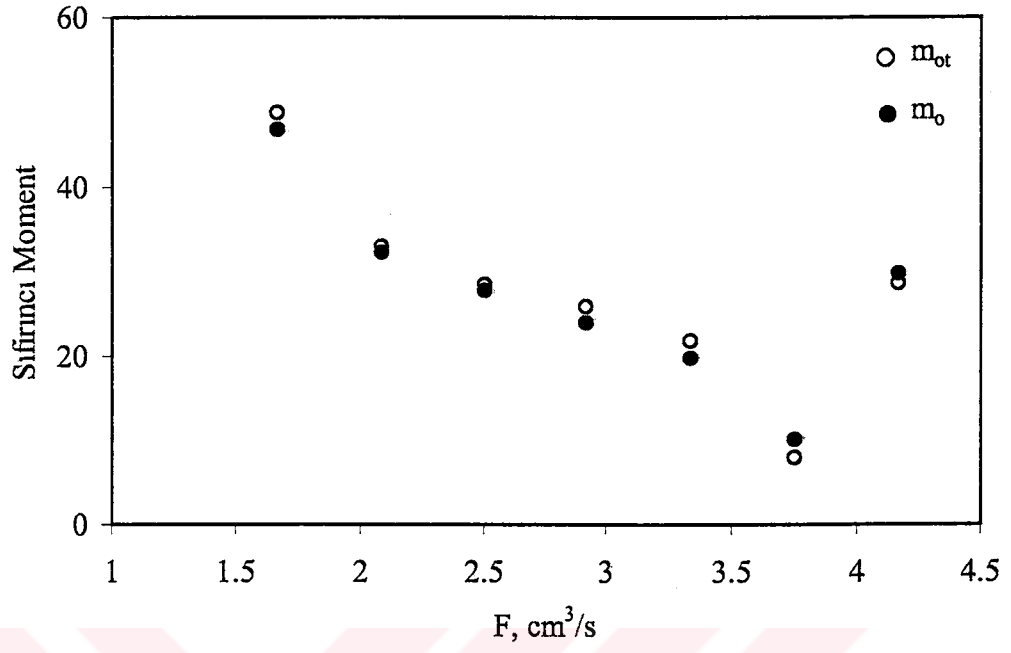
Şekil 5.10. Kuru ortamda toprakta tolüen için sıfıncı momentler (T=50 °C)



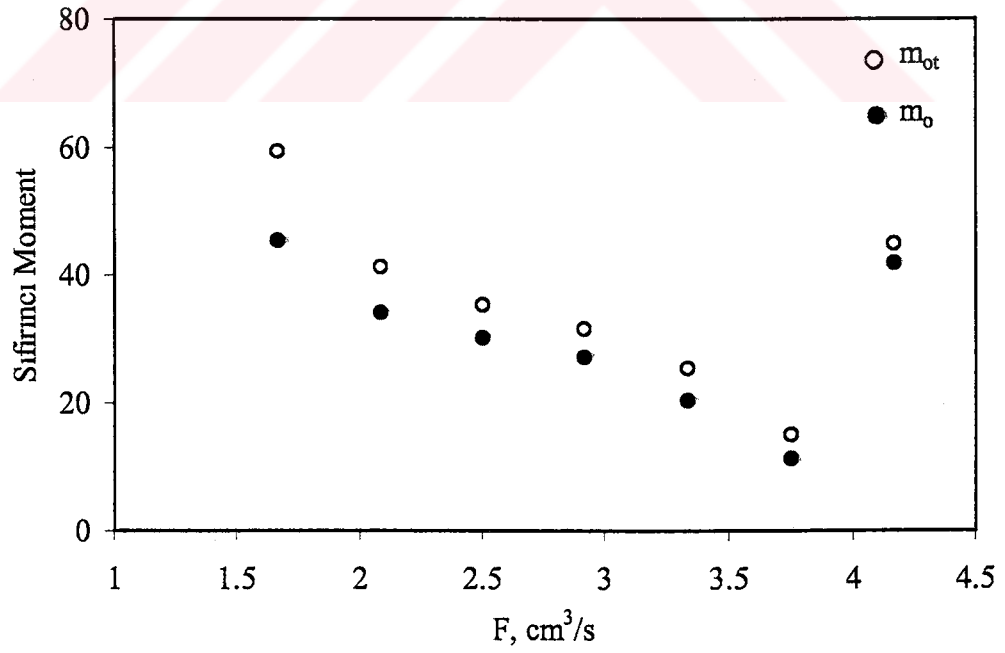
Şekil 5.11. Kuru ortamda toprakta metanol için sıfıncı momentler (T=50 °C)



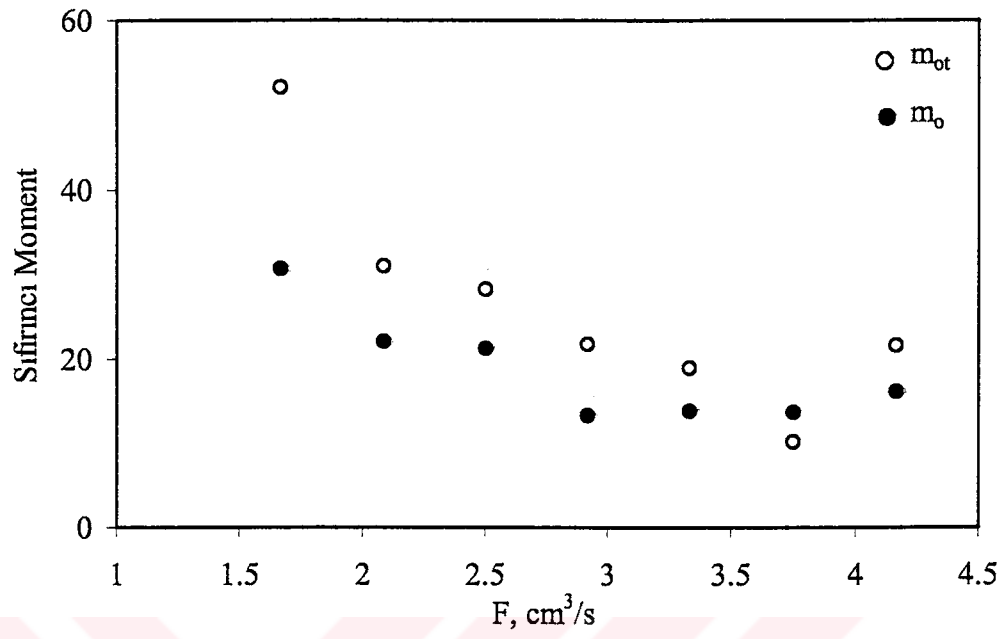
Şekil 5.12. Kuru ortamda toprakta aseton için sıfıncı momentler (T=50 °C)



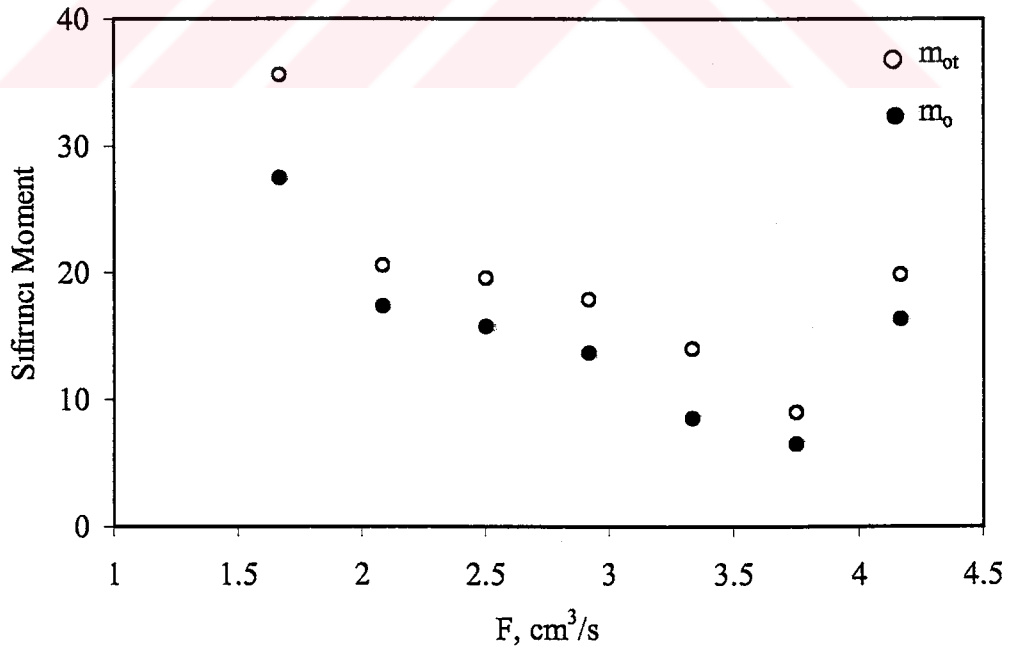
Şekil 5.13. Kuru ortamda toprakta benzen için sıfıncı momentler (T=70 °C)



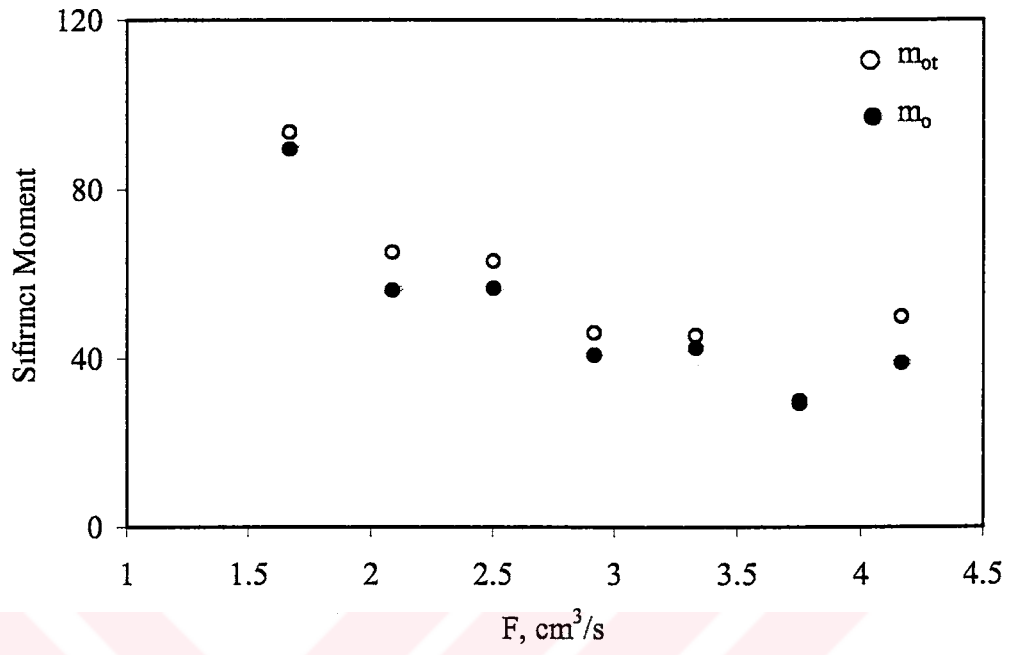
Şekil 5.14. Kuru ortamda toprakta tolüen için sıfıncı momentler (T=70 °C)



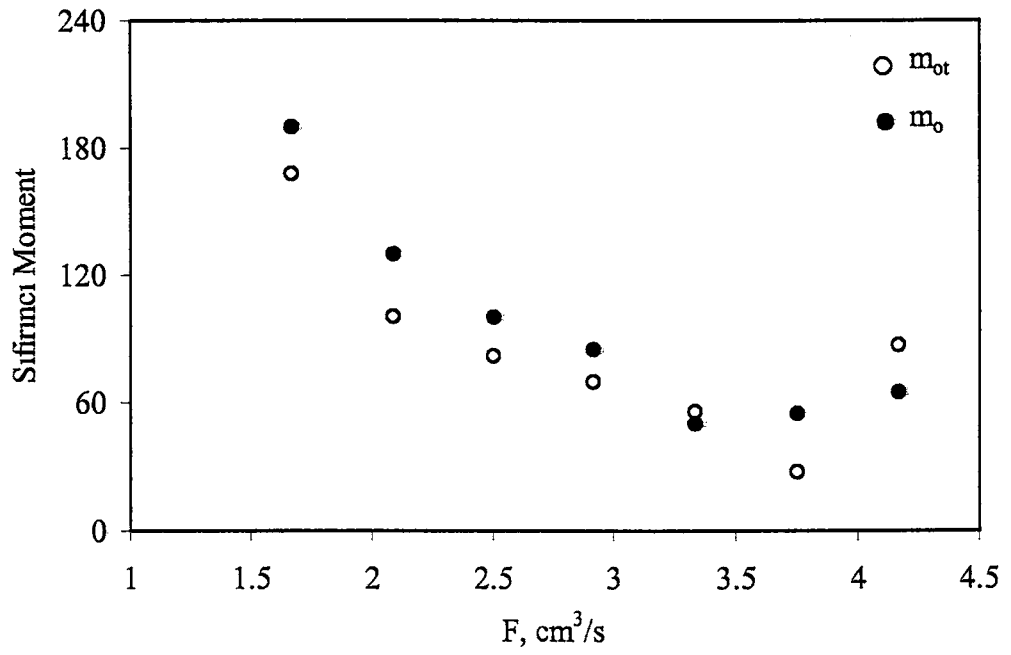
Şekil 5.15. Kuru ortamda toprakta metanol için sıfıncı momentler (T=60 °C)



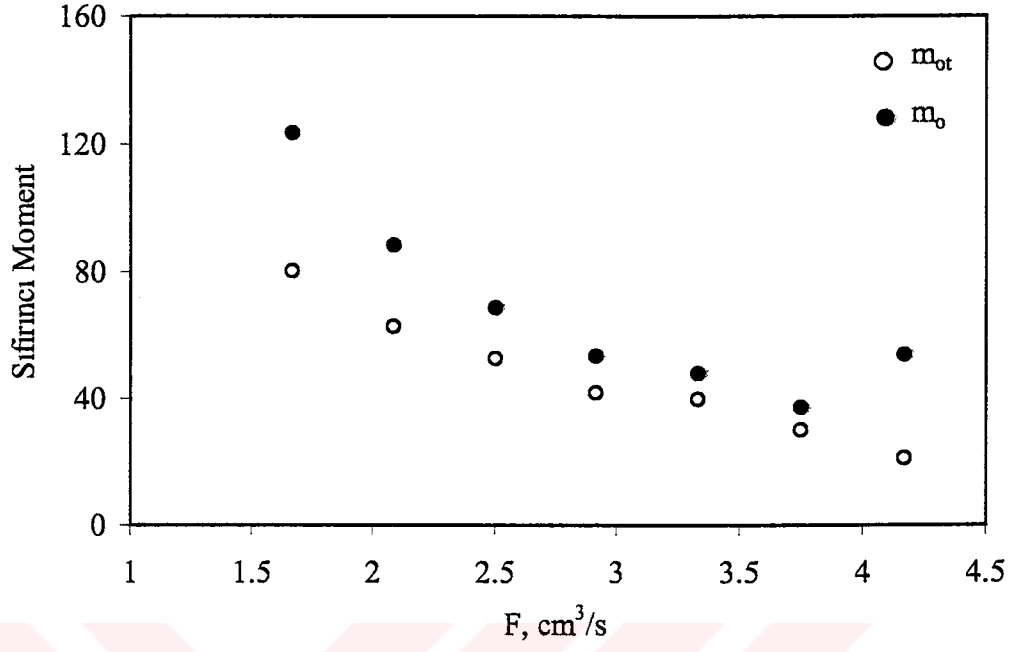
Şekil 5.16. Kuru ortamda toprakta aseton için sıfıncı momentler (T=40 °C)



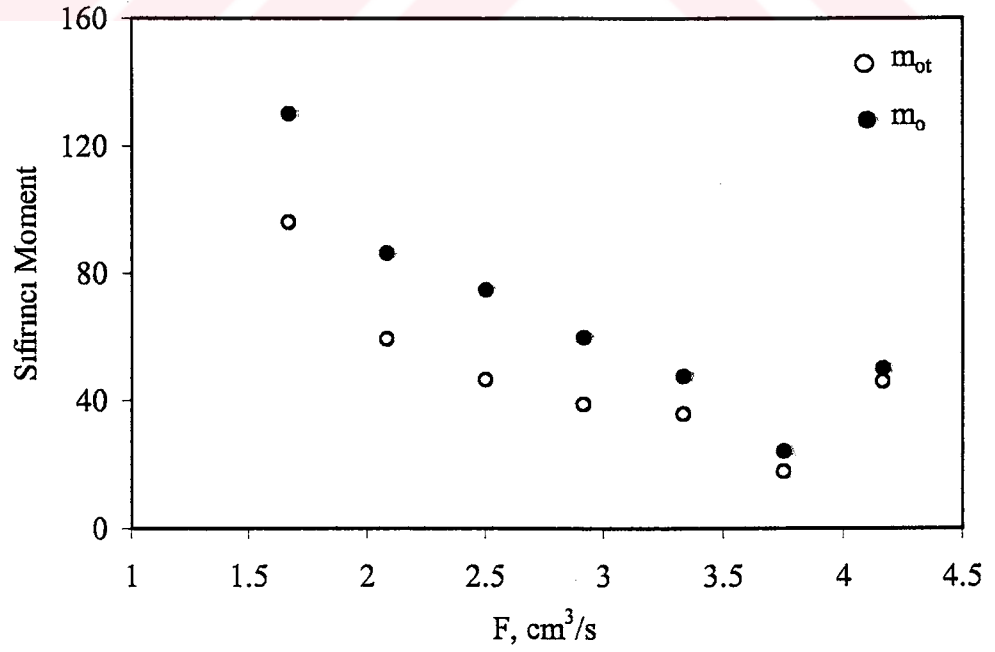
Şekil 5.17. Kuru ortamda zeolitte benzen için sıfıncı momentler (T=30 °C)



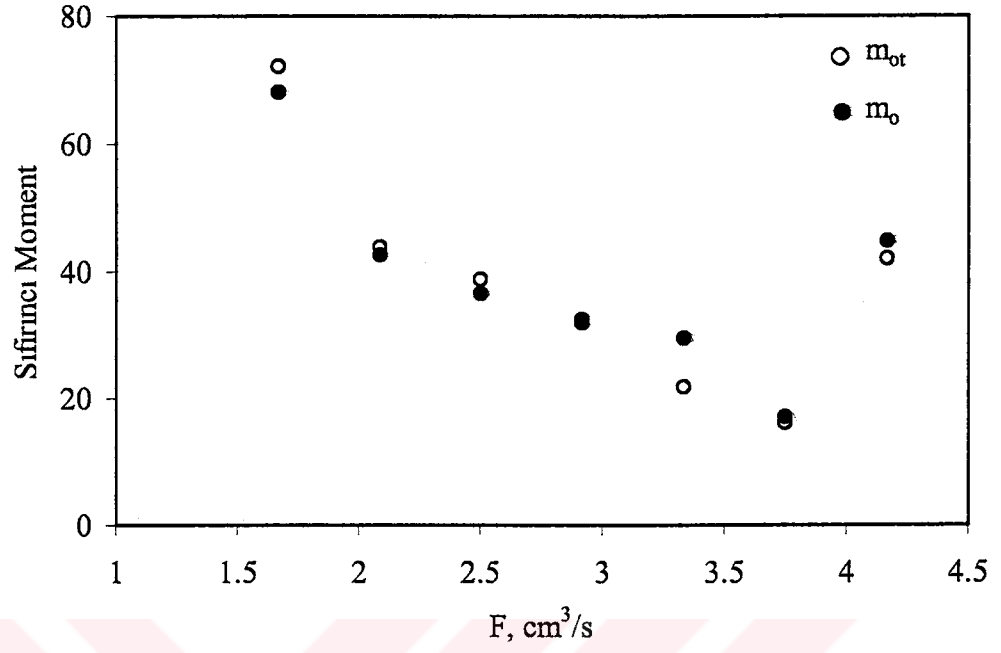
Şekil 5.18. Kuru ortamda zeolitte toluen için sıfıncı momentler (T=30 °C)



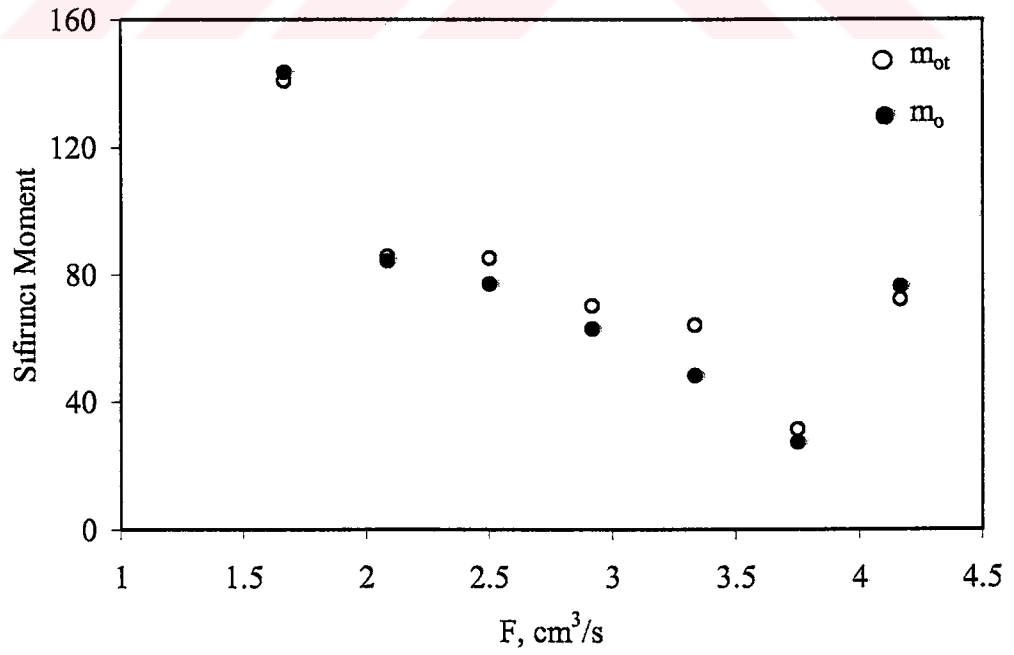
Şekil 5.19. Kuru ortamda zeolitte metanol için sıfıncı momentleri (T=30 °C)



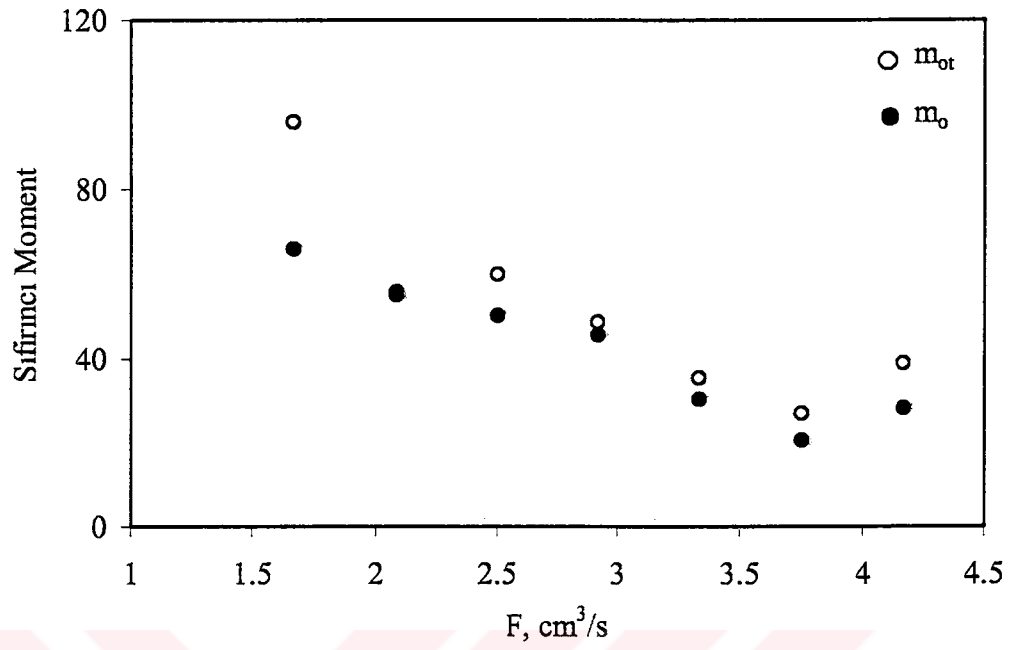
Şekil 5.20. Kuru ortamda zeolitte aseton için sıfıncı momentler (T=30 °C)



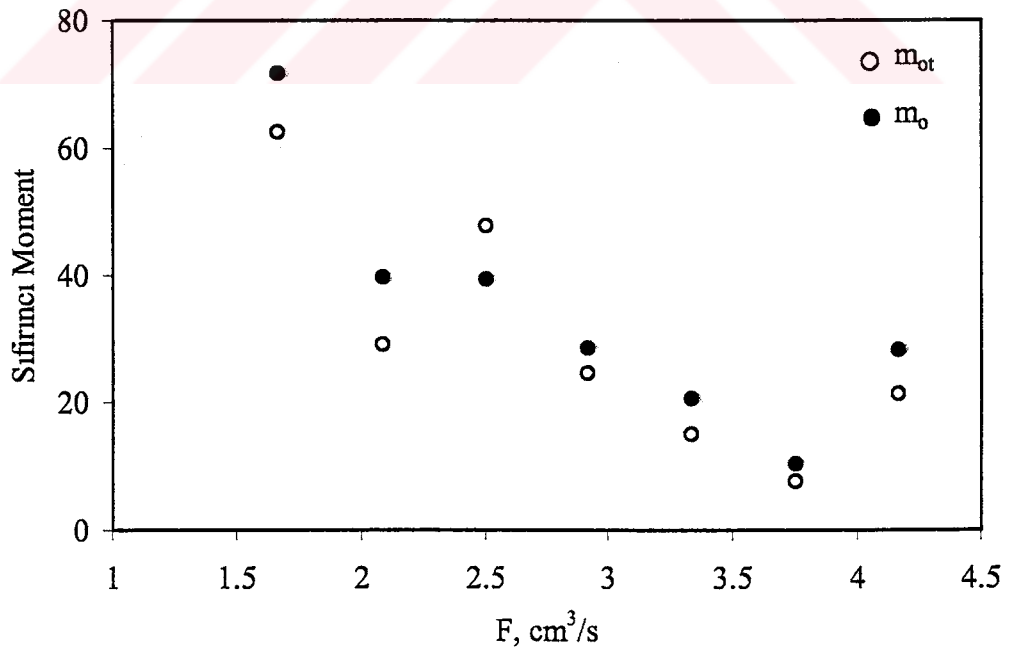
Şekil 5.21. Kuru ortamda zeolitte benzen için sıfıncı momentler (T=50 °C)



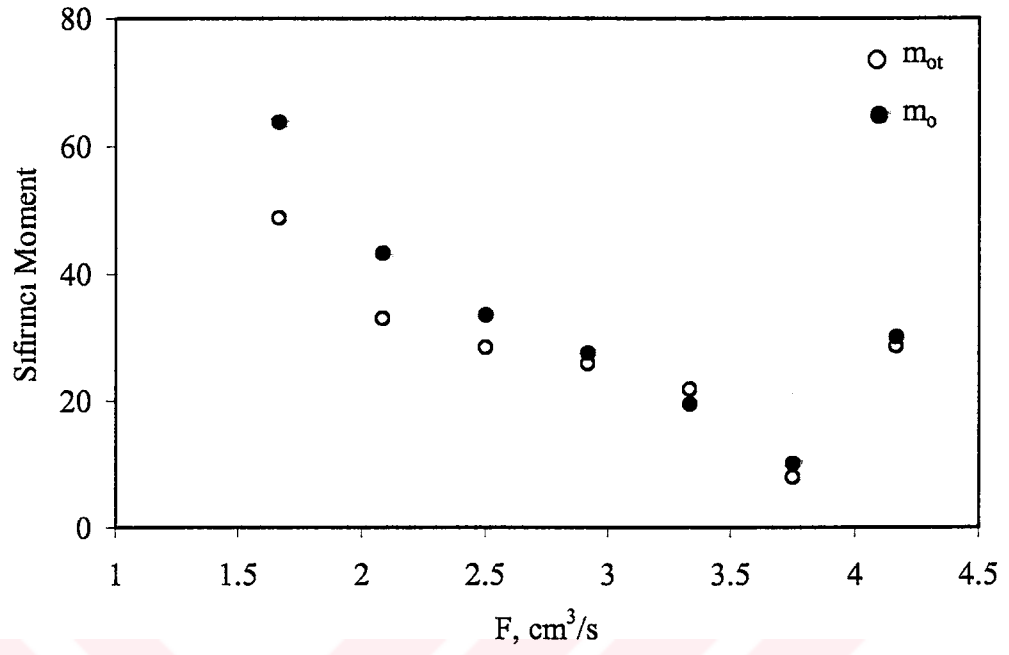
Şekil 5.22. Kuru ortamda zeolitte tolüen için sıfıncı momentler (T=50 °C)



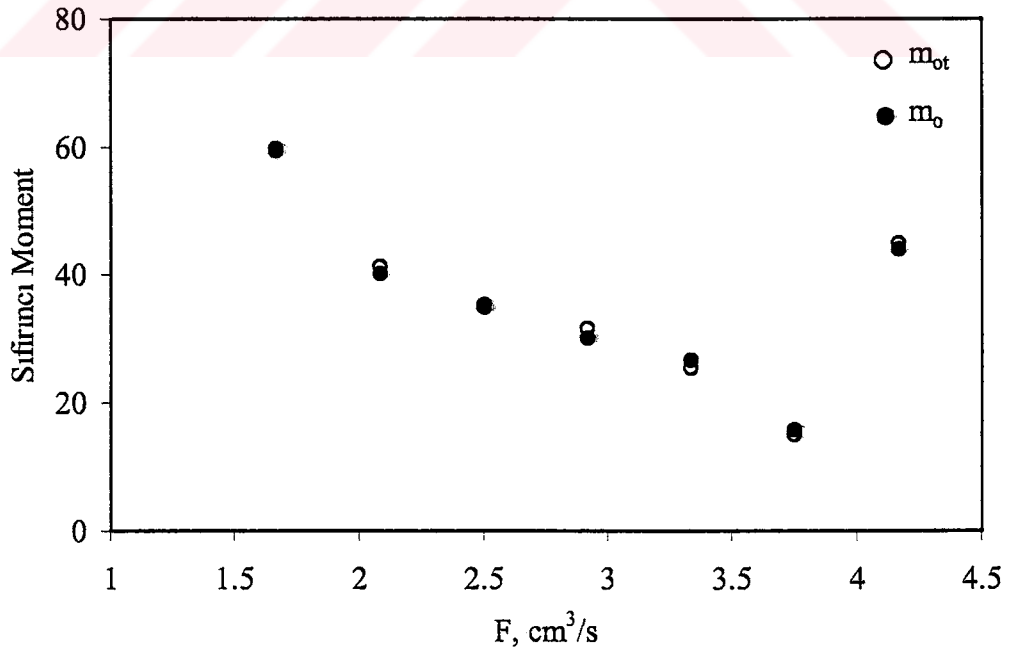
Şekil 5.23. Kuru ortamda zeolitte metanol için sıfıncı momentler (T=50 °C)



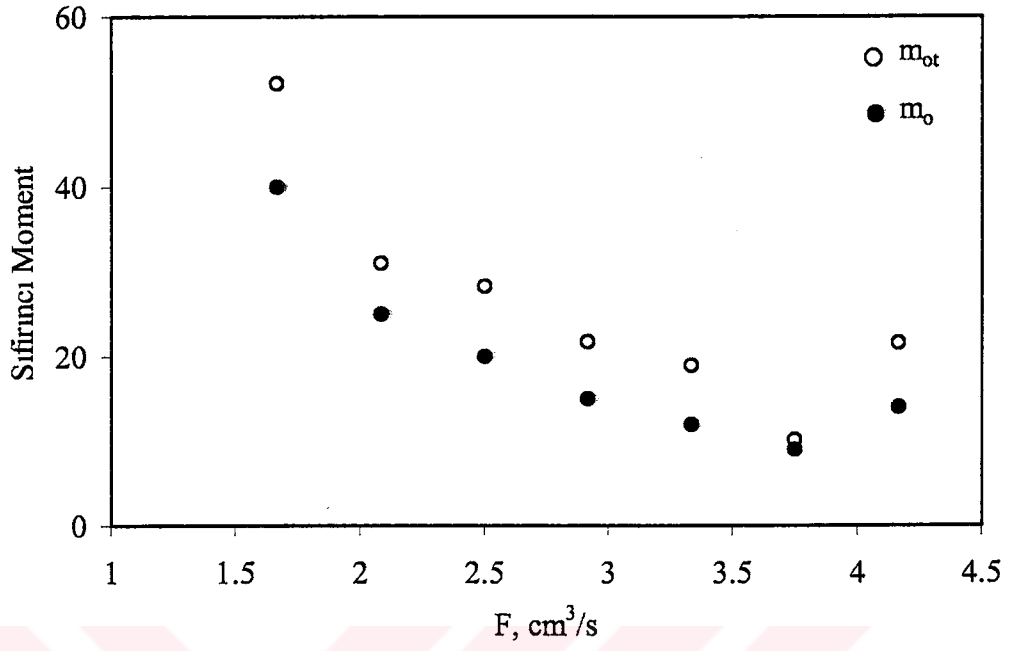
Şekil 5.24. Kuru ortamda zeolitte aseton için sıfıncı momentler (T=50 °C)



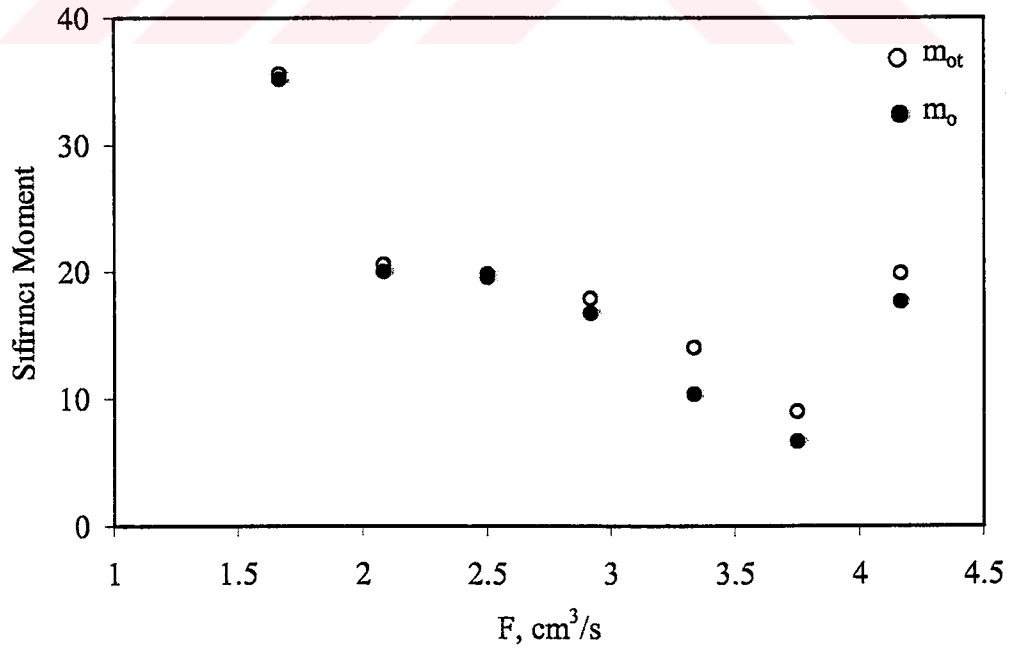
Şekil 5.25. Kuru ortamda zeolitte benzen için sıfıncı momentler (T=70 °C)



Şekil 5.26. Kuru ortamda zeolitte tolüen için sıfıncı momentler (T=70 °C)



Şekil 5.27. Kuru ortamda zeolitte metanol için sıfıncı momentler (T=60 °C)

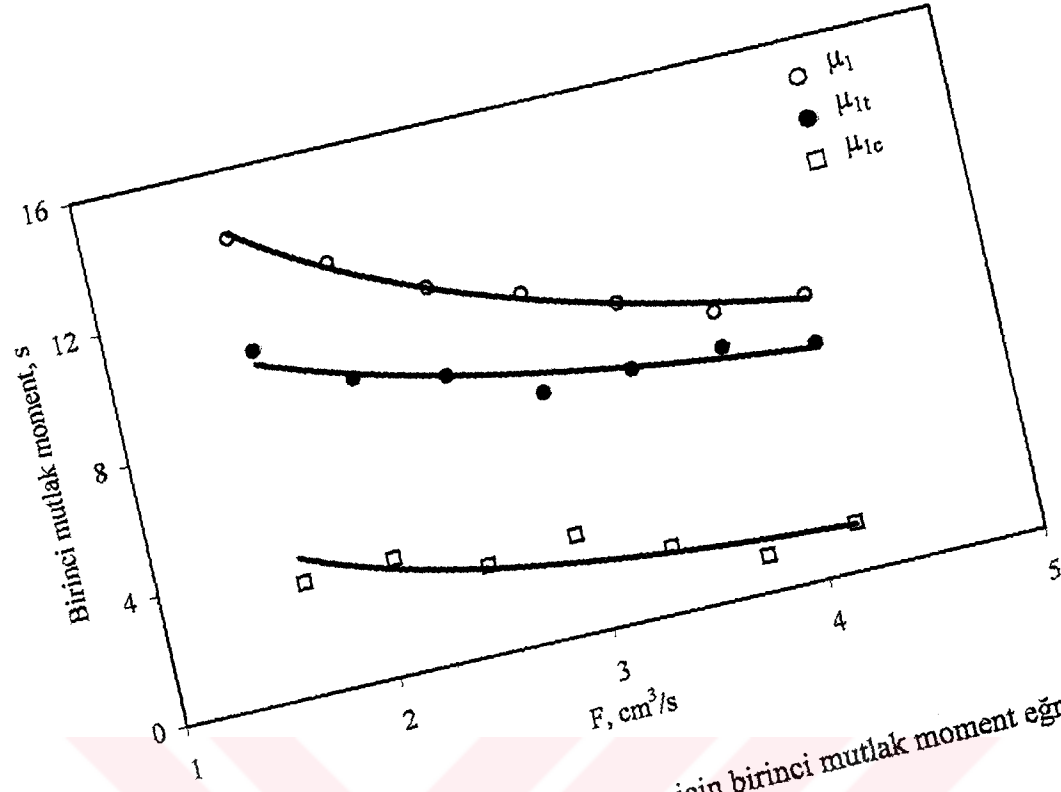


Şekil 5.28. Kuru ortamda zeolitte aseton için sıfıncı momentler (T=40 °C)

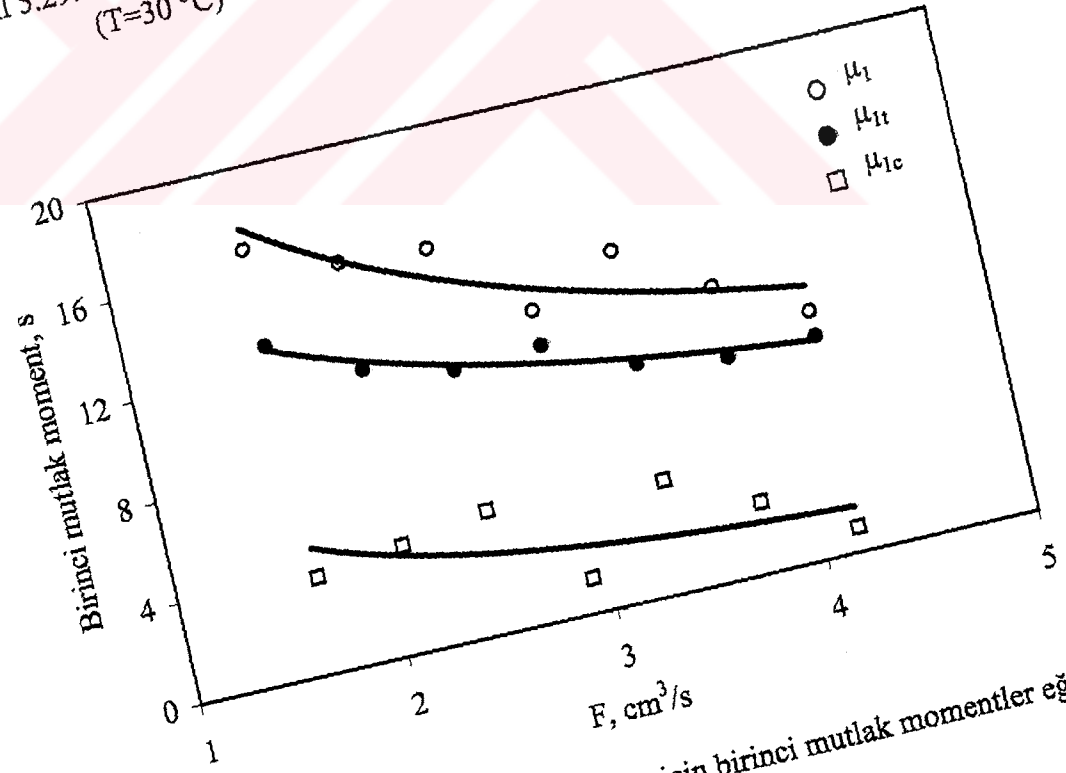
Şekil 5.5-5.28' de görüldüğü gibi pelet üzerinin kapalı ve açık olması durumundaki sıfıncı moment değerlerinin tüm izleyiciler için birbirine yakın olması toprak ve zeolit peletlerinde tersinir adsorpsiyon olayının gerçekleştiği fikrini vermektedir.

5.2.1.2. Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması

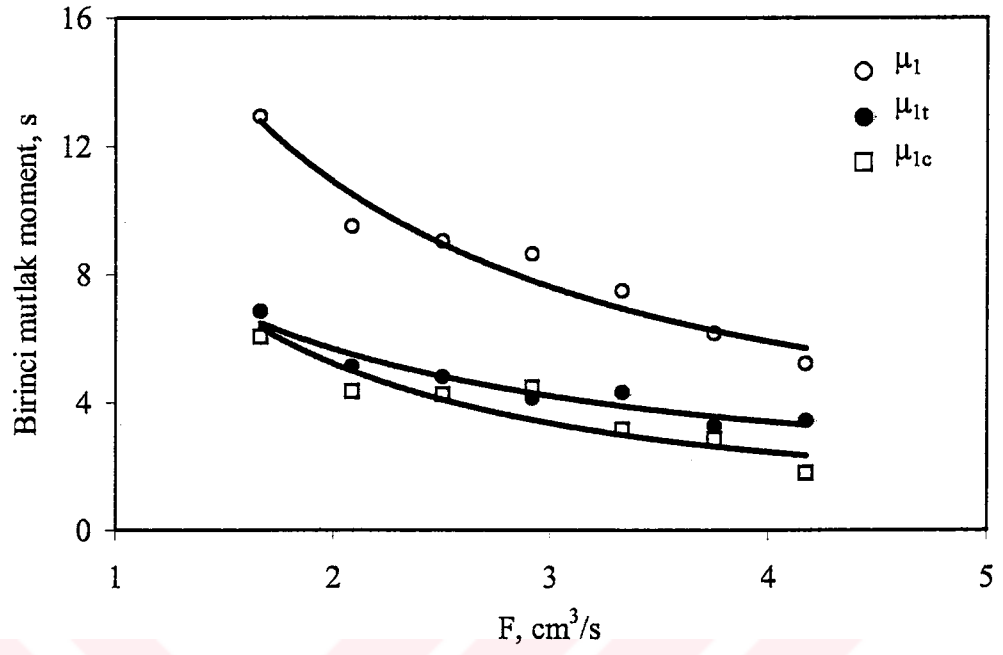
Bir önceki bölümde belirtildiği gibi deneysel çalışmalarda kullanılan izleyicilerin toprak ve zeolitteki adsorpsiyonu tersinir olarak gerçekleşmektedir. Tersinir adsorpsiyonda adsorpsiyon parametreleri birinci mutlak moment ifadesinde yer almaktadır. EK.4.1' deki verilerden yararlanılarak tüm izleyiciler ve peletler için taşıyıcı gaz akış hızlarına karşılık çizilen birinci mutlak moment değerleri Şekil 5.29-5.52 arasında verilmiştir. Bu şekillerde pelet üzerinin kapalı (μ_{1t}) ve açık (μ_1) olması durumundaki birinci mutlak moment eğrileri çizilmiştir. Bu moment değerlerinin arasındaki farktan elde edilen düzeltilmiş moment (μ_{1c}) değerleri de aynı grafikler üzerinde gösterilmiştir. Birinci mutlak moment fiziksel olarak izleyicinin pelet içerisindeki ortalama alı konma süresine karşılık gelmektedir. Buna göre şekillerden de anlaşılacağı üzere topraktaki alı konma süresi metanol-aseton-benzen-toluen sırasına göre azalmaktadır. Buna karşılık zeolitteki alı konma süreleri metanol-toluen-benzen-aseton sırasında değişmektedir. Ayrıca izleyicilerin alı konma sürelerinin her iki pelette de sıcaklıkla azaldığı grafiklerden anlaşılmaktadır. Birinci mutlak moment değerlerinin çok düşük olması adsorpsiyon olayının aynı zamanda çok hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Bundan dolayı adsorpsiyon hız sabitinin adsorpsiyon denge sabiti yanında çok yüksek olacağından tersinir adsorpsiyon için türetilen eşitlikler (Eşit. 3.33 ve 3.40) denge adsorpsiyonu eşitliklerine indirgenir (Eşit. 3.33 ve 3.39). Denge adsorpsiyonu için türetilen düzeltilmiş birinci mutlak moment ifadesinden (Eşit. 3.33) anlaşılacağı gibi; $1/F$ ile μ_{1c} arasında lineer bir ilişkinin olduğu görülmektedir. Dolayısıyla kayması sıfır olan bir doğru oluşturan $1/F$ - μ_{1c} grafiği çizilirse, doğrunun eğiminden bilinmeyen tek değişken olan $\rho_p K_i$ bulunabilir. Bu amaçla Eşit. 3.33 kullanılarak $1/F$ ' e karşılık birinci mutlak moment değerleri çizilmiştir. Örnek bir grafik EK-5' te verilmiştir (Şekil E.5.1). Çalışılan tüm izleyiciler ve peletler için adsorpsiyon denge sabitleri ($\rho_p K_i$ ' ler) çizilen bu grafiklerin eğimlerinden hesaplanmıştır.



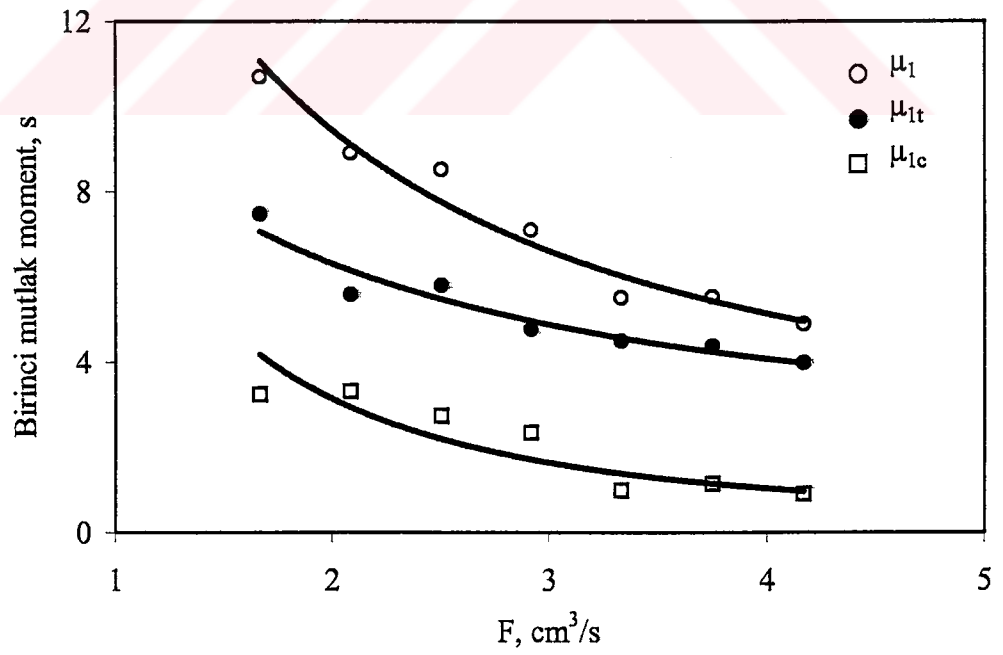
Şekil 5.29. Kuru ortamda toprakta benzen için birinci mutlak moment eğrileri
($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$)



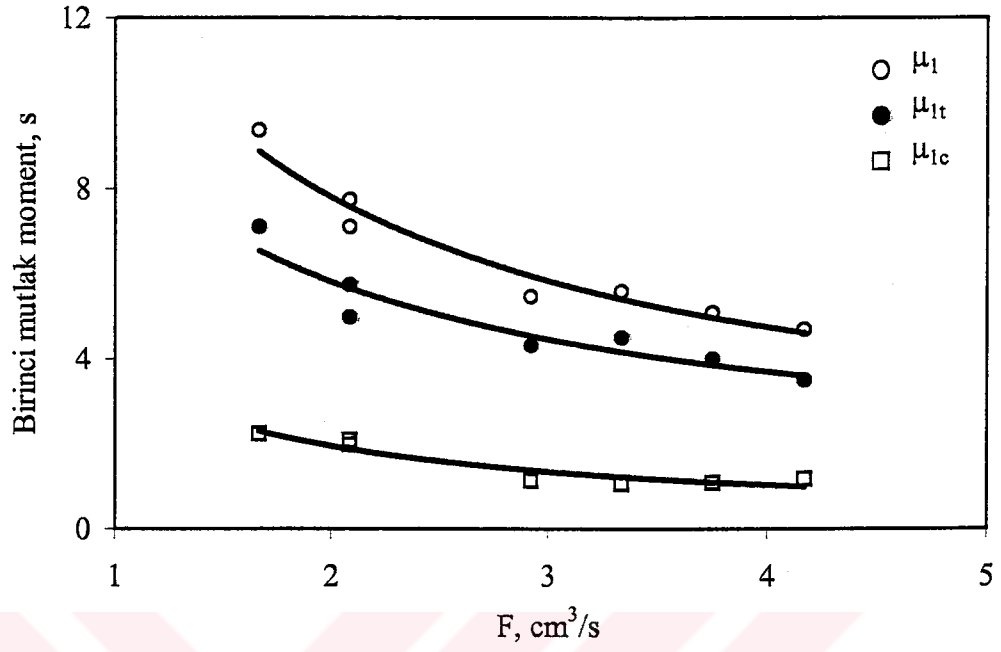
Şekil 5.30. Kuru ortamda toprakta toluen için birinci mutlak momentler eğrileri
($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$)



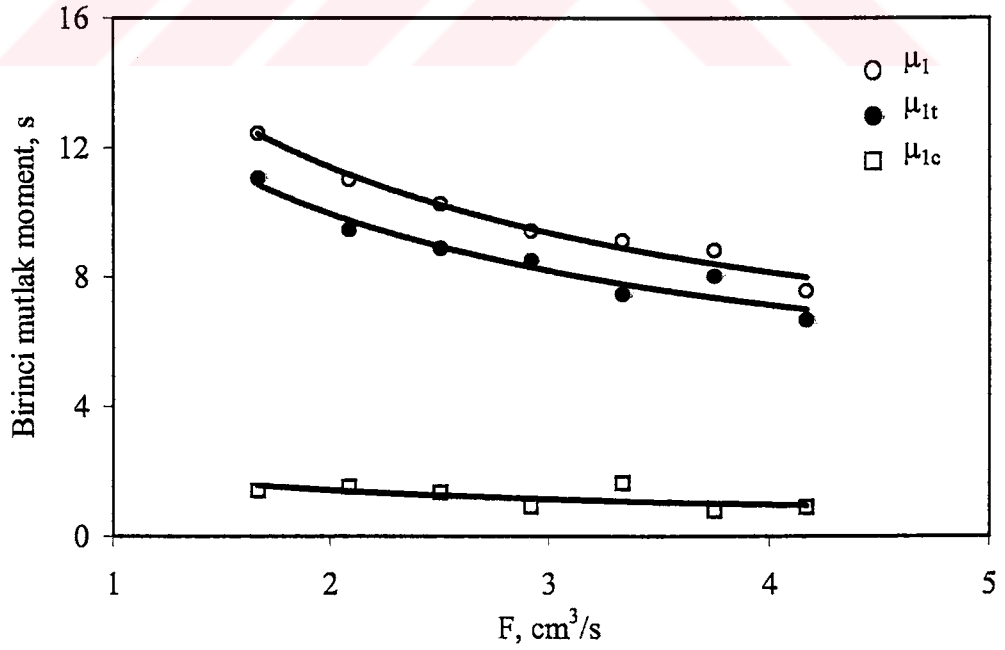
Şekil 5.31. Kuru ortamda toprakta metanol için birinci mutlak moment eğrileri (T=30 °C)



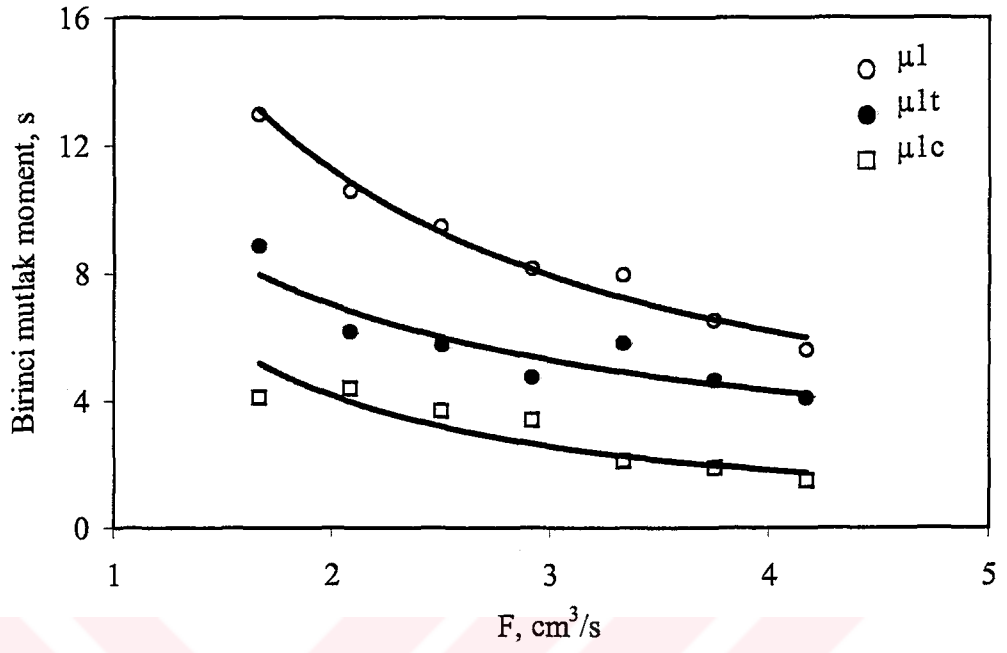
Şekil 5.32. Kuru ortamda toprakta aseton için birinci mutlak moment eğrileri (T=30 °C)



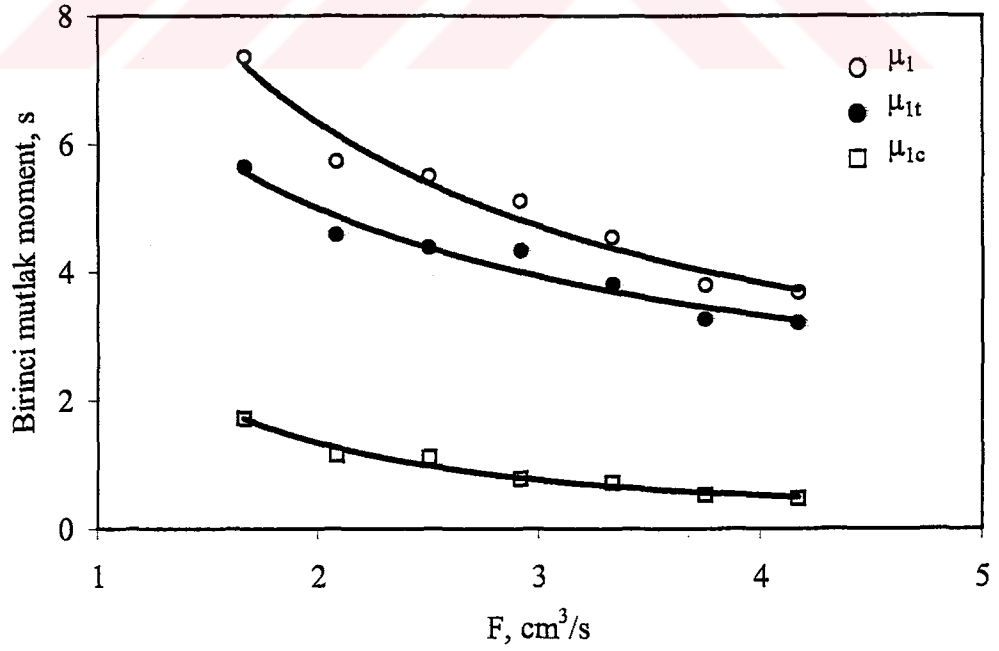
Şekil 5.33. Kuru ortamda toprakta benzen için birinci mutlak moment eğrileri (T=50 °C)



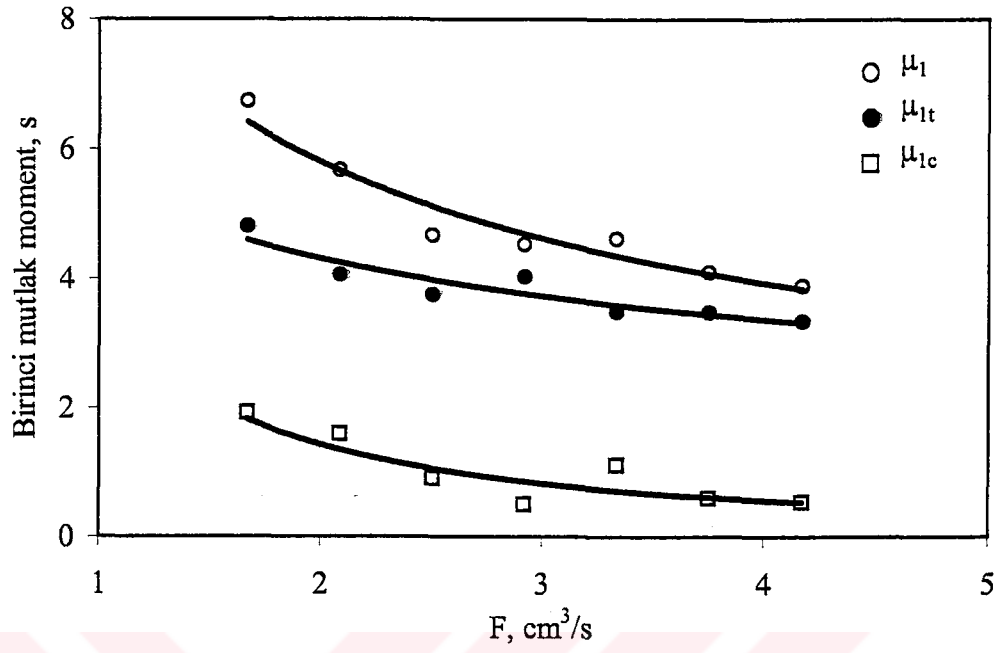
Şekil 5.34. Kuru ortamda toprakta tolüen için birinci mutlak moment eğrileri (T=50 °C)



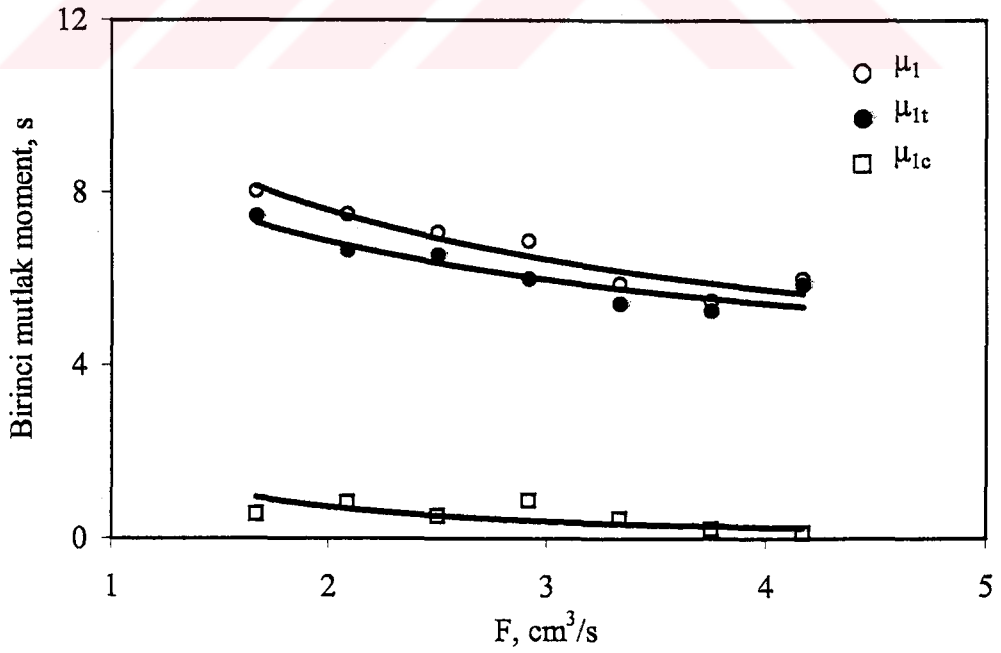
Şekil 5.35. Kuru ortamda toprakta metanol için birinci mutlak moment eğrileri (T=50 °C)



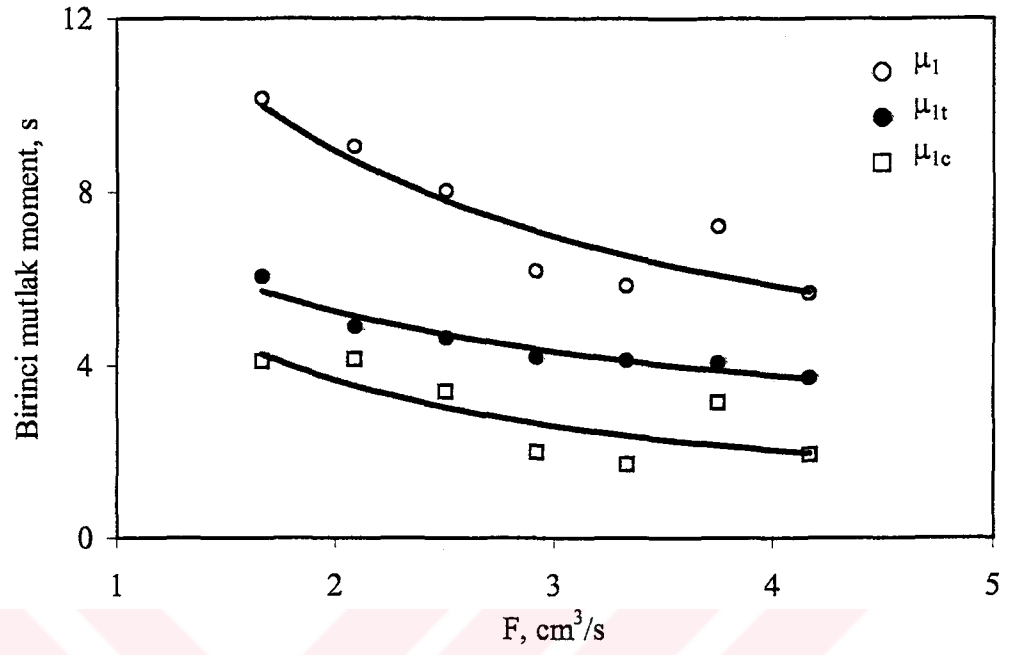
Şekil 5.36. Kuru ortamda toprakta aseton için birinci mutlak moment eğrileri (T=50 °C)



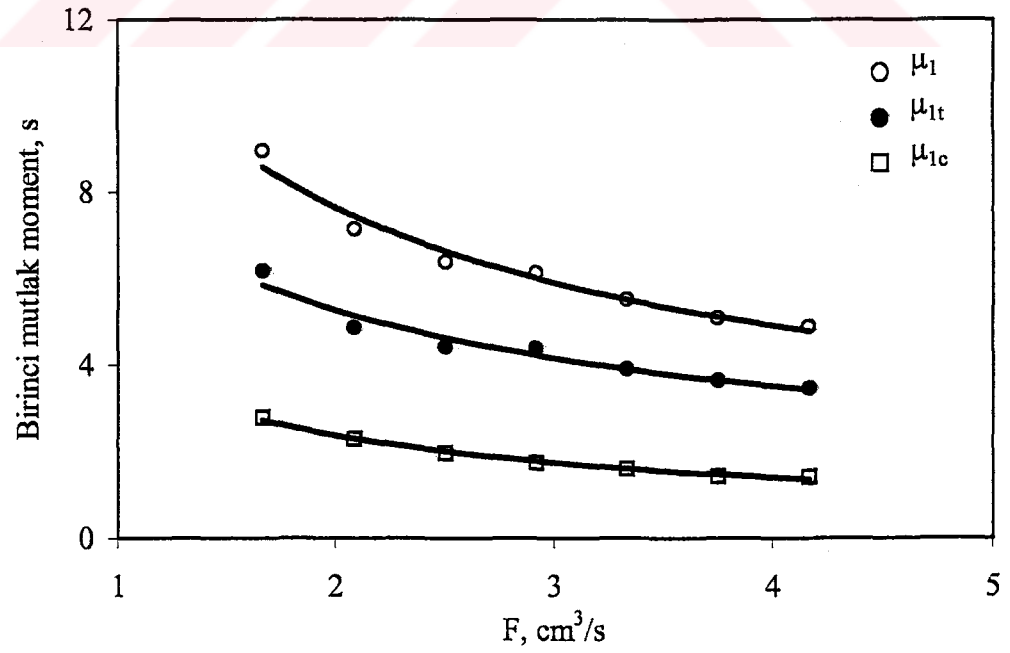
Şekil 5.37. Kuru ortamda toprakta benzen için birinci mutlak moment eğrileri (T=70 °C)



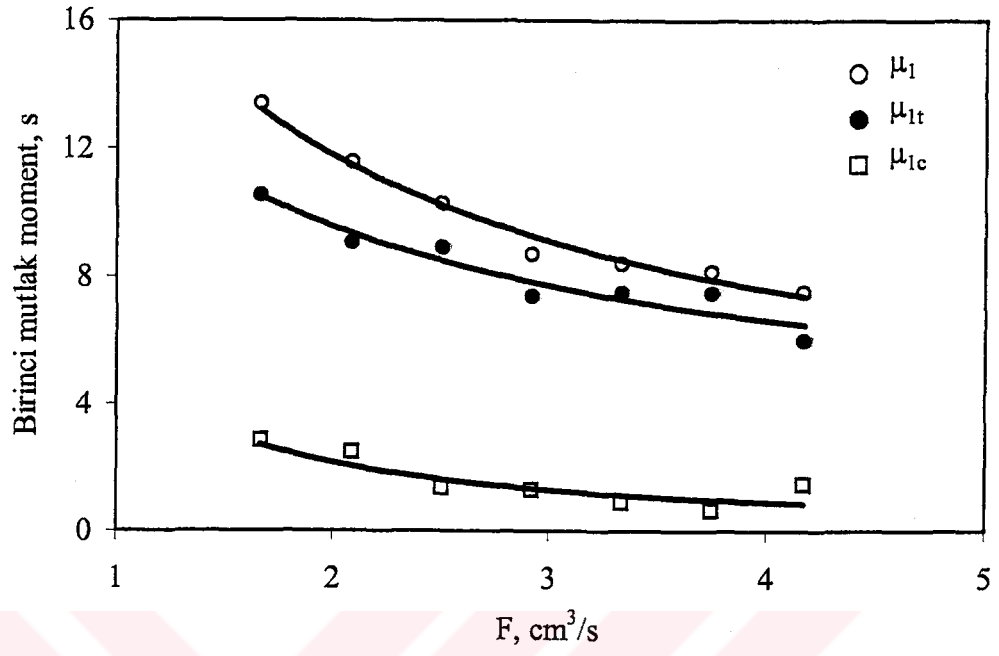
Şekil 5.38. Kuru ortamda toprakta toluen için birinci mutlak moment eğrileri (T=70 °C)



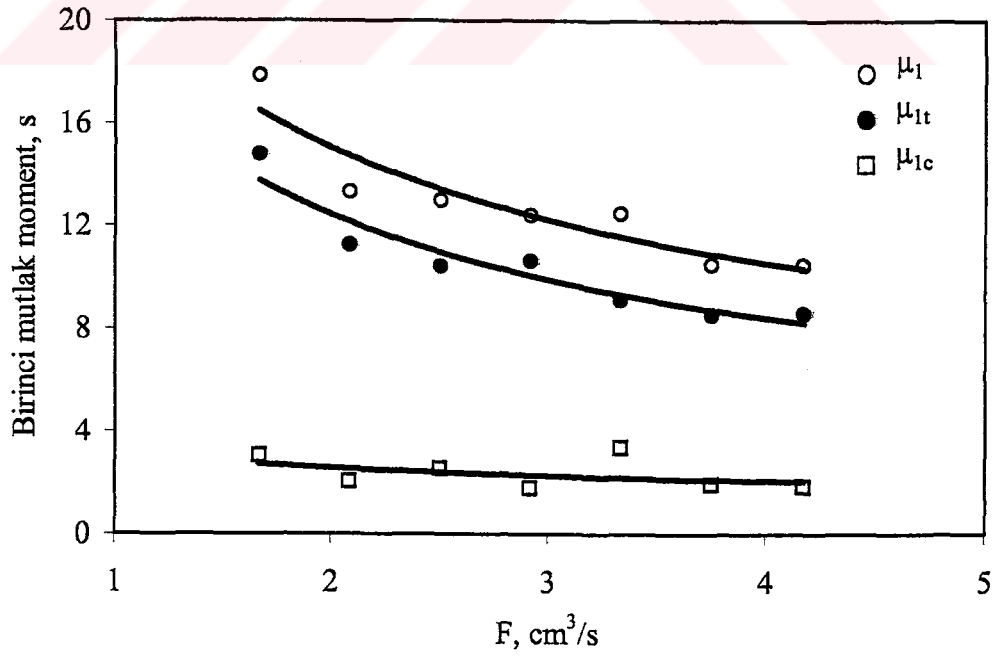
Şekil 5.39. Kuru ortamda toprakta metanol için birinci mutlak moment eğrileri (T=60 °C)



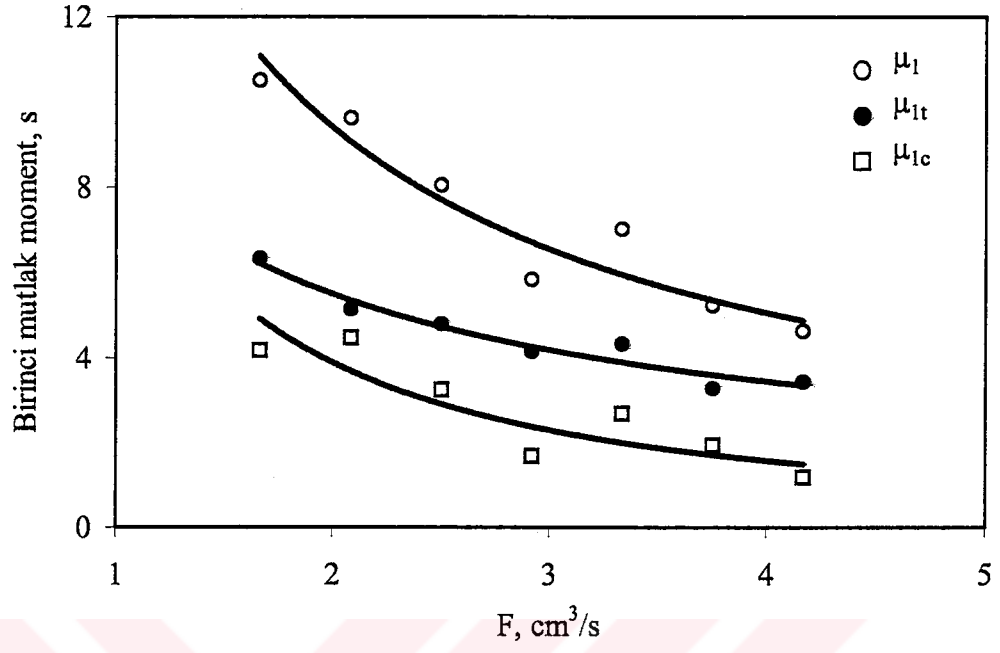
Şekil 5.40. Kuru ortamda toprakta aseton için birinci mutlak moment eğrileri (T=40 °C)



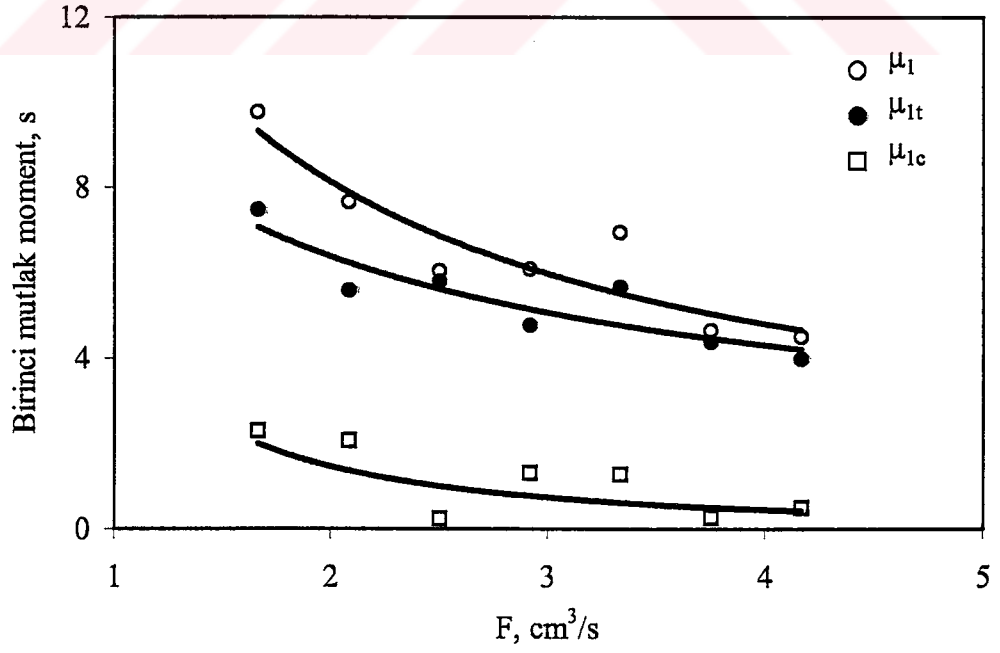
Şekil 5.41. Kuru ortamda zeolitte benzen için birinci mutlak moment eğrileri (T=30 °C)



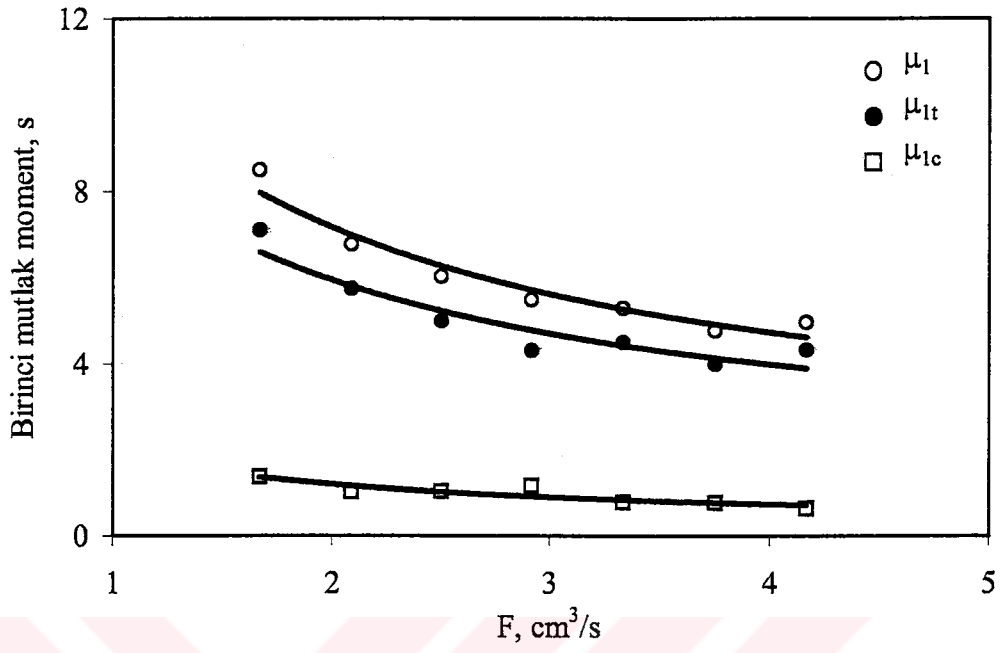
Şekil 5.42. Kuru ortamda zeolitte toluen için birinci mutlak moment eğrileri (T=30 °C)



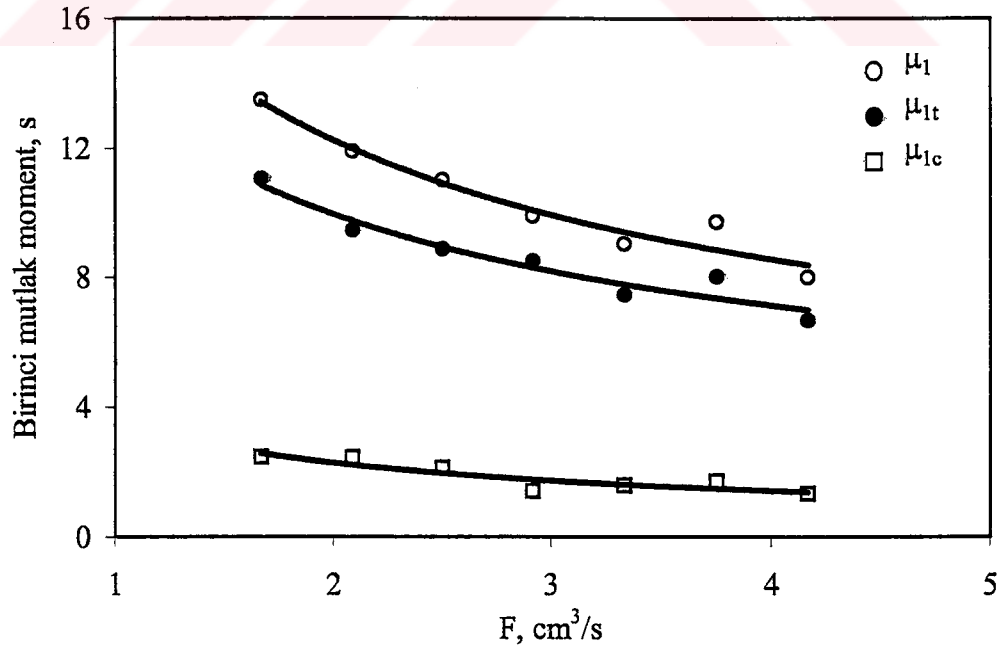
Şekil 5.43. Kuru ortamda zeolitte metanol için birinci mutlak moment eğrileri (T=30 °C)



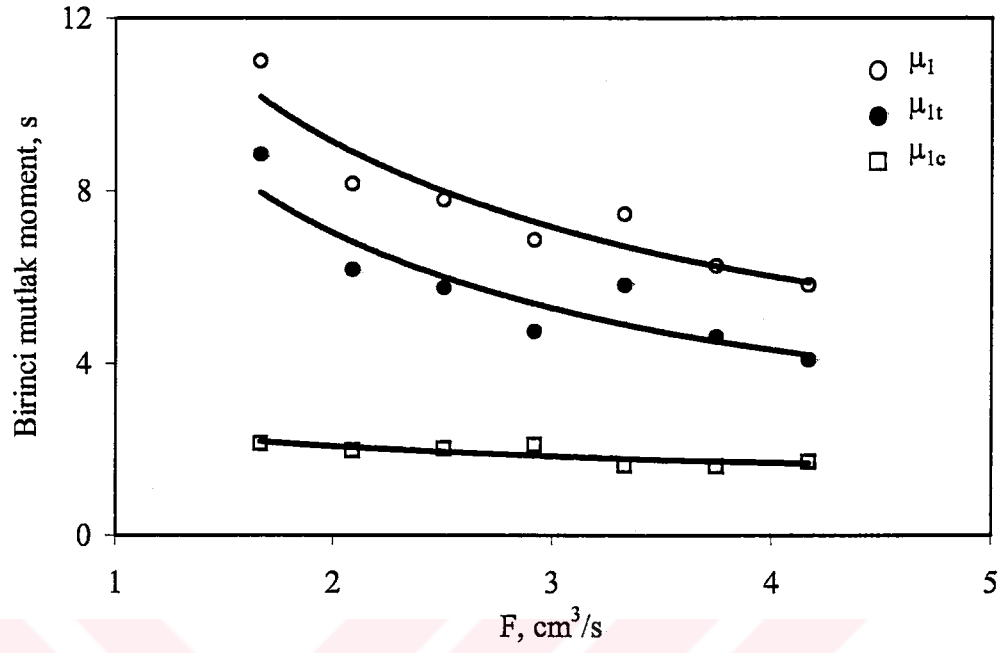
Şekil 5.44. Kuru ortamda zeolitte aseton için birinci mutlak moment eğrileri (T=30 °C)



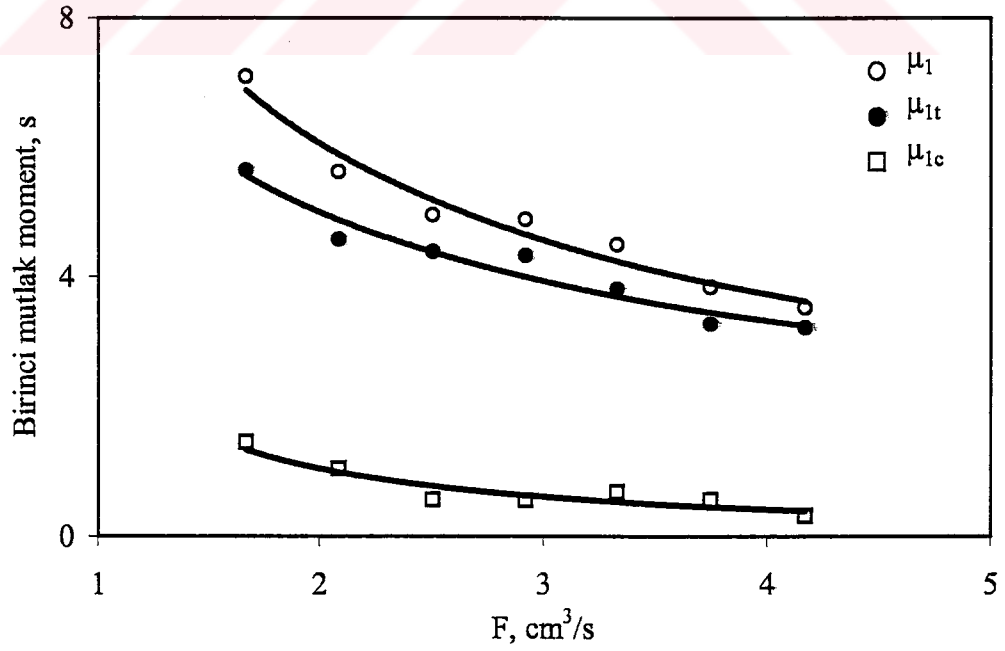
Şekil 5.45. Kuru ortamda zeolitte benzen için birinci mutlak moment eğrileri (T=50 °C)



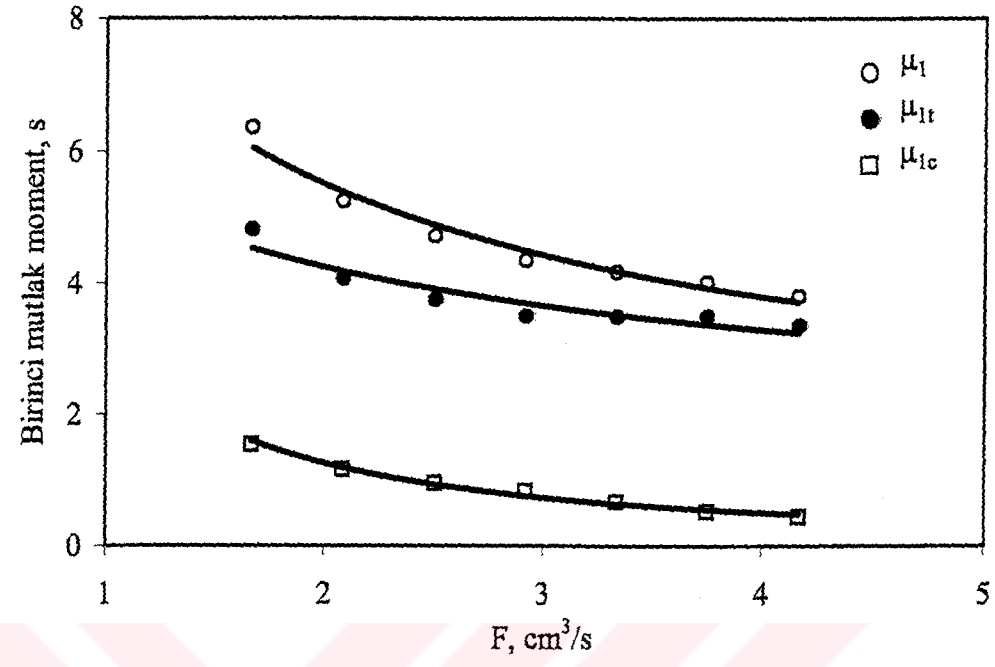
Şekil 5.46. Kuru ortamda zeolitte tolüen için birinci mutlak moment eğrileri (T=50 °C)



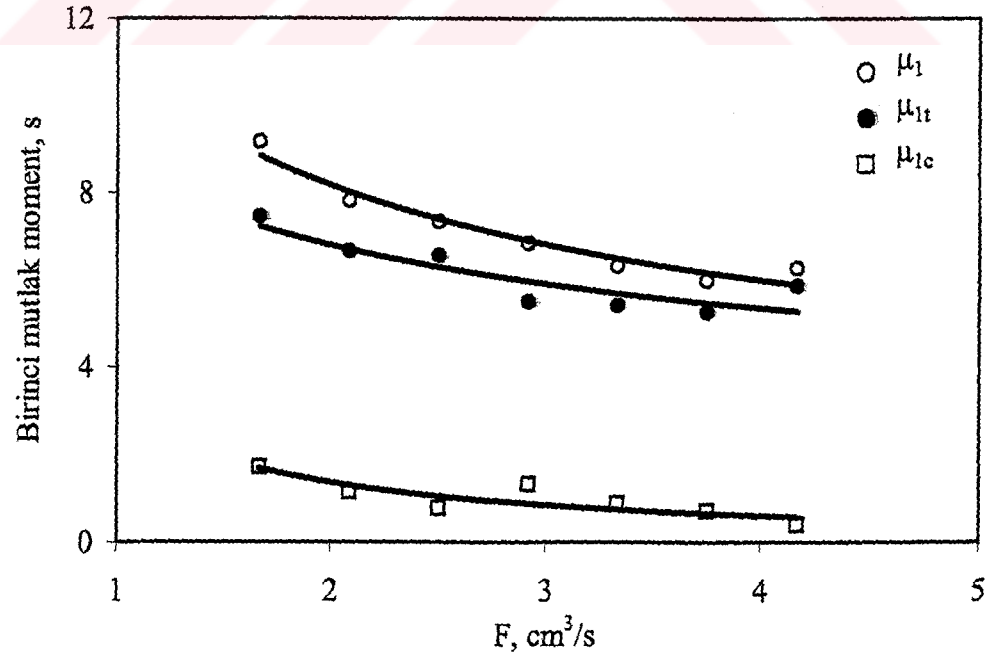
Şekil 5.47. Kuru ortamda zeolitte metanol için birinci mutlak moment eğrileri (T=50 °C)



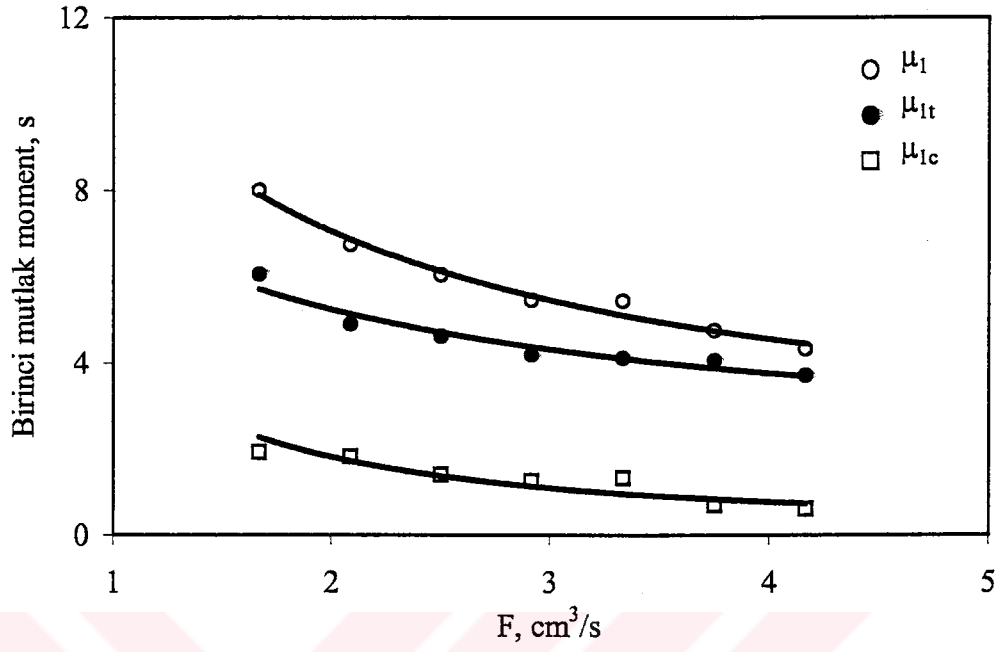
Şekil 5.48. Kuru ortamda zeolitte aseton için birinci mutlak moment eğrileri (T=50 °C)



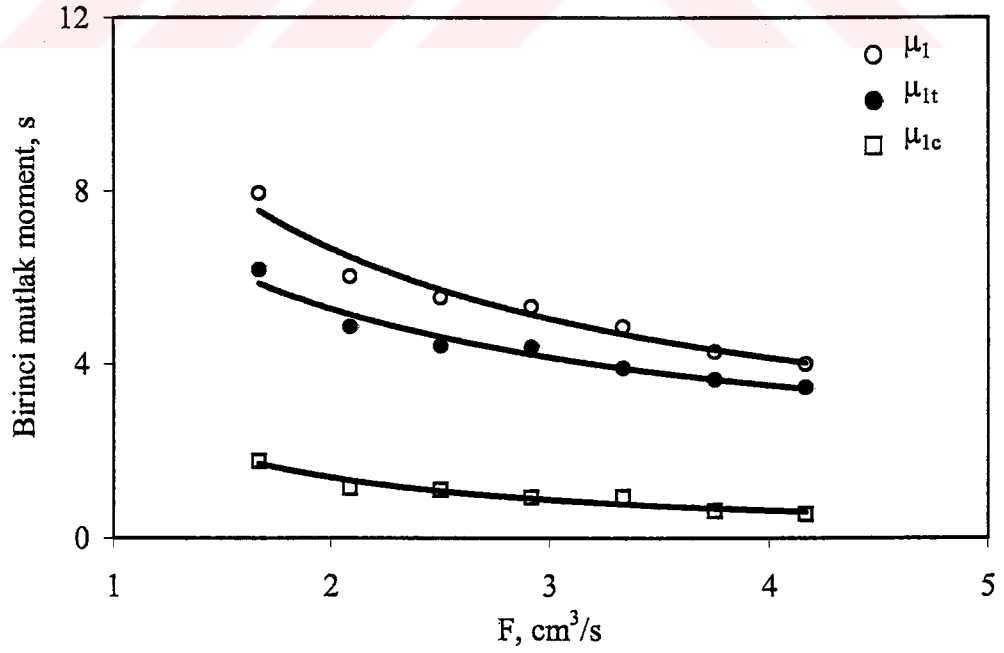
Şekil 5.49. Kuru ortamda zeolitte benzen için birinci mutlak moment eğrileri (T=70 °C)



Şekil 5.50. Kuru ortamda zeolitte toluen için birinci mutlak moment eğrileri (T=70 °C)



Şekil 5.51. Kuru ortamda zeolitte metanol için birinci mutlak moment eğrileri (T=60 °C)



Şekil 5.52. Kuru ortamda zeolitte aseton için birinci mutlak moment eğrileri (T=40 °C)

Bu hesaplamalarda Tablo 5.1' de verilen peletlerin bazı özellikleri de kullanılmıştır. Çalışılan izleyicilerin çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge sabitleri toprak için Tablo 5.2' de ve zeolit için Tablo 5.3' te verilmiştir.

Tablo 5.2. Kuru ortam deneysel çalışmalarında kullanılan uçucu organik bileşiklerin topraktaki adsorpsiyon denge sabitleri

İzleyici	$\rho_p K_i$				
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Benzen	14.33	----	9.41	----	6.47
Toluen	7.53	----	6.49	----	2.19
Metanol	25.20	----	19.70	18.02	----
Aseton	14.51	11.92	5.91	----	----

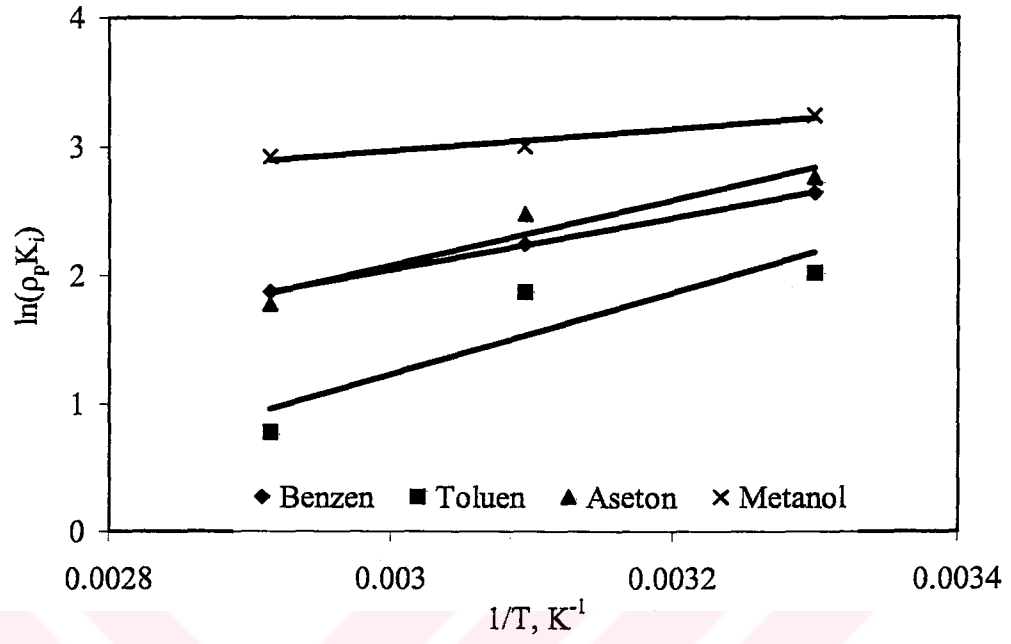
Tablo 5.3. Kuru ortam deneysel çalışmalarında kullanılan uçucu organik bileşiklerin zeolitte adsorpsiyon denge sabitleri

İzleyici	$\rho_p K_i$				
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Benzen	10.51	----	5.58	----	5.52
Toluen	13.25	----	11.60	----	5.9
Metanol	19.05	----	12.77	8.26	----
Aseton	9.31	4.60	6.36	----	----

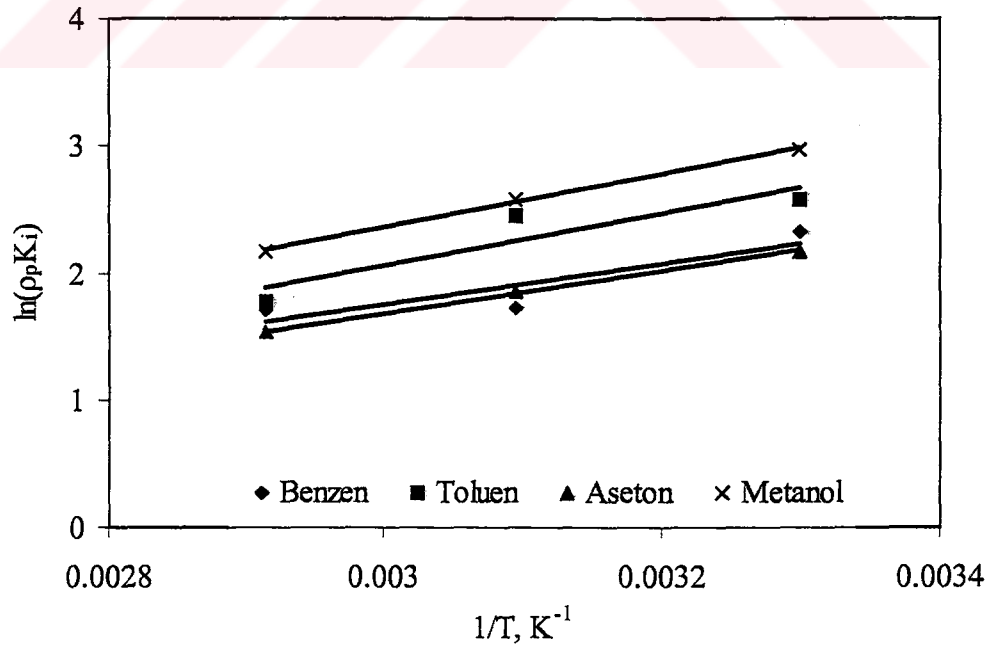
Tablo 5.2 ve 5.3' de görüldüğü gibi çalışılan uçucu organik bileşiklerin tümünün toprakta ve zeolitteki adsorpsiyonu, beklendiği gibi sıcaklıkla azalmaktadır. Topraktaki adsorpsiyon denge sabitleri çalışılan izleyiciler için metanol-aseton-benzen-toluen sırasında azalmaktadır (Tablo 5.2). Literatürde metanol, aseton ve tolue için benzer çalışmalara rastlanmamıştır. Ancak benzen için benzer çalışmalar mevcuttur. Yapılan

çalışmada bulunan adsorpsiyon katsayılarının literatürdeki değerlerden düşük olduğu gözlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda uçucu organik bileşiklerin topraktaki adsorpsiyonunun büyük ölçüde toprağın bileşimine ve cinsine bağlı olduğu belirtilmektedir (Cabbar vd., 1996; Yaşyerli vd., 1999; Doğu vd., 1993; Doğu vd., 1996; Cabbar vd., 1994; Rogers vd.' den Varol; Cabbar, 1991). Bu çalışmalarda uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonunun SiO_2 ve Al_2O_3 oranının yüksek olduğu topraklarda diğer topraklara göre daha yüksek olduğu belirtilmektedir. Yapılan bu çalışmada ise kullanılan toprak örneğinde SiO_2 ve Al_2O_3 oranının nispeten düşük ve kalsiyum oranının yüksek (bu çalışmada kullanılan topraktaki SiO_2 ve Al_2O_3 oranı 2-3 kat düşük ve CaO oranı ise 4-5 kat yüksektir) olması adsorpsiyonun zayıf olarak gerçekleştiği ve dolayısıyla adsorpsiyon katsayılarının da buna bağlı olarak literatür değerlerinden düşük olduğu kanısına varılmıştır. Zeolitte adsorpsiyon denge sabitleri çalışılan izleyiciler için metanol-toluen-benzen-aseton sırasında azalmaktadır (Tablo 5.3). Çalışmada kullanılan izleyicilerin adsorpsiyon denge sabitleri genel olarak toprakta daha yüksek olduğu Tablo 5.2 ve 5.3' te görülmektedir. Burada kullanılan izleyicilerin toprakta daha iyi adsorplandığı kanısına varılmıştır. İzleyicilerin toprak ve zeolitteki adsorplanma sırasının değişimi büyük ölçüde adsorbent katının özelliğinden kaynaklanmaktadır. Literatürde zeolit tipi katıların polar bileşikler daha iyi adsorpladıkları ifade edilmektedir (Yücel ve Çulfaz, 1984). Bu sebeple toluen zeolitte benzenden daha iyi tutunmuştur. Metanolun her iki katı pelettede de en iyi tutunması izleyicilerin adsorpsiyonunun sadece polariteyle değil, molekül yapısı, molekül büyüklüğü ve polarite değerlerinin bir fonksiyonu olan aksentrik faktörüyle de uyumlu olabileceğini göstermektedir. İzleyiciler içerisinde aksentrik faktörü en yüksek olan metanol bu sebeple her iki katıda da en iyi tutunmuştur.

Kuru ortamda çalışılan izleyicilerin toprak ve zeolitteki adsorpsiyon ısıları Van't Hoff eşitliğinden hesaplanabilir. Van't Hoff eşitliği gereğince $\ln(p_p K_i) - 1/T$ grafiği çizilerek elde edilen doğruların eğiminden adsorpsiyon ısıları bulunmuştur. Toprak ve zeolit peletlerinde çalışılan izleyiciler için $\ln(p_p K_i) - 1/T$ grafikleri Şekil 5.37 ve 5.38' de görülmektedir. Bu şekillerdeki doğruların eğiminden hesaplanan adsorpsiyon ısıları Tablo 5.4' te verilmiştir.



Şekil 5.53. Deneysel çalışmalarda kullanılan uçucu organik bileşiklerin toprakta adsorpsiyon katsayısının sıcaklıkla değişimi



Şekil 5.54. Deneysel çalışmalarda kullanılan uçucu organik bileşiklerin zeolitte adsorpsiyon katsayısının sıcaklıkla değişimi

Tablo 5.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyon ısıları

	Adsorpsiyon ısısı, $-\Delta H$, Kcal/gmol	
	Toprak	Zeolit
Benzen	3.997	3.231
Toluen	6.297	4.118
Metanol	2.265	5.305
Aseton	9.535	6.255

Adsorpsiyon ısıları çalışılan izleyiciler için toprakta aseton-toluen-benzen-metanol, zeolitte ise; Aseton-metanol-toluen-benzen sırasında azalmaktadır (Tablo 5.4). Literatürde benzen için SiO_2 ve Al_2O_3 oranları yüksek olan topraklar için daha yüksek adsorpsiyon ısısı değerleri elde edilmiştir (Doğu vd., 1993).

5.2.1.3. Etkin Difüzyon Katsayılarının Hesaplanması

İzleyicinin pelet içerisindeki etkin difüzyon katsayısı ikinci merkezi moment için türetilen teorik ifade içerisinde yer almaktadır (Eşit. 3.39). Bundan dolayı deneysel ikinci merkezi moment değerlerinin bilinmesi gerekir. Deneysel ikinci merkezi moment (varyans) değerleri pelet üzerinin açık ve kapalı olduğu durumlarda bütün izleyiciler için elde edilmiş ve EK-4.1' de tablo halinde verilmiştir. Eşit. 3-39' da görüldüğü gibi, taşıyıcı gaz akış hızına karşı μ_{2c}/μ_{1c}^2 ifadesi grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden etkin difüzyon katsayısı bulunabilir. Düzeltilmiş ikinci merkezi momentler (μ_{2c}) pelet üzerinin açık ve kapalı olduğu durumlardaki ikinci merkezi momentler farkı alınarak hesaplanmış ve $F-\mu_{2c}/\mu_{1c}^2$ grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler oluşturulurken kayma değeri de göz önünde tutulmuştur. Eşit. 3-39' dan anlaşılacağı gibi kayma değeri üst bölme hacmi ve birinci mutlak momentin bir fonksiyonudur. Daha önce hesaplanan birinci mutlak moment değeri ve sabit üst bölme hacminden yararlanarak kayma değeri

hesaplanmış ve grafiklerin oluşturulmasında akışın olmadığı duruma karşılık gelen değer olarak kullanılmıştır. Toprak ve zeolit için örnek bir $F - \mu_{2c} / \mu_{1c}^2$ grafiği EK-5' te verilmiştir (Şekil E.4.2).

$F - \mu_{2c} / \mu_{1c}^2$ grafiklerinin eğimlerinden faydalanarak toprak ve zeolitte, deneysel çalışmalarda kullanılan uçucu organik bileşiklerin etkin difüzyon katsayıları hesaplanmış ve Tablo 5.5 ve 5.6' da verilmiştir.

Tablo 5.5. Kuru ortam deneysel çalışmalarında kullanılan uçucu organik bileşiklerin topraktaki etkin difüzyon katsayıları

İzleyici	D_e (cm ² /s)				
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Benzen	0.030	----	0.033	----	0.036
Toluen	0.016	----	0.020	----	0.024
Metanol	0.115	----	0.129	0.154	----
Aseton	0.053	0.06	0.056	----	----

Tablo 5.6. Kuru ortam deneysel çalışmalarında kullanılan uçucu organik bileşiklerin zeolitte etkin difüzyon katsayıları

İzleyici	D_e (cm ² /s)				
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Benzen	0.029	----	0.037	----	0.041
Toluen	0.025	----	0.034	----	0.042
Metanol	0.101	----	0.119	0.122	----
Aseton	0.019	0.042	0.021	----	----

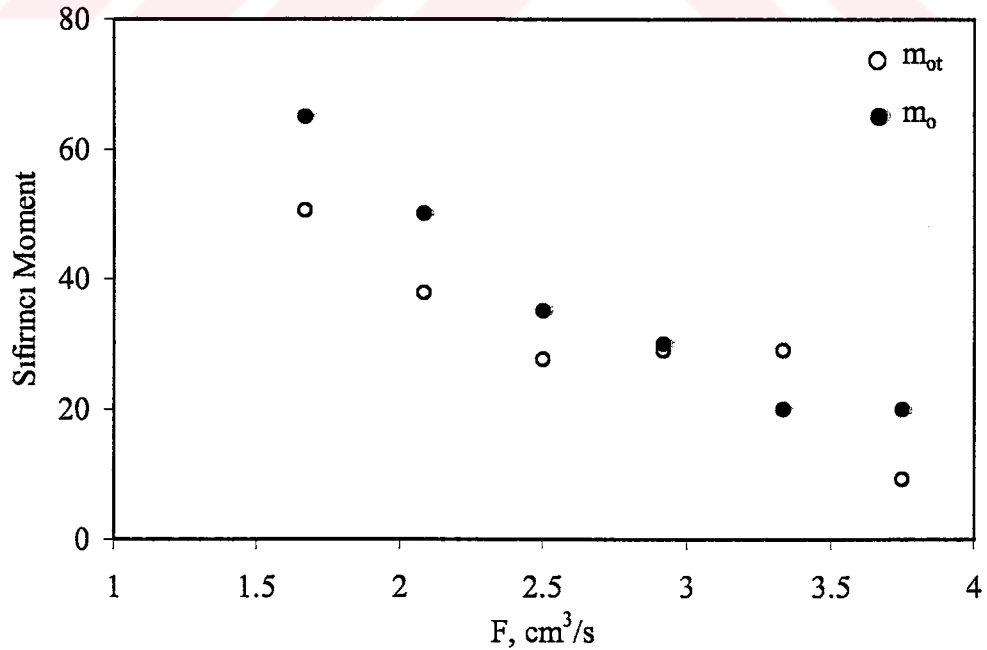
Tablo 5.5 ve 5.6' daki sonuçlara göre çalışılan bütün izleyicilerin her iki pelettteki difüzyon katsayıları beklenildiği gibi sıcaklıkla artmaktadır. İzleyicilerin difüzyon katsayıları genel olarak toprakta metanol-aseton-benzen-toluen sırasında, zeolitte ise metanol-benzen-toluen-aseton sırasında azalmaktadır.

5.2.2. Nemli Ortamda Taşınım ve Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması

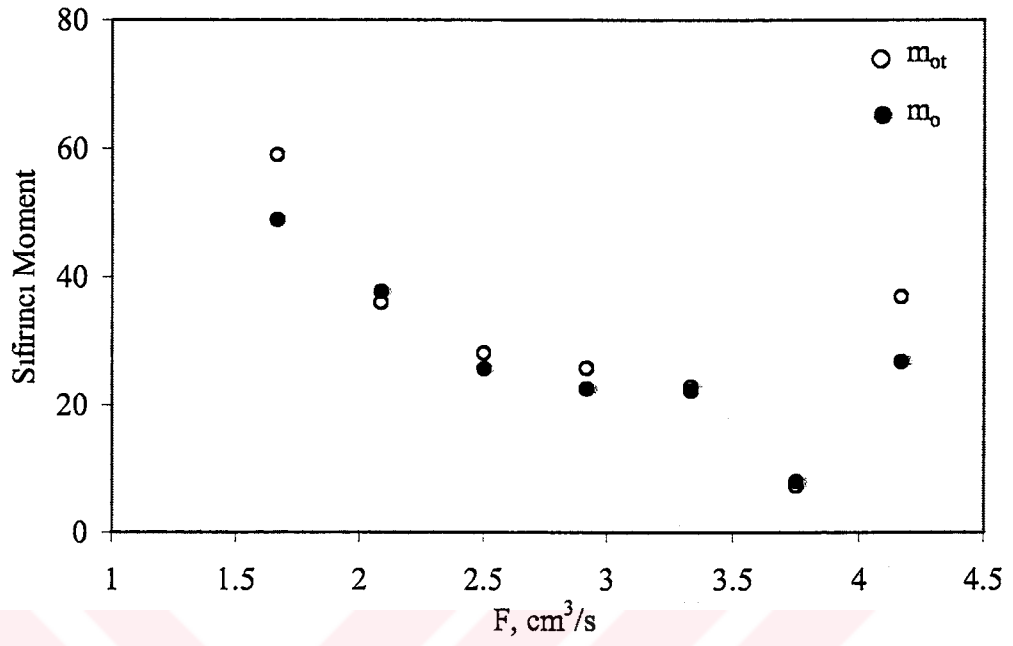
Uçucu organik bileşiklerin toprak ve zeolitteki adsorpsiyonuna su buharının etkisini araştırmak amacıyla kuru ortam şartlarındaki çalışmalara ilaveten %20 ve %40 relatif neme sahip ortamdaki peletlerde çalışmalar yürütülmüştür. Suda çözünmeyen izleyici olarak benzen ve suda çözünen izleyici olarak da metanol kullanılmıştır.

5.2.2.1. Sıfıncı Momentler

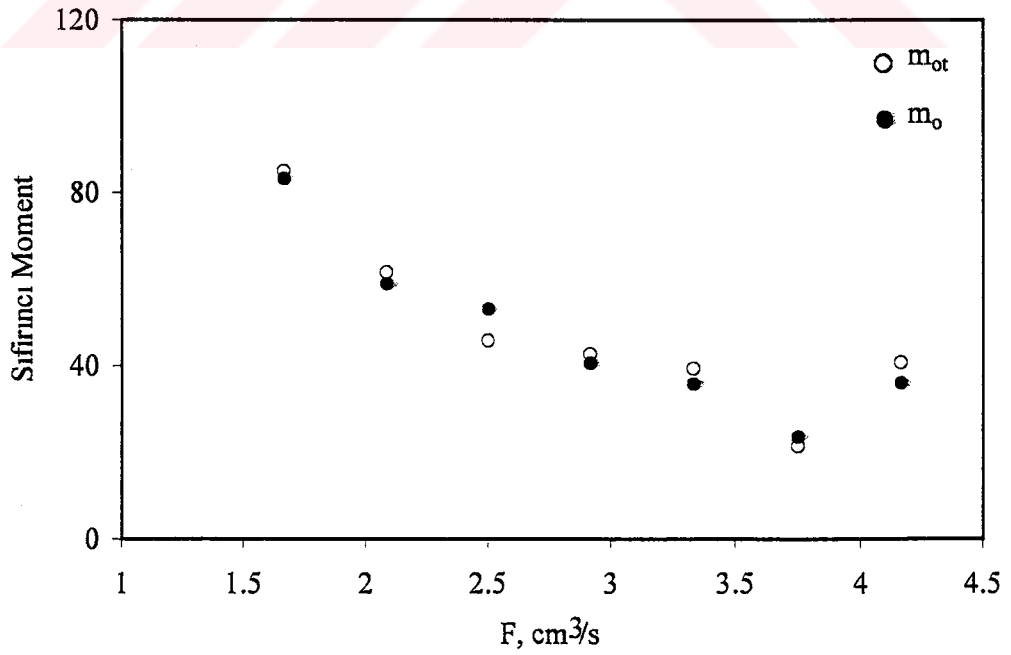
30 °C' de yapılan nemli ortam pulse-tepki deneylerinden elde edilen sıfıncı moment değerleri EK-4.2' te tablo halinde verilmiştir. EK-4.2' teki verilerden yararlanarak akış hızlarına karşı çizilen sıfıncı moment değerleri Şekil 5.55-5.62 arasında verilmiştir. EK-4.2' deki tablolardan ve çizilen grafiklerden görüldüğü gibi pelet üzerinin açık ve kapalı olması durumundaki sıfıncı moment değerlerinin birbirine yakın çıkması benzen ve metanolun hem toprakta ve hem de zeolitteki adsorpsiyonunun büyük ölçüde tersinir olarak gerçekleştiğini göstermektedir.



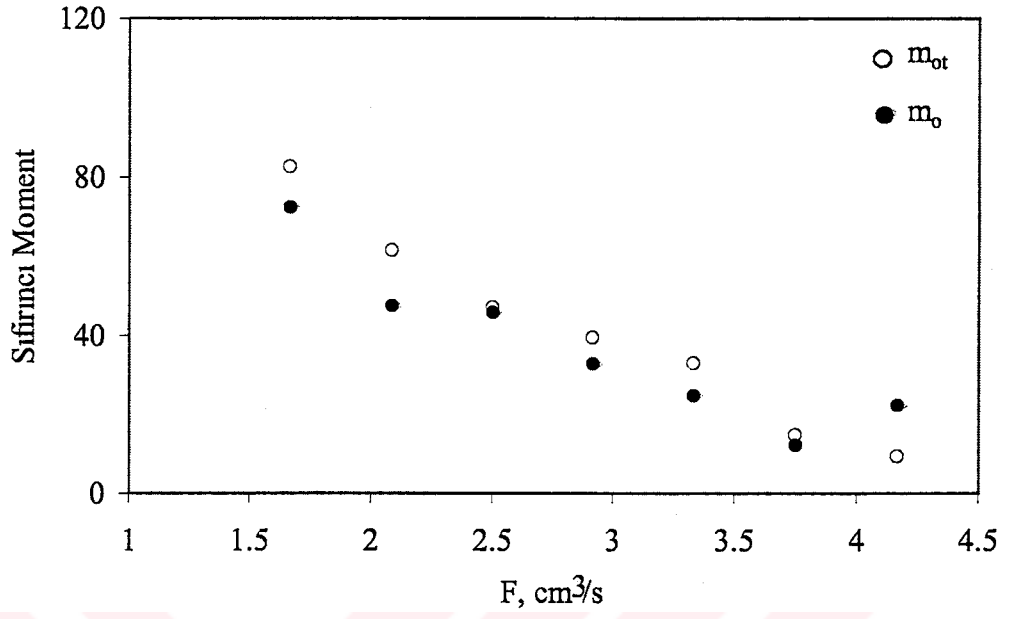
Şekil 5.55. %20 relatif nem içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta benzen için sıfıncı momentler



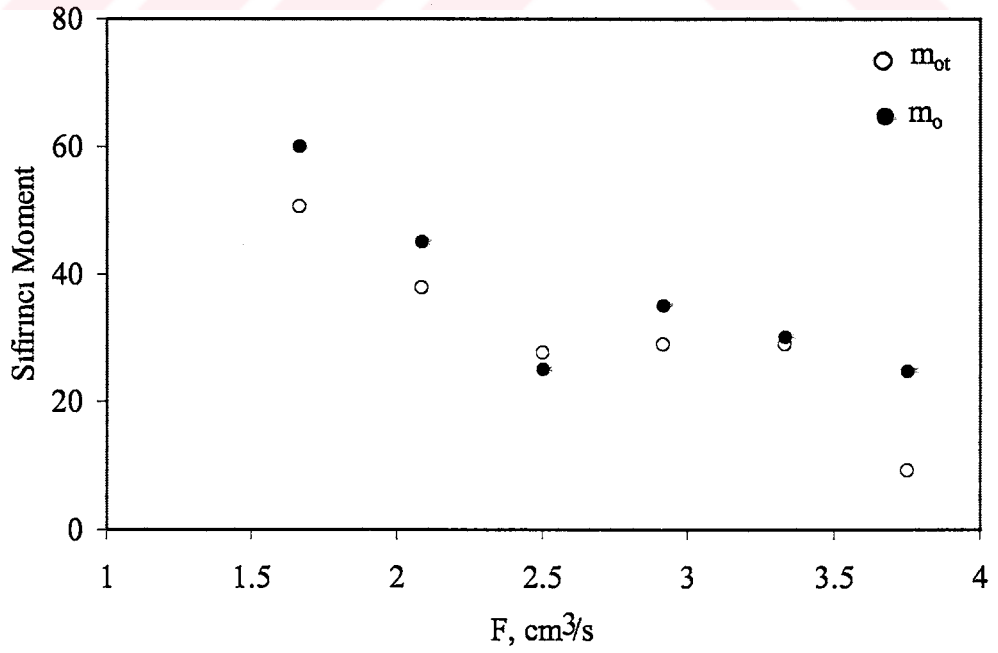
Şekil 5.56. %40 relatif nem içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta benzen için sıfıncı momentler



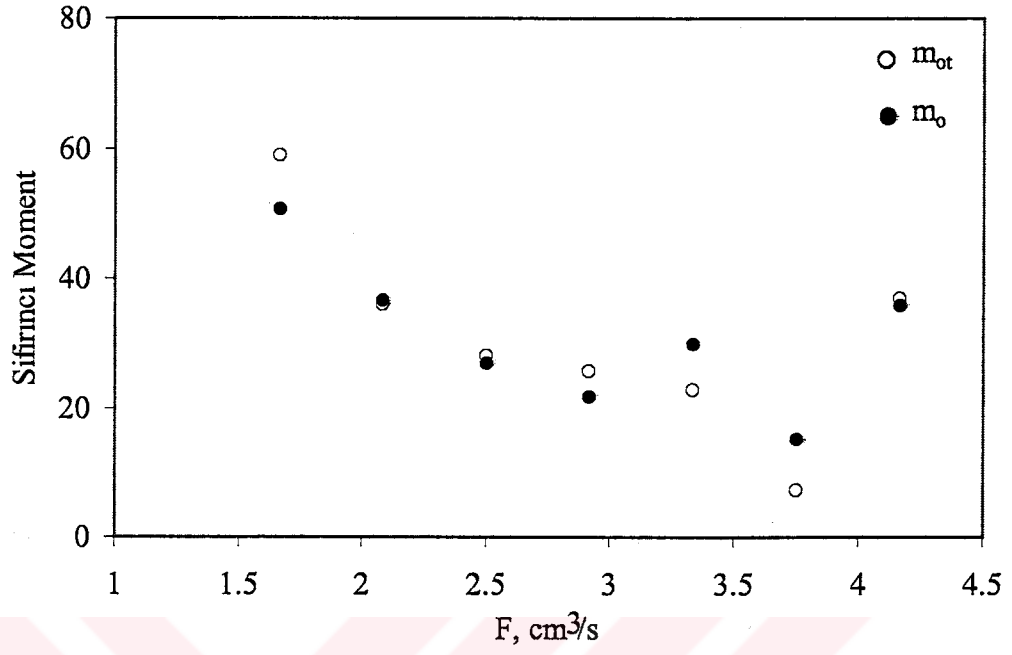
Şekil 5.57. %20 relatif nem içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta metanol için sıfıncı momentler



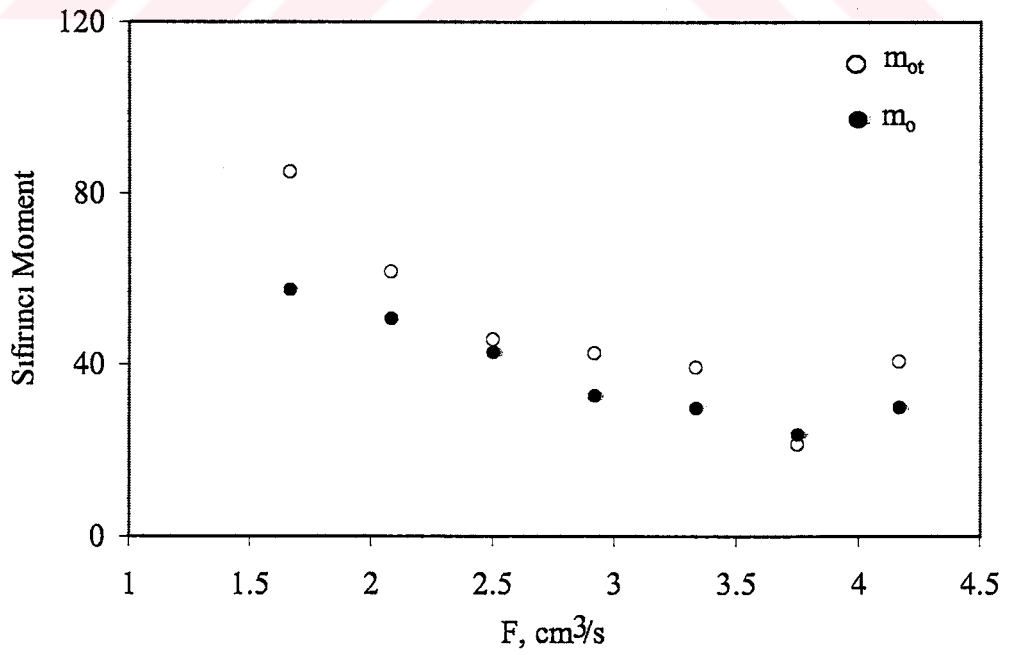
Şekil 5.58. %40 relatif nem içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta metanol için sıfıncı momentler



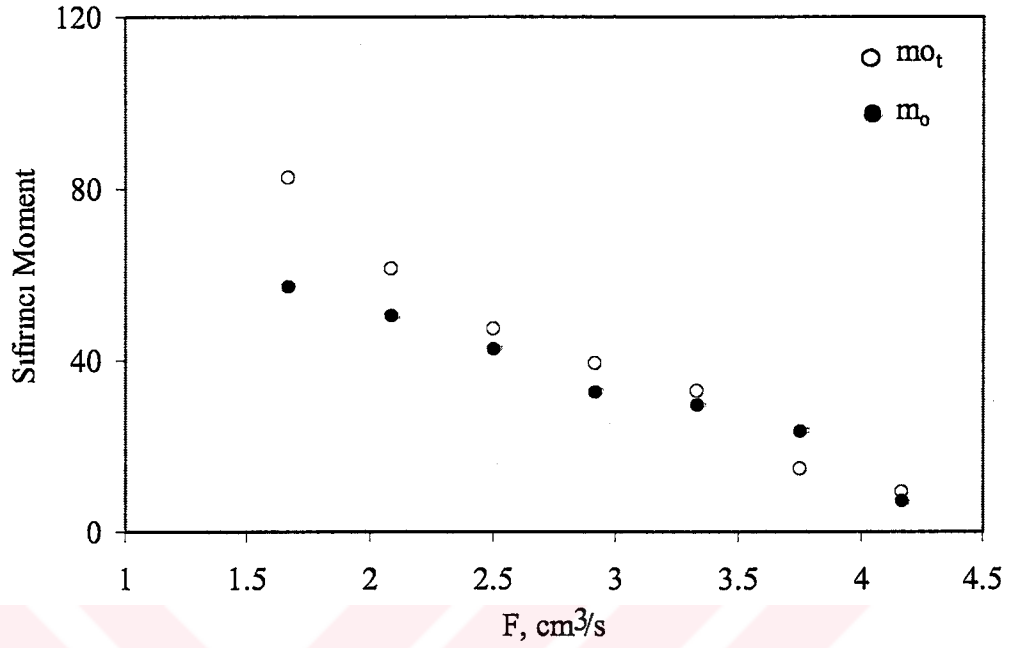
Şekil 5.59. %20 relatif nem içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte benzen için sıfıncı momentler



Şekil 5.60. %40 relatif nem içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte benzen için sıfıncı momentler



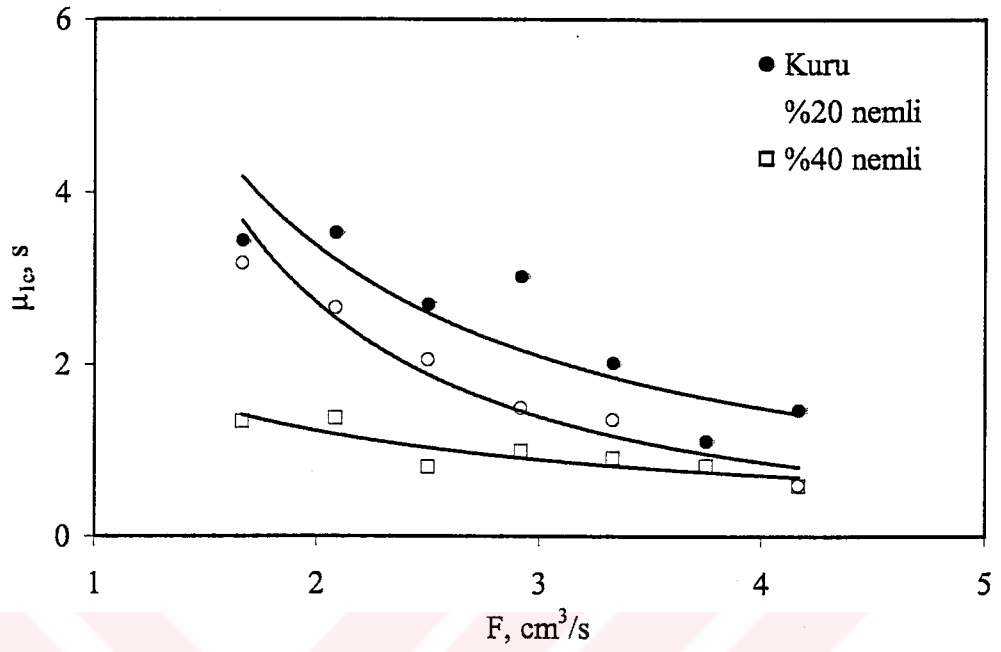
Şekil 5.61. %20 relatif nem içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte metanol için sıfıncı momentler



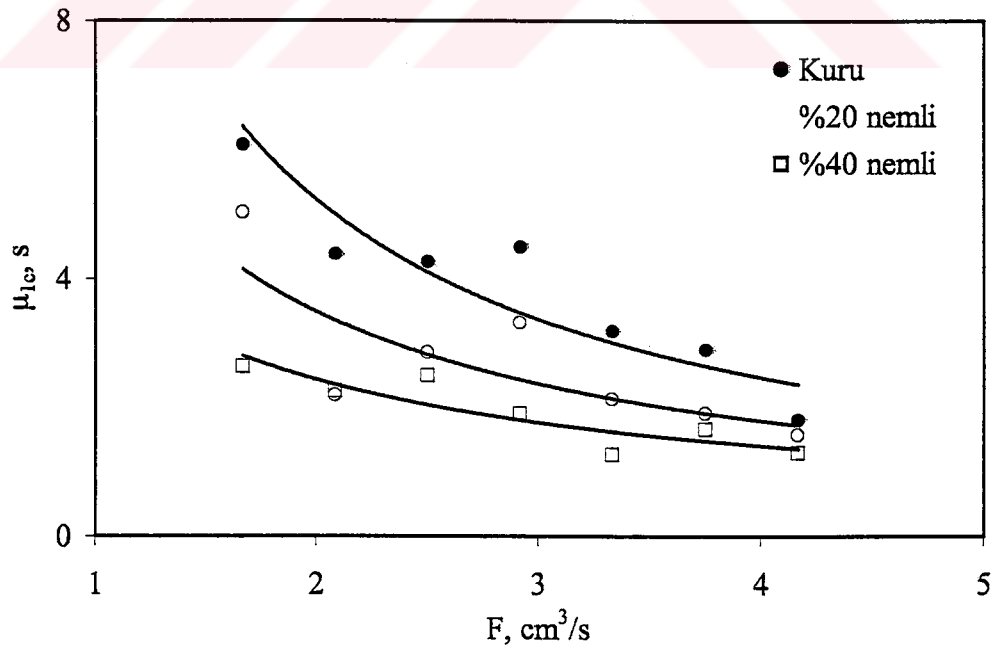
Şekil 5.62. %40 relatif nem içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte metanol için sıfıncı momentler

5.2.2.2. Adsorpsiyon ve Taşınım Parametrelerinin Hesaplanması

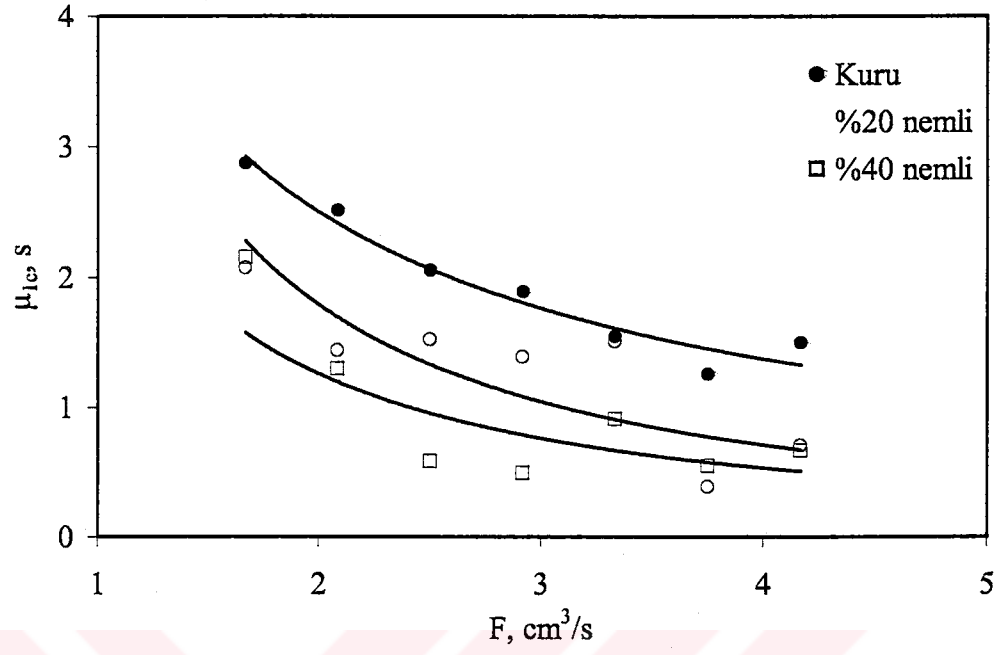
Daha önce belirtildiği gibi tersinir adsorpsiyonda adsorpsiyon parametreleri birinci mutlak moment ifadesinde yer almaktadır. Bu amaçla birinci mutlak moment değerleri deneysel olarak belirlenmiş ve EK-4.2’ de tablolar halinde verilmiştir. Bu tablolardaki verilerden yararlanılarak tüm izleyiciler için taşıyıcı gaz akış hızlarına karşılık çizilen düzeltilmiş birinci mutlak moment değerleri toprak için Şekil 5.63-5.64’ te ve zeolit için Şekil 5.65-5.66’ da verilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi relatif nem oranı arttıkça izleyicilerin peletlerdeki alı konma süresini veren birinci mutlak moment değerlerinde belirgin bir düşüş vardır. Daha önce belirtildiği gibi adsorpsiyonun çok hızlı olmasından dolayı adsorpsiyon hız sabitinin adsorpsiyon denge sabiti yanında çok yüksek olacağından tersinir adsorpsiyon için türetilen eşitlikler (Eşit. 3.33 ve 3.40) denge adsorpsiyonu eşitliklerine indirgenir (Eşit. 3.33 ve 3.39). Eşit. 3.33’ e göre kayması sıfır olan bir doğru oluşturan $1/F - \mu_{lc}$ grafiği çizilirse, doğrunun eğiminden bilinmeyen tek değişken olan $\rho_p K_i$ bulunabilir.



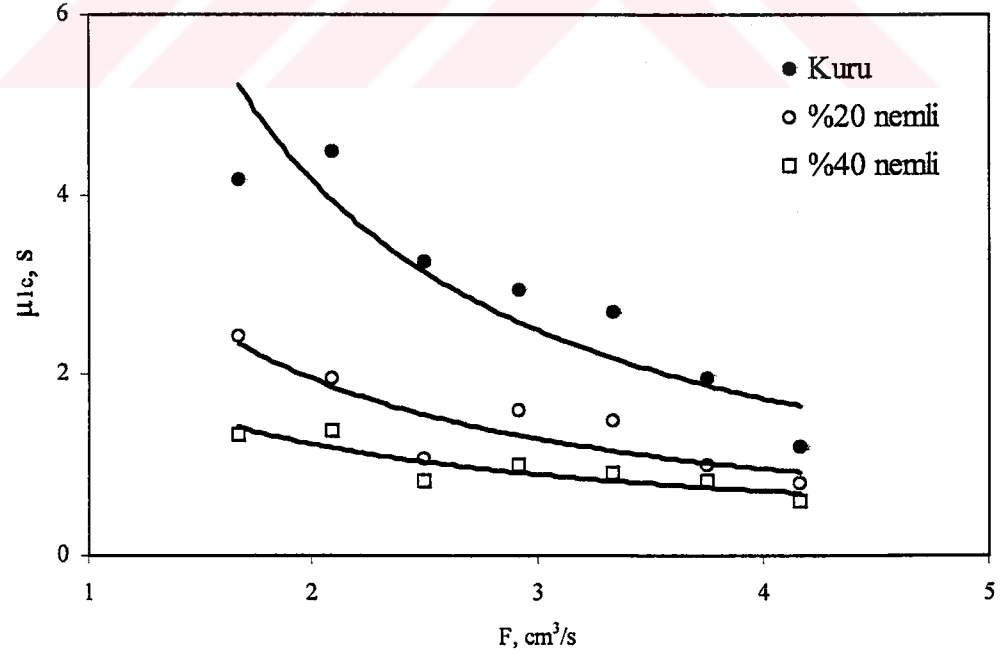
Şekil 5.63. Toprak peletinde benzen için düzeltilmiş birinci mutlak moment değerlerinin nem oranı ile değişim eğrileri



Şekil 5.64. Toprak peletinde metanol için düzeltilmiş birinci mutlak moment değerlerinin nem oranı ile değişim eğrileri



Şekil 5.65. Zeolit peletinde benzen için düzeltilmiş birinci mutlak moment değerlerinin nem oranı ile değişim eğrileri



Şekil 5.66. Zeolit peletinde metanol için düzeltilmiş birinci mutlak moment değerlerinin nem oranı ile değişim eğrileri

Bu amaçla Eşit. 3.33 kullanılarak $1/F'$ e karşılık birinci mutlak moment değerleri çizilmiştir. Çalışılan tüm izleyiciler ve peletler için adsorpsiyon denge sabitleri ($\rho_p K_i$ 'ler) çizilen bu grafiklerin eğimlerinden hesaplanmıştır. Çalışılan izleyicilerin adsorpsiyon denge sabitleri toprak için Tablo 5.7' de ve zeolit için Tablo 5.8' de verilmiştir.

Tablo 5.7. Nemli ortamda benzen için adsorpsiyon denge sabitleri

Nem Oranı	$\rho_p K_i$	
	Toprak	Zeolit
0	14.33	10.51
20	12.09	8.173
40	5.934	6.675

Tablo 5.8. Nemli ortamda metanol için adsorpsiyon denge sabitleri

Nem Oranı	$\rho_p K_i$	
	Toprak	Zeolit
0	25.19	19.04
20	19.69	9.08
40	12.04	6.995

Üçüncü bölümde nemli ortamda gözenekli katılarda adsorpsiyon için türetilen eşitliklerdeki K_i adsorpsiyon denge sabiti gaz-mineral ara yüzeyi, gaz-sıvı ara yüzeyi, sıvı-mineral ara yüzeyi vs. deki adsorpsiyon dengelerinin tümünü içermektedir. Kuru ortam deneylerinden elde edilen adsorpsiyon denge sabiti aynı zamanda gaz-katı mineral yüzeyinde denge adsorpsiyon katsayısı olan K_{gm} ' e eşittir. Nemli ortam deneylerinden elde edilen adsorpsiyon denge sabiti tüm mekanizmalar için mevcut olan adsorpsiyon denge sabitlerini içermektedir. Tablo 5.7 ve 5.8' de görüldüğü gibi, her iki pelet ve izleyici için de nem oranının artmasıyla adsorpsiyon katsayıları azalmaktadır. Nem oranının artmasıyla benzen adsorpsiyonundaki düşüşün metanola göre daha fazla olduğu tablolardan görülmektedir. Burada benzenin suda çözünmediği ve dolayısıyla

katı gözeneklerindeki su içerisinde difüzyon ve adsorpsiyonunun düşük olduğu, buna karşılık metanolün suda çözünerek gözeneklerde daha fazla adsorplandığı söylenebilir.

Nemli ortamda izleyicilerin etkin difüzyon katsayıları kuru ortamdaki difüzyon katsayılarına benzer şekilde deneysel ikinci merkezi moment değerleri kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 5.9-5.10' da verilmiştir. Tablo 5.9-5.10' daki verilere göre relatif nem oranının artmasıyla her iki izleyicinin de toprak ve zeolit peletlerindeki etkin difüzyon katsayıları azalmaktadır. Bu sonuçlardan anlaşılabileceği üzere, katı peletlerde adsorplanan su buharı, izleyicilerin difüzyonla taşınımını zorlaştırmaktadır. Ayrıca metanolün difüzyon katsayısındaki azalmanın benzene nispeten daha fazla olmasının bu izleyicinin suda çözünmesinden ileri geldiği söylenebilir.

Tablo 5.9. Nemli ortamda benzen için etkin difüzyon katsayıları

Nem Oranı	D _e (cm ² /s)	
	Toprak	Zeolit
0	0.03	0.029
20	0.029	0.027
40	0.026	0.021

Tablo 5.10. Nemli ortamda metanol için etkin difüzyon katsayıları

Nem Oranı	D _e (cm ² /s)	
	Toprak	Zeolit
0	0.115	0.100
20	0.08	0.045
40	0.056	0.030

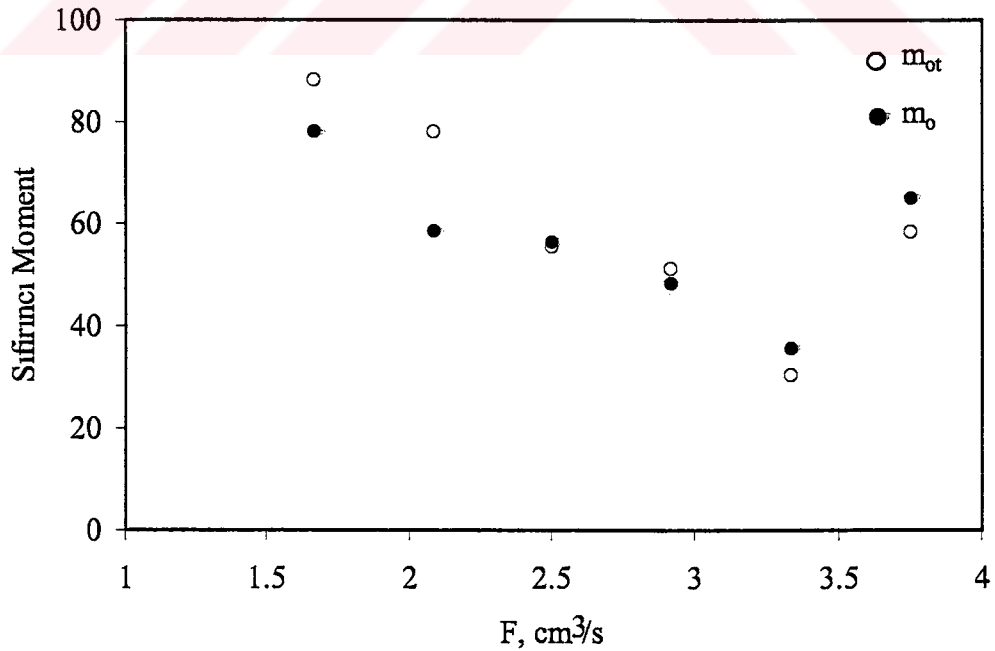
TC YÜSEKÖĞRETİM KURULU
BİLİMLER VE TEKNOLOJİ BAKANLIĞI

5.2.3. Uçucu Organik Bileşik İçeren Ortamda Taşınım ve Adsorpsiyon Parametrelerinin Hesaplanması

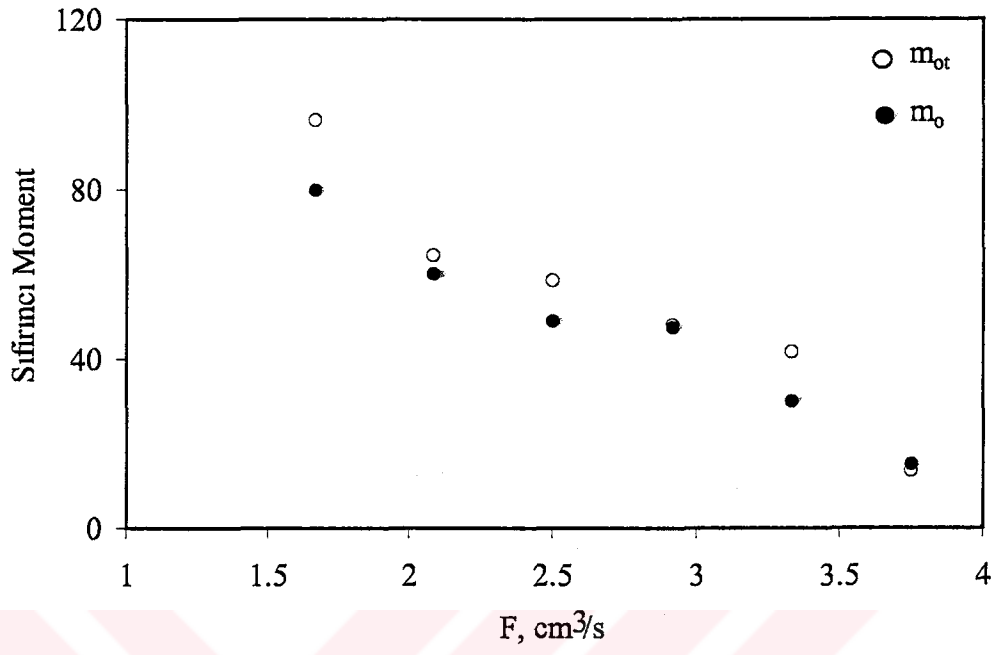
Herhangi bir uçucu organik bileşik içeren ortamda diğer uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonunu araştırmak amacıyla molce %1, %1.5 ve %2 olmak üzere üç farklı toluen içeren taşıyıcı gaz ortamında çalışılmıştır. İzleyici olarak benzen ve metanol kullanılmıştır. 30 °C’ de yürütülen çalışmalarda taşınım ve adsorpsiyon parametreleri tayin edilmiştir.

5.2.3.1. Sıfıncı Momentler

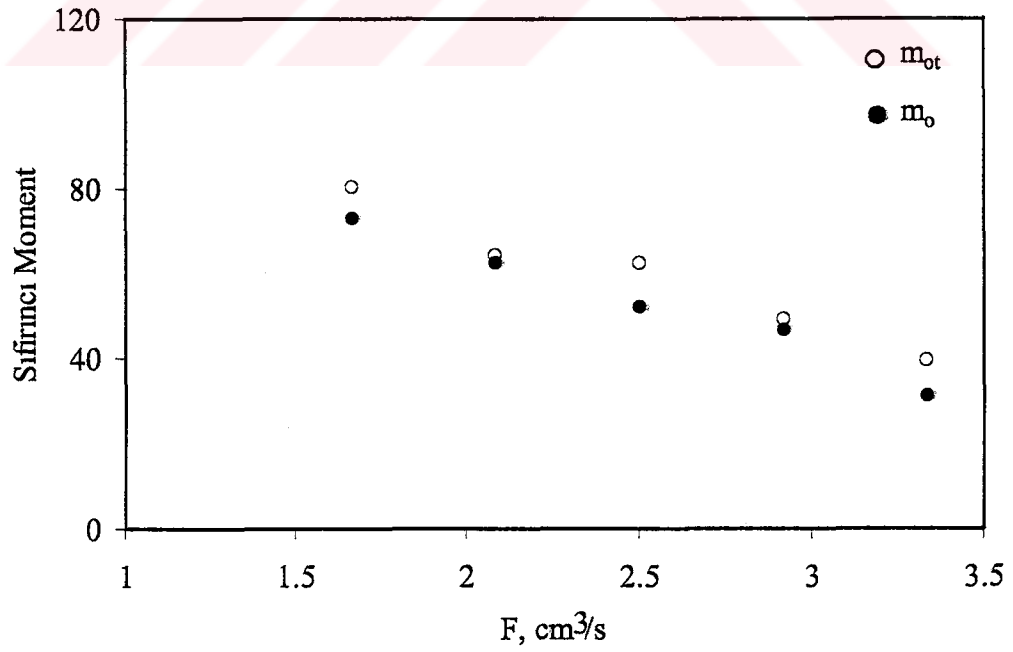
Toluen ortamında yapılan deneyler sonucunda elde edilen moment değerleri EK-4.3’ te tablolar halinde verilmiştir. Bu tablolardan faydalanarak çizilen sıfıncı moment eğrileri Şekil 5.67-5.78 arasında görülmektedir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi pelet üzerinin açık ve kapalı olması durumlarındaki sıfıncı moment değerleri birbirine yakın çıkmıştır. Böylece toluen içeren ortamda da kuru ve nemli ortamlardaki gibi tersinir adsorpsiyonun meydana geldiği söylenebilir.



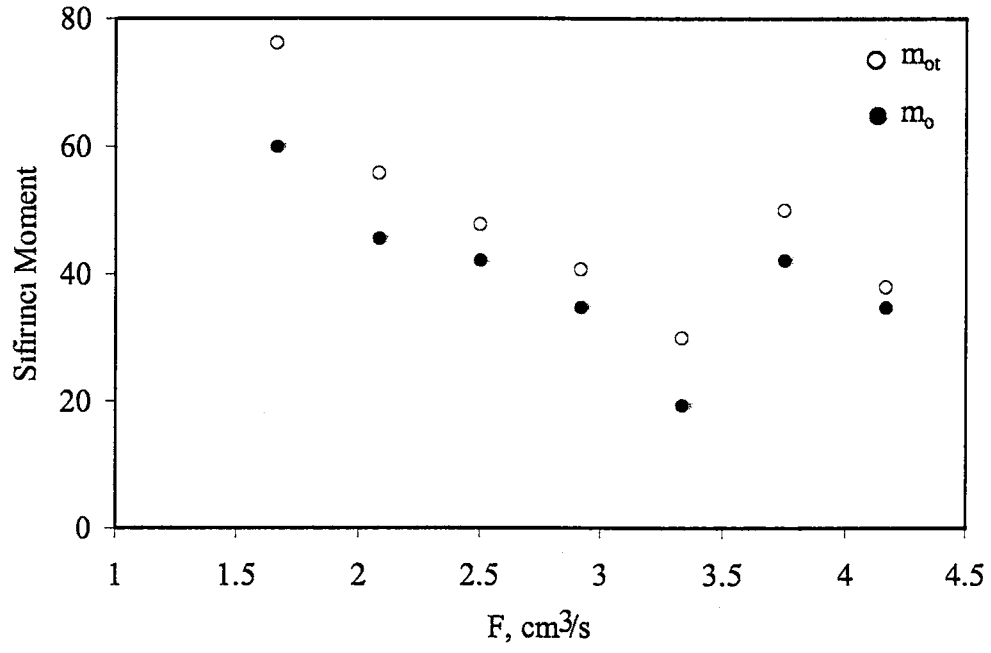
Şekil 5.67. %1 toluen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta benzen için sıfıncı momentler



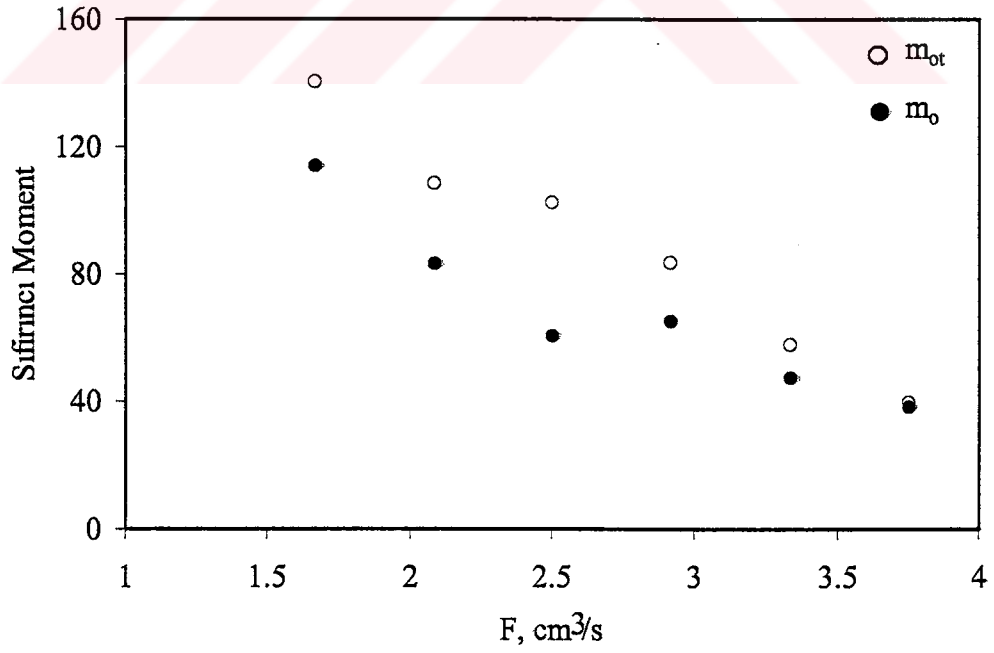
Şekil 5.68. %1.5 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta benzen için sıfıncı momentler



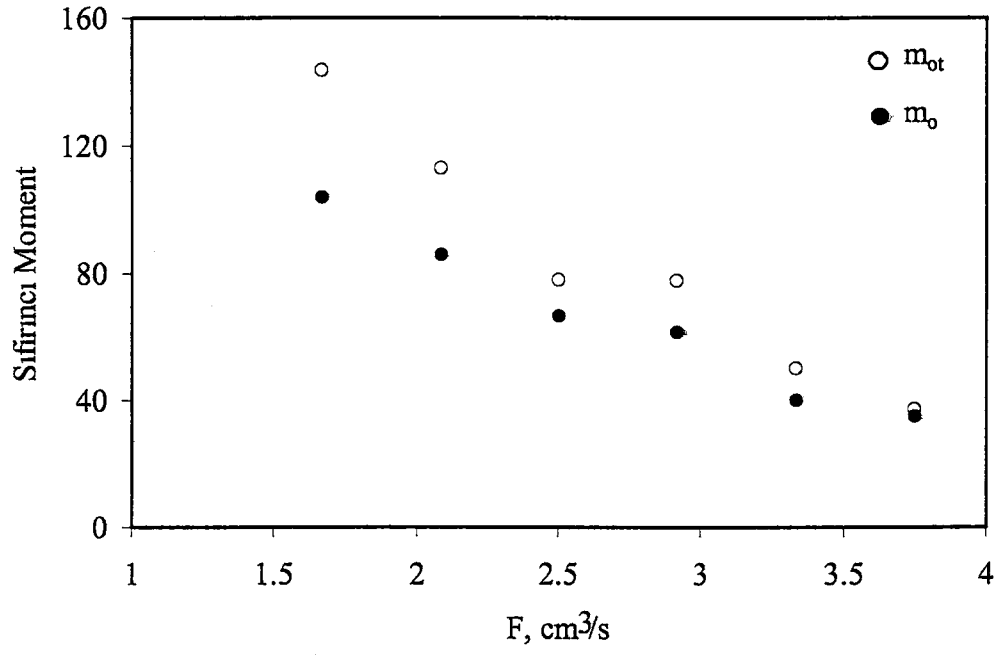
Şekil 5.69. %2 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta benzen için sıfıncı momentler



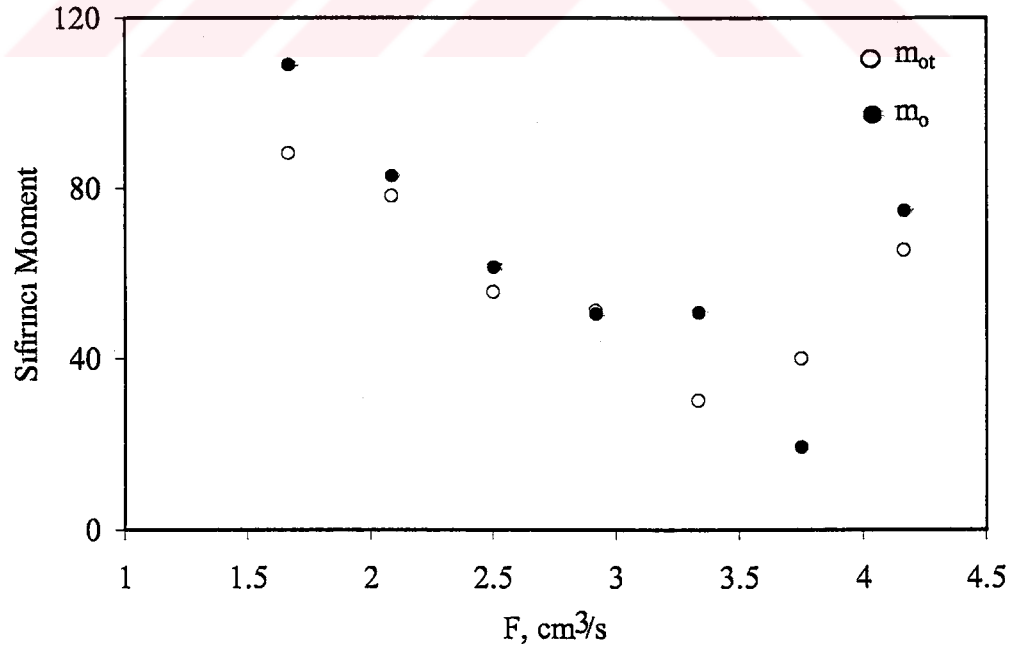
Şekil 5.70. %1 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta metanol için sıfıncı momentler



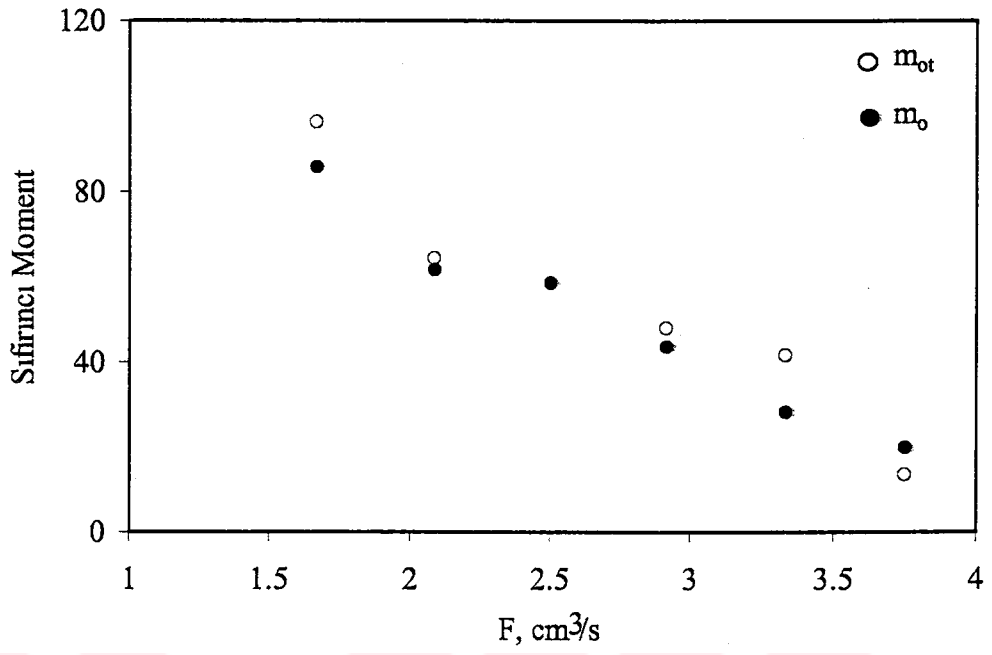
Şekil 5.71. %1.5 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta metanol için sıfıncı momentler



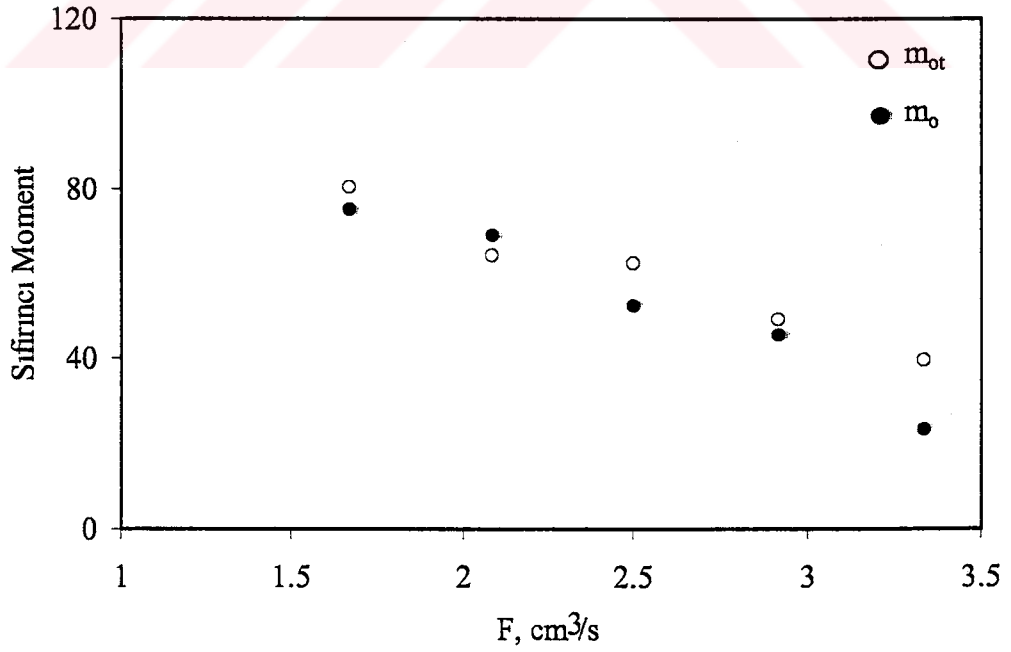
Şekil 5.72. %2 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta metanol için sıfıncı momentler



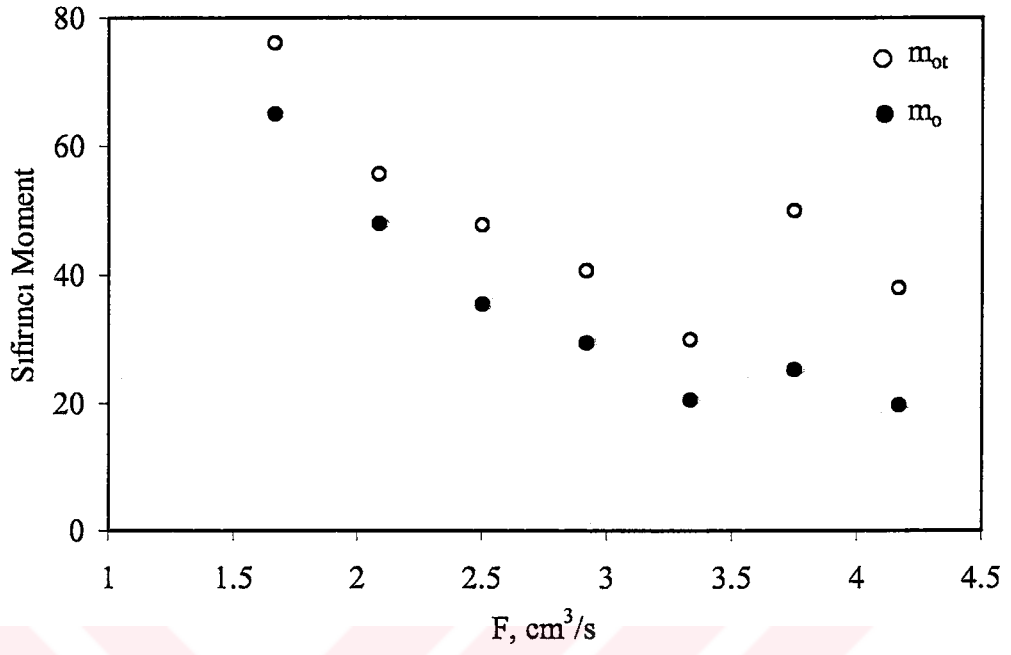
Şekil 5.73. %1 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte benzen için sıfıncı momentler



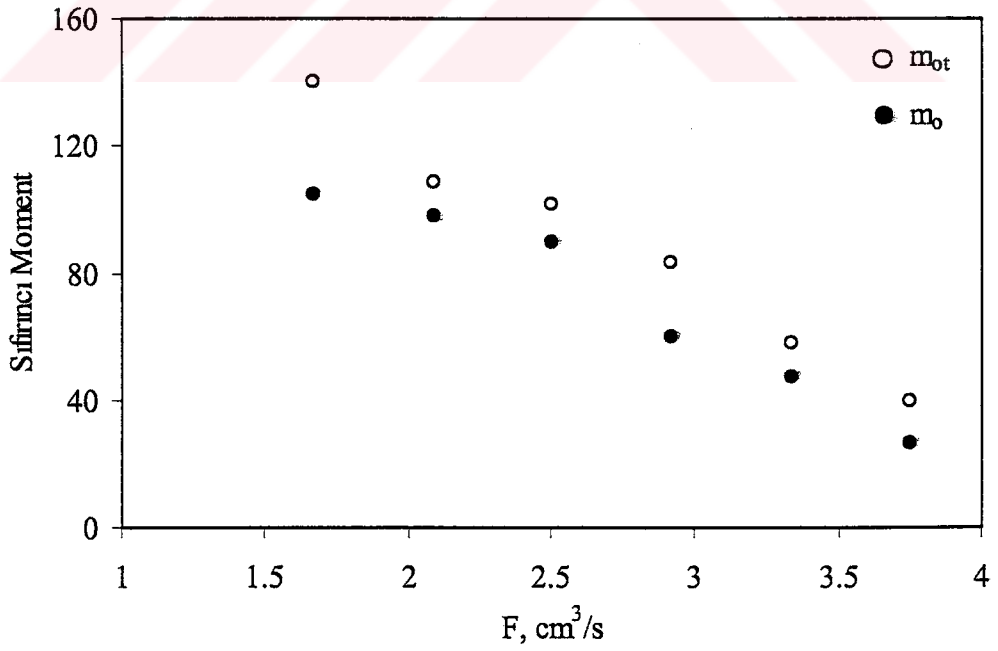
Şekil 5.74. %1.5 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte benzen için sıfıncı momentler



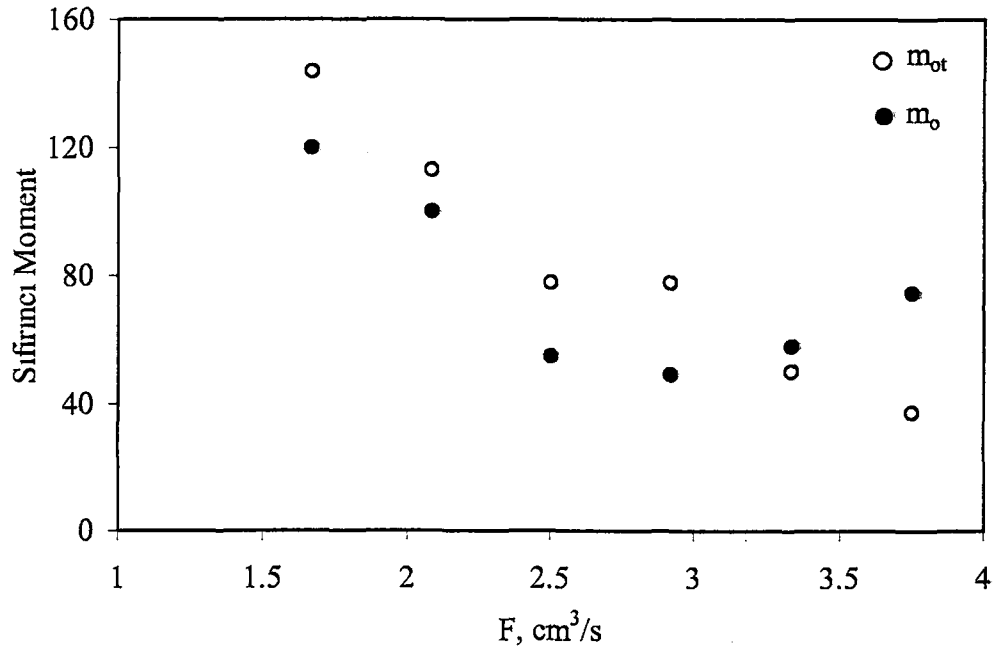
Şekil 5.75. %2 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte benzen için sıfıncı momentler



Şekil 5.76. %1 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte metanol için sıfıncı momentler



Şekil 5.77. %1.5 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte metanol için sıfıncı momentler

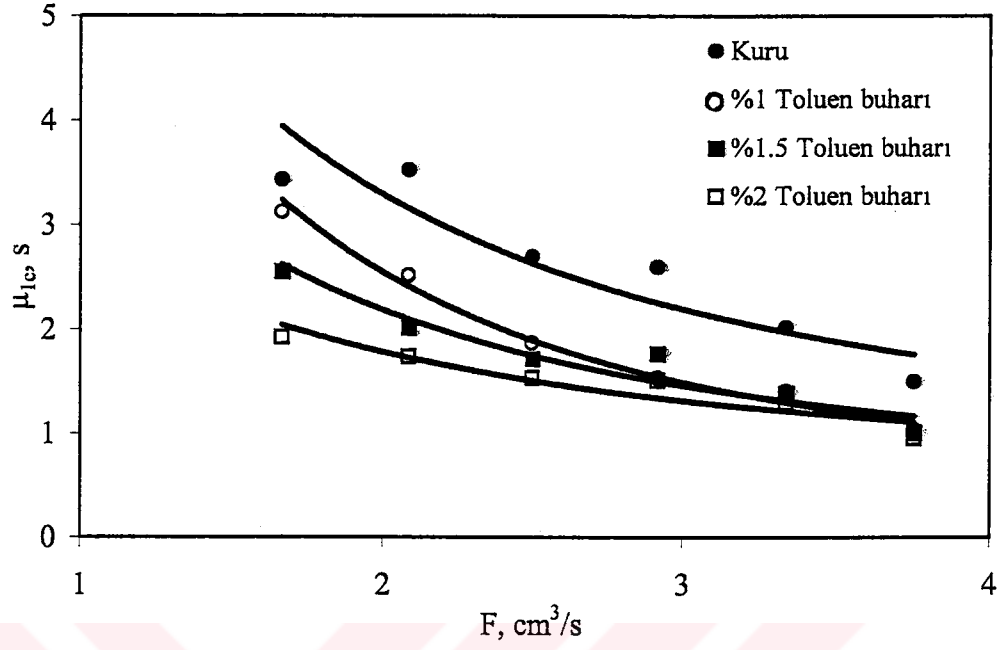


Şekil 5.78. %2 tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte metanol için sıfıncı momentler

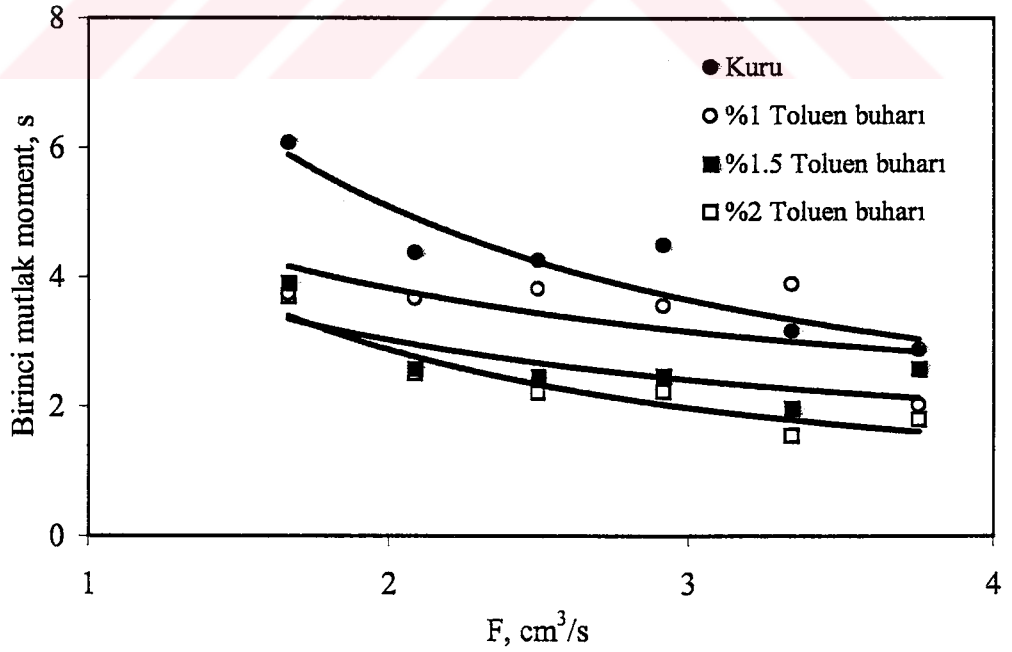
5.2.3.2. Adsorpsiyon ve Taşınım Parametrelerinin Hesaplanması

Kuru ve nemli ortam çalışmalarında da belirtildiği gibi tersinir adsorpsiyonda adsorpsiyon parametreleri birinci mutlak moment ifadesinde yer almaktadır. Bu amaçla birinci mutlak moment değerleri deneysel olarak belirlenmiş ve EK-4.3' te tablolar halinde verilmiştir. Bu tablolardaki verilerden yararlanılarak tüm izleyiciler için taşıyıcı gaz akış hızlarına karşılık çizilen düzeltilmiş birinci mutlak moment değerleri toprak için Şekil 5.79-5.80' te ve zeolit için Şekil 5.81-5.82' de verilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuşki tolüen oranı arttıkça izleyicilerin peletlerdeki alı konma süresini veren birinci mutlak moment değerlerinde belirgin bir düşüş vardır. Kuru ve nemli taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuşki çalışmalarda da belirtildiği gibi denge adsorpsiyonu için Eşit. 3.33' e göre kayması sıfır olan bir doğru oluşturan $1/F - \mu_{1c}$ grafiği çizilirse, doğrunun eğiminden bilinmeyen tek değişken olan $\rho_p K_i$ bulunabilir.

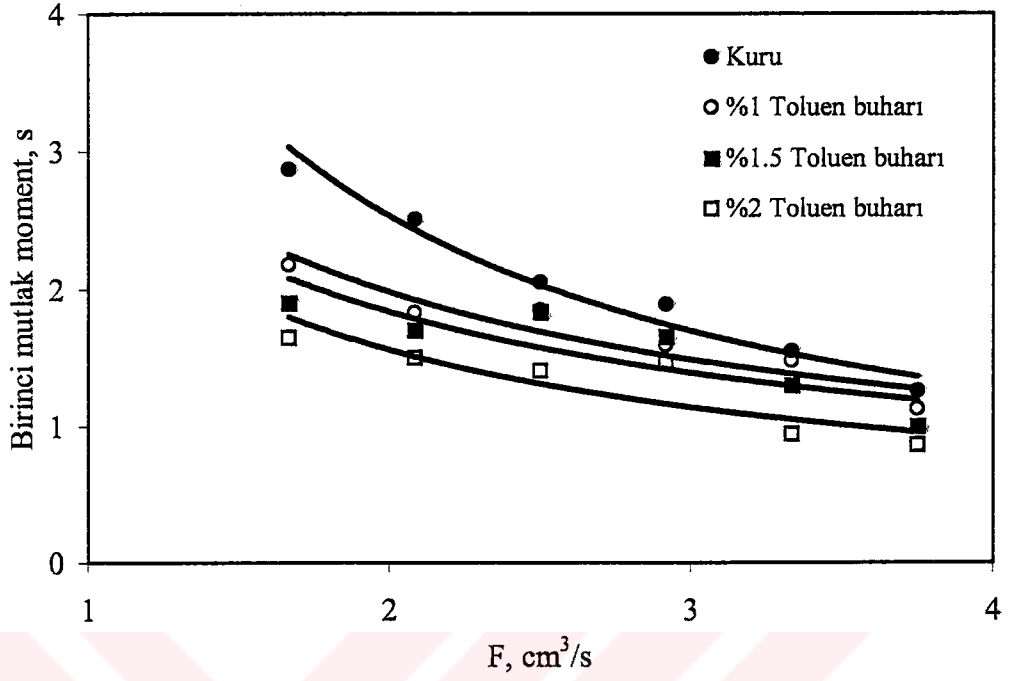
Bu amaçla Eşit. 3.33 kullanılarak $1/F$ e karşılık birinci mutlak moment değerleri çizilmiştir. Çalışılan tüm izleyiciler ve peletler için adsorpsiyon denge sabitleri ($\rho_p K_i$ ler) çizilen bu grafiklerin eğimlerinden hesaplanarak toprak için Tablo 5.11' de ve zeolit için Tablo 5.12' de verilmiştir.



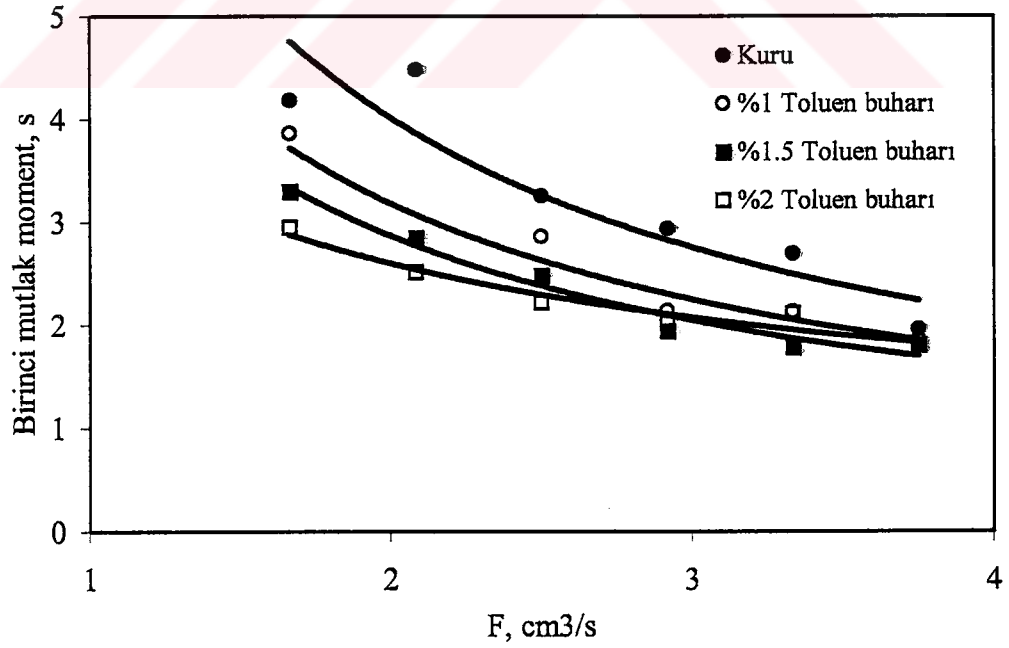
Şekil 5.79. Toluen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta benzen için taşıyıcı gaz akış hızına karşı düzeltilmiş birinci moment eğrileri



Şekil 5.80. Toluen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş toprakta metanol için taşıyıcı gaz akış hızına karşı düzeltilmiş birinci moment eğrileri



Şekil 5.81. Toluen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte benzen için taşıyıcı gaz akış hızına karşı düzeltilmiş birinci moment eğrileri



Şekil 5.82. Toluen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş zeolitte metanol için taşıyıcı gaz akış hızına karşı düzeltilmiş birinci moment eğrileri

Tablo 5.11. Toluen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş benzenin adsorpsiyon denge sabitleri

% Toluen (molce)	$\rho_p K_i$	
	Toprak	Zeolit
0	14.33	10.51
1	11.08	9.95
1.5	10.74	9.42
2	8.28	7.26

Tablo 5.12. Toluen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş metanolün adsorpsiyon denge sabitleri

% Toluen (molce)	$\rho_p K_i$	
	Toprak	Zeolit
0	25.19	19.04
1	19.82	15.74
1.5	16.02	15.21
2	12.95	14.46

Tablo 5.13 ve 5.14' te görüldüğü gibi taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuşki tolueen oranının artmasıyla her iki izleyicinin de peletlerdeki adsorpsiyon katsayıları azalmaktadır. Bu durum katı gözeneklerinde yoğunlaşan tolueenin benzen ve metanolün adsorpsiyonunu engellediğini göstermektedir.

Toluen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş izleyicilerin etkin difüzyon katsayıları kuru ve nemli taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuşki difüzyon katsayılarına benzer şekilde deneysel ikinci merkezi moment değerleri kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 5.13-5.14' de verilmiştir. Tablo 5.13' deki verilere göre benzenin toprak ve zeolit peletlerindeki difüzyon katsayısı tolueen oranı arttıkça pek bir değişim görülmemekle beraber az da olsa düşmektedir. Tablo 5.14' deki verilere göre ise metanolün her iki

pelet içerisindeki difüzyon katsayısı tolüen oranı artışıyla azalmaktadır. Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere, katı peletlerde adsorplanan tolüen buharı, izleyicilerin difüzyonla taşınımını zorlaştırmaktadır.

Tablo 5.13. Tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş benzenin etkin difüzyon katsayıları

% Tolüen (molce)	D_e (cm ² /s)	
	Toprak	Zeolit
0	0.03	0.029
1	0.03	0.031
1.5	0.037	0.031
2	0.022	0.02

Tablo 5.14. Tolüen içeren taşıyıcı gaz ile kısmen doyurulmuş metanolün etkin difüzyon katsayıları

% Tolüen (molce)	D_e (cm ² /s)	
	Toprak	Zeolit
0	0.115	0.100
1	0.062	0.072
1.5	0.041	0.049
2	0.065	0.048

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalarda bir taraflı tek pelet tekniği kullanılarak suda çözünmeyen (benzen ve toluen) ve suda çözünen (metanol ve aseton) uçucu organik bileşiklerin toprak ve zeolitte adsorpsiyon ve difüzyon parametreleri bulunmuştur. Deneysel çalışmalar toprak ve zeolit peletlerinin kuru ve nemli olduğu durumlarda gerçekleştirilmiştir. Ayrıca peletlerin toluen içerdiği durumlar için benzer çalışmalar da yürütülmüştür.

Toprak ve zeolit peletlerinin gözenek yapısı uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyon ve taşınımını etkilemektedir. Bundan dolayı hazırlanan peletlerin fiziksel özellikleri belirlenmiştir.

Kuru ortamda yapılan taşınım ve adsorpsiyon çalışmaları;

Deneysel çalışmalar başlangıçta kuru toprak ve zeolit peletinde yürütülmüş ve çalışılan uçucu organik bileşiklerin her iki pelette de tersinir adsorpsiyona uyduğu sıfırıncı momentlerin değerlendirilmesi ile anlaşılmıştır. İzleyicilerin peletlerdeki ortalama kalış süresine karşılık gelen birinci mutlak momentlerin değerlendirilmesinden ise adsorpsiyonun çok hızlı olduğu ve tersinir adsorpsiyondaki adsorpsiyon denge sabitinin denge adsorpsiyonundaki ile aynı olmasından dolayı denge adsorpsiyon eşitliklerinin tersinir adsorpsiyon için de kullanılabileceği görülmüştür. Denge adsorpsiyonu için elde edilmiş birinci mutlak moment ifadesinde (Eşit. 3.33) bilinmeyen tek parametre adsorpsiyon denge sabitidir. Bu parametre pulse-tepki deneylerinin bir setinden kolayca bulunabilmektedir. Ayrıca etkin difüzyon katsayısı Eşit. 3.34' deki düzeltilmiş ikinci merkezi momenti içeren ifadeden tek bilinmeyen parametre olarak hesaplanabilmektedir. Tersinir adsorpsiyon için düzeltilmiş ikinci merkezi moment ifadesinde (Eşit. 3.34) etkin difüzyon sabiti ve adsorpsiyon hız katsayısı bilinmeyen iki parametredir. Bu parametrelerin belirlenmesi ancak farklı iki pelet boyuyla gerçekleştirilecek pulse-tepki deneylerinden belirlenebilir.

Kullanılan izleyicilerin her iki katıdaki adsorpsiyonu fazla güçlü olmamakla beraber topraktaki tutunmanın metanol-aseton-benzen-toluen sırasında ve zeolitte ise metanol-toluen-benzen-aseton sırasında azaldığı gözlenmiştir. Aynı tip katıda farklı

kuvvette tutunmanın organik bileşiklerin fiziksel ve kimyasal yapılarıyla, özellikle hidrokarbonlar için polarite ile açıklanabileceği söylenebilir. Oysa ki bu çalışmada kullanılan uçucu organik bileşiklerin farklı kuvvette tutunmasının direkt dipol moment değerleri ile açıklanamayacağı bunun yanında molekül yapısı, molekül büyüklüğü ve polarite değerlerinin fonksiyonu olan aksentrik faktör ile uyumlu olduğu görülmüştür. Aksentrik faktörü büyük olan metanol en kuvvetli tutunma göstermiş faktör değerleri daha küçük olan aseton, benzen ve toluen ise daha zayıf tutunma göstermiştir. Farklı katı türlerindeki kullanılan uçucu organik bileşiklerin tutunmasındaki metanoldan sonraki sıranın değişmesi toprak ve zeolitin gözenek yapısından kaynaklandığı, özellikle zeolitteki tutunmanın molekül büyüklüğü ile orantılı olduğu söylenebilir.

Her iki pelette de izleyicilerin adsorpsiyon katsayıları sıcaklıkla azalırken etkin difüzyon katsayıları sıcaklıkla artmıştır.

Nemli ortamda yapılan taşınım ve adsorpsiyon çalışmaları;

Bilindiği gibi toprağın gerçek yapısında belirli oranlarda ve uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonla giderilmesinde gaz akımında su da bulunmaktadır. Bu düşünceyle deneysel çalışmaların ikinci kısmı toprak ve zeolit peletlerinin nemlendirilmesiyle yapılan taşınım ve adsorpsiyon deneylerine ayrılmıştır. Nemli ortamda yapılan deneylerde hem toprak ve hem de zeolitte benzen ve metanol izleyicileri kullanılarak 30 °C’ deki etkin difüzyon katsayıları ve adsorpsiyon denge sabitleri bulunmuştur.

Nemli ortamda yapılan deneylerde kullanılan izleyicilerin her iki pelette de tersinir olarak adsorplandığı belirlenmiştir. Nem oranı arttıkça adsorpsiyon denge sabitlerinde azalma olduğu gözlenmiştir. Bu azalma benzende metanola göre daha fazla olmuştur. Bu sonuçlardan yararlanarak gözeneklerdeki bazı aktif merkezlerin su ile kaplandığı ve bu durumda benzen moleküllerinin suda çözünmeyerek bu aktif merkezlere adsorplanmadığı metanolun ise suda çözünerek azda olsa adsorplandığı söylenebilir.

Nemli ortamdaki deney sonuçlarına göre her iki izleyicinin de toprak ve zeolit peletlerindeki etkin difüzyon katsayıları azalmaktadır. Su buharı gözeneklerde yoğunlaşarak izleyicilerin difüzyonla taşınımına engel olmaktadır.

Uçucu organik bileşik içeren ortamda yapılan taşınım ve adsorpsiyon çalışmaları;

Gerek toprakta ve gerekse adsorpsiyonla uçucu organik madde giderilmesi esnasında uçucu organik bileşiklerin katı gözeneklerindeki taşınım ve adsorpsiyonunun diğer uçucu organik bileşiklerin varlığından etkilendiği bilinen bir gerçektir. Bu amaçla peletlerin tolüen ile kısmen doyurulduğu ortamda taşınım ve adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. İzleyici olarak benzen ve metanol kullanılmıştır.

Peletlerin uçucu organik bileşik ile kısmen doyurulmasında kullanılan tolüen oranının artmasıyla her iki izleyicinin de peletlerdeki adsorpsiyon katsayıları azalmaktadır. Bu durum katı gözeneklerinde yoğunlaşan tolüenin benzen ve metanolun adsorpsiyonunu engellediğini göstermektedir. Tolüen oranının artmasıyla izleyicilerin her iki pelette de azalma oranı nemli ortamdakine nispeten daha düşüktür. Bu olaya kullanılan katıların neme olan ilgilerinin daha yüksek olmasının neden olduğu söylenebilir. Ayrıca toprakta benzenin adsorpsiyon denge sabitinin azalması metanola göre daha düşüktür. Burada da benzenin tolüende azda olsa metanoldan daha fazla çözünmesinin rol oynadığı ifade edilebilir.

İkinci merkezi momentlerin değerlendirilmesi ile elde edilen etkin difüzyon katsayılarının ortamdaki tolüen oranının artmasıyla azaldığı görülmüştür. Bu durumun gözeneklerde az da olsa yoğunlaşan tolüenden kaynaklandığı söylenebilir.

Yapılan çalışmada gaz-sıvı ve sıvı-katı ara yüzeylerindeki adsorpsiyon denge sabitleri belirlenememiştir. Daha yüksek relatif nem oranlarında çalışılarak bu sabitleri bulmak mümkündür. Adsorpsiyon hız sabiti belirlenemeyen diğer bir parametredir. Farklı pelet boylarında çalışılarak ta adsorpsiyon hız sabiti hesaplanabilir. Literatürde bu çalışmada kullanılan yöntemle uçucu organik bileşik ile kısmen doyurulmuş gözenekli ortamdaki deneylere rastlanmamıştır. Bu çalışmada gözenekli peleti kısmen doyurmak için tolüen kullanılmıştır. İzleyicilerden birinin gözenekli peleti doyurmada kullanılması durumundaki deneyler yapılmamıştır. Bu deneylerin yapılması bundan sonraki çalışmalar için önerilebilir.

**T.C. YÜSEKÖĞRETİM ENSTİTÜSÜ
BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
BİYOLOJİK KİMYA MERKEZİ**

KAYNAKLAR

Akalan, İ., 1987, Toprak Bilgisi, A. Ü. Basımevi, no: 1058, Ankara.

Banat, F.A., Al-Rub, F.A., Simandl, J., 2000, Analysis of Vapor-Liquid Equilibrium of Ethanol-Water System via Headspace gas Chromatography: Effect of Molecular Sieves, Separation and Purification Tech., 18, 111-118.

Batterman, S., Kulshrestha, A., Cheng, H. Y., 1995, Hydrocarbon Vapor Transport in Low Moisture Soils, Environ. Sci. Technol., 29, 171-181.

Cabbar, H. C., 1991, Toprakta ve Gözenekli Katılarda Adsorpsiyon ve Taşınımın Tek Tablet Üzerinde Dinamik Analizi, Doktora Tez., G. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 215 s.

Cabbar, H. C., Doğu, G., Doğu, T., McCoy, B. J., Smith, J. M., 1994, Analysis of Diffusion and Sorption of Chlorinated Hydrocarbons in Soil by Single Pellet Moment Technique, Environ. Sci. Technol , 28, 1312-1319.

Cabbar, H. C. and McCoy, B.J., 1996, Nonconvective Moment of VOCs in Moist Soil, AIChE J., Env. Proggr., 15, 159.

Cabbar, H. C., Doğu, G., Doğu, T., McCoy, B. J., 1996, Single Pellet Dynamics for the Soil Organic Matter Effect on Dichloromethane Sorption, AIChE J., 42, 2090-2093.

Cabbar, H. C., Varol, N., McCoy, B. J., 1998, Sorption and Diffusion of Chlorinated Methanes in Moist Clay, AIChE J., 44, 1351-1355.

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.

Cal, M.P., ROOd, M. J., Larson, S.M., 1996, Removal of VOCs from Humidified Gas Streams Using Activated Carbon Cloth, Gas Separation and Purification, 40, 117-121.

Chen, C. T., Understanding the Fate of Petroleum Hydrocarbons in the Subsurface Environment, 1992, Journal of Chemical Education, 69, 5 ,357.

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.

Chiou, T. C. and Shoup, T. D., 1985, Soil Sorption of Organic Vapors and Effect of Humidity on Sorptive Mechanism and Capacity, Environ. Sci. Technol, 19, 1196-1200.

Doğu, G. and Smith, J. M., 1975, A Dynamic Method for Catalyst Diffusivities", AIChE J., 21, 58.

Doğu, G. And Smith, J.M., 1976, Rate Parameters from Dynamic Experiments with Single Catalyst Pellets, Chem. Eng. Sci., 31, 123-135.

Doğu, G., Aygün, A., 1986, Aktif Soda Gözeneklerinde Etkin Difüzyon Sabiti ve Bükümlülük Faktörünün Bulunması, Gazi Üniv. M.M.F. Dergisi, 1, (2), pp. 1-13.

Doğu, G., Keskin, A. And Doğu, T., 1987, Macropore and Micropore Effective Diffusion Coefficients from Dynamic Single Pellet Experiments, AIChE J., 33, 322.

Doğu, G., Pekediz, A., Doğu, T., 1989, Dynamic Analysis of Viscous Flow and Diffusion in Porous Solids, AIChE J., 35, 1370.

Doğu, G., Cabbar, C., Doğu, T., 1991, Thermal and Mass Diffusivity from dynamic Sinle Pellet Experiments, Chem. Eng. Commun., 102, 149.

Doğu, T., Cabbar, C., Doğu, G., 1993., Single Pellet Technique for Irreversible and Reversible Adsorption in Soil, *Environmental and Energy Engineering*, 39, 11, 1895-1899.

Doğu, T., Yaşyerli, N., Doğu, G., McCoy, B. J., Smith, J. M., 1996, One-Sided Single-Pellet Technique for Adsorption and Intraparticle Diffusion, *Reactors, Kinetics and Catalysis*, 42, 2, 516-523.

Ercan, C., 1980, Analysis of Adsorption of Gases on Bidisperse Porous Catalysts by a Pulse-Response Technique, M. S. Thesis, M. E. T. U., Chem. Eng., Dpt., Ankara, 77 pp.

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.

Greater Vancouver Regional District, 1999. "Volatile Organic Compounds in the Ambient Air of Greater Vancouver 1990-1996, Air Pollution Inquiry and Reporting, 604, 6777.

İzumi, J., Tomonago, N., Yasutake, A., Tsutaya, H., Oka, N., 2002, Development on High Performance Gas Separation Process Using Gas Adsorption, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review, 39, 1, 6-10.

Khan, F. I., Ghoskal., A. K., 2000, Removal of Volatile Organic Compounds from polluted Air, *J. Loss Prev. Proc. Ind.*, 13, 527-545.

Lavanchy, A., Stoeckli, F., 1999, Dynamic Adsorption , in Active Carbon Beds, of Vapour Mixtures Corresponding to Miscible and Immiscible Liquids, *Carbon*, 37, 315-321.

Lide, D. R., 1996, *Handbook of Chemistry and Physics*, 77th ed, New York, NY.

Lin, T., 1998, Diffusion and Sorption of Water Vapor and Benzene within a Dry Model Soil Organic Matter, *Water Science and Technology*, 35, 131-138.

Mason, E. A., Malinauskas and Evans, R. E., 1967, Flow and Diffusion of Gases in Porous Media, *J. Chem. Phys.*, 46, 3199.

Masuda, T., Okubo, Y., Mukai, S. R., Kawase, M., Hashimoto, K., Shichi, A., Satsuma, A., Hattori, T., Kiyozumi, Y., 2001, Effective Diffusivities of Lighter Hydrocarbons in Cu- and Co-MFI-Type Zeolite Catalysts, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 889-896.

Okazaki, M., Tamon, H., Toei, R., 1978, Prediction of Binary Adsorption Equilibria of Solvent and Water Vapor on Activated Carbon, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 11(39), 209-215.

Öztaş, Y., 1985, Çevre Kirlenmesi, Karadeniz Ü. Basımevi, no:94, Trabzon, 176 s.

Otani, S., Wakao, N., and Smith, J. M., 1965, Significance of Pressure Gradients in Porous Material. II: Diffusion and Flow in Porous Catalysts, *AIChE J.*, 11, 439.

Pires, J., Carvalho, A., Carvalho, M. B., 2001, Adsorption of Volatile Organic Compounds in Y-Zeolites and Pillared Clays, *Microporous and Mesoporous Materials*, 43, 277-287.

Qi, S., Hay, K.J., Cal, M.P., 2000., Predicting Humidity Effect on adsorption, Capacity of Activated Carbon for Water-immiscible Organic Vapors, *Advances in Environmental Research*, 4, 357-362.

Ruthven, D. M., 1984, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley, New York, 433 s.

Sakuth, M., Meyer, J., Gmehling, J., 1998, Measurement and Prediction of Binary Adsorption Equilibria of Vapors on Dealuminated Y-zeolites (DAY), *Chemical Engineering and Processing*, 37, 267-277.

Schefflan, L., Jacobs, M. B., 1973, The Handbook of Solvents, Robert E. Krieger, New York, 728 s.

Schneider, P. and Smith, J. M., 1968, Adsorption Rate Constant from Chromatography, AIChE J., 14 (5), 762-771.

Scott, D. S. And Dullien, F. A. L. 1962, Diffusion of İdeal Gases in Capillaries and Porous Solids, AIChE J., 8, 113.

Srivastava, N. C., Eames, I. W., 1998, A Review of Adsorbents and Adsorbates in Solid-Vapour Adsorption Heat Pump Systems, Applied Thermal Engineering, 18, 707-714.

Unger, D.R., Lam, T., Schaefer, E., Kosson, D. S., 1996, Predicting the Effect of Moisture on Vapor-Phase Sorption of Volatile Organic Compounds to Soils, Evniron. Sci. Tech., 30 (4), 1081, 1091.

Uyanık, Ö. Ano Doğu, G., 1977, Analysis of Gaseous Diffusion in Bidisperse Porous Catalysts, by the Moment Technique, TBTAk VI . Sci. Conf. Proc., 498 s.

Uyanık, Ö., 1977. "Effect of Micropores onn Gaseous Diffusion in Bidisperse Porous Catalyst", M. S. Thesis, METU, Chem. Eng. Dept., Ankara.

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

Wang, K., King, B., Do, D. D., 1999, Rate and Equilibrium Studies of Benzene and Toluen removal by Activated Carbon, Separation and Purification Technology, 17, 53-63.

Wang, K., Do, D.D., 1999, Multicomponent Adsorption, Desorption and Displacement Kinetics of Hydrocarbons on Activated Carbon-Dual Diffusion and Finite Kinetics Model, Separation and Purification Technology, 17, 131-146.

Wang, K., King, B., Do, D.D., 2000, Rate and Equilibrium Studies of Benzene and Toluene Removal by Activated Carbon, Separation and Purification Technology, 17, 53-63.

Yaşyerli, N., 1997, Toprakta Organik Kirlenmelerin taşınımı ve Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Gazi Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 215 s.

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.

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.

Yücel, H ve Çulfaz, A., 1984, Doğal ve Yapay Zeolitlerin Endüstriyel Kullanım Alanları, O. D. T. Ü. Uygulamalı Araştırmalar Dergisi Eki, cilt: 3, sayı:10.

EKLER

EK-1. Gözeneklilik ve Pelet Hacminden Örnek Miktarının Hesaplanması

Toprak peletleri ile yapılan çalışmalarda örnek miktarının hesaplanması:

$$\rho_p = \frac{m}{V_p} \quad (E.1.1)$$

Burada;

ρ_p : Görünür yoğunluk

m : Örnek ağırlığı

V_p : Toplam pelet hacimdir. (katı+boşluk)

$$\rho_s = \frac{m}{V_s} \quad (E.1.2)$$

Burada;

ρ_s : Katının gerçek yoğunluğu

V_s : Katı hacmidir.

$$\varepsilon_p = \frac{V_G}{V_p} = \frac{V_p - V_s}{V_p} = 1 - \frac{V_s}{V_p} \quad (E.1.3)$$

Burada;

ε_p : Pelet gözenekliliği

V_G : Gözenek hacmi

Eşit. E.1.3' ten;

$$1 - \varepsilon_p = \frac{V_s}{V_p} \quad (E.1.4)$$

veya;

$$V_s = V_P (1 - \varepsilon_P) \quad (E.1.5)$$

yazılabilir. Eğer E.1.5 eşitliğindeki V_s E.1.2 eşitliğinde yerine konulacak olursa, örnek miktarı aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:

$$m = \rho_s V_P (1 - \varepsilon_P) \quad (E.1.6)$$

Katı yoğunluğu ile görünür yoğunluk arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$\rho_P = \rho_s (1 - \varepsilon_P) \quad (E.1.7)$$

(E.1.6) eşitliğinden m değerinin hesaplanabilmesi için katı yoğunluğunun bilinmesi gerekmektedir. Kullanılan toprak örneği için gerçek yoğunluk değeri Elazığ Altınova Çimento Fabrikası'nda yapılan analiz sonucu, zeolit örneği için ise literatürden (İzumi vd., 2001) elde edilerek aşağıda verilmiştir.

$$\rho_s (\text{Toprak}) : 2.63 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_s (\text{Zeolit 4A}) : 1.52 \text{ g/cm}^3$$

Silindirik pelet için;

$$V_P = \pi r^2 L \quad (E.1.8)$$

Burada;

r : Peletin yarıçapı (cm)

L : Peletin uzunluğu (cm)

Çalışılan pelet için Tablo 4.3'teki verilerden faydalanarak $V_P=0.398 \text{ cm}^3$ olarak bulunur.

Buna göre toprak örneğinin 0.49 gözenekliliğindeki peletini elde etmek için alınması gereken örnek miktarı E.1.6' dan

$$m = 2.63 \times 0.398 \times (1 - 0.49) = 0.53 \text{ g,}$$

zeolit için ise;

$$m = 1.52 \times 0.398 \times (1 - 0.49) = 0.31 \text{ g}$$

elde edilir. Hesaplanan miktarlarda numuneler tartılarak pelet hazırlama sisteminde peletler hazırlanmıştır.



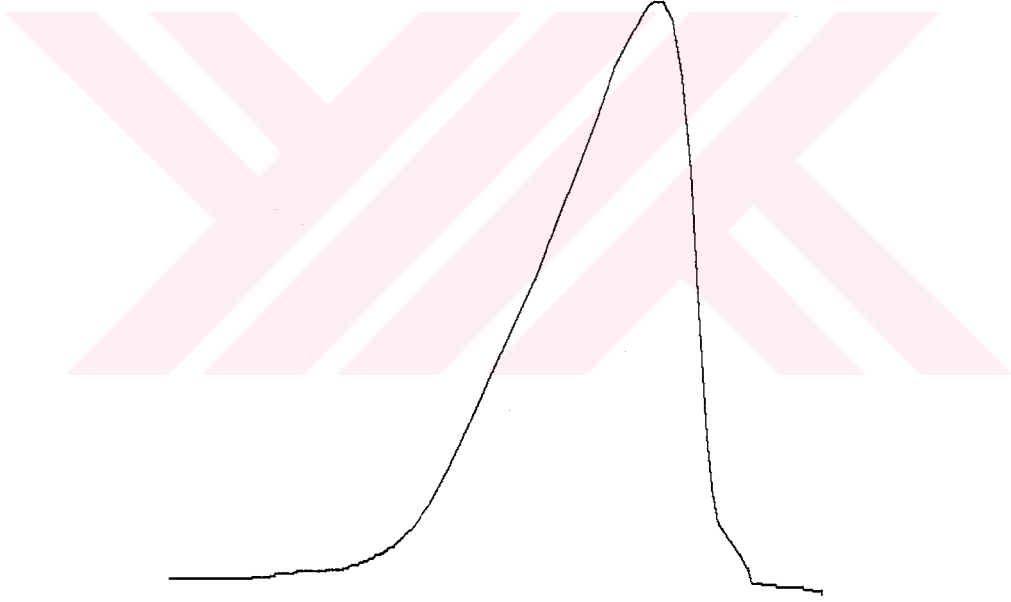
EK-2. Relatif Nem Oranı Belirlenmesi ile İlgili Örnek Hesaplama

Nemli ortamda yapılan deneylerde taşıyıcı gazın relatif nem oranı, nemli taşıyıcı gazın belirli bir süre magnezyum perklorat tuzağından geçirilmesiyle belirlenmiştir. Bu yöntemle %20 relatif nemli taşıyıcı gaz elde etmek için yapılan deney sonucundaki örnek bir hesap işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir.

1. Nemli gazın akış hızı	: 30 cm ³ /dk
2. Toplam gaz akış hızı	: 100 cm ³ /dk
3. Beklenen süre	: 15 dk
4. Taşıyıcı gazın toplam mol sayısı	: 0.056 gmol
5. Tuzağın ilk tartımı, m ₁	: 8.8115 g
6. Tuzağın son tartımı, m ₂	: 8.8215 g
7. Tutulan su miktarı, (m ₂ - m ₁)	: 0.01 g
8. Tutulan su molü	: 5.56 10 ⁻⁴
9. Suyun mol kesri, (8/4)	: 0.009
10. Elazığ' ın atmosfer basıncı, P _T	: 678 mmHg
11. Suyun kısmi basıncı, P _{su} , (9x10)	: 6.73 mmHg
12. 30 °C' deki buhar basıncı P ^o _{su}	: 31.824 mmHg
13. % Relatif nem (11/12)	: %21.15 $\cong$ %20

EK-3. Moment Değerleri İçin Örnek Hesap Yöntemi

Sıfırncı, birinci mutlak ve ikinci merkezi momentler Eşit.-3.1' deki moment tanımlarından faydalanarak Simpson integrasyon metoduyla hesaplanmıştır. Şekil E.3.1' de verilen örnek bir kromatogram için moment değerlerinin hesabı aşağıda verilmiştir. Şekil E.3.1' de verilen kromatogram için okunan konsantrasyon değerleri Tablo E.3.1' verilmiştir.



Şekil E.3.1. %1.5 toluen içeren ortamda toprakta metanol için elde edilen kromatogram

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
BİLİMLER VE TEKNOLOJİLER BAKANLIĞI
BİYOKİMYA MERKEZİ

Tablo E.3.1. Örnek kromatogramdan okunan değerler

Zaman (Skala)	Konsantrasyon (Skala)
0	0
1	0.65
2	5.45
3	5.81
4	4.8
5	3.65
6	2.55
7	1.65
8	1
9	0.5
10	0.21
11	0.15
12	0.1
13	0.05
14	0.01
15	0
16	0
17	0

Tablo E.3.1' deki skala birimleri arasındaki koordinatlarıdır. Eşit. E.3.1 zaman skalasının gerçek zamana dönüşümünü verir. Moment tekniğinde konsantrasyon skalası için dönüşüm gerekli değildir.

$$t(s) = \text{Skala} \times 0.5 \frac{\text{cm}}{\text{Skala}} \times \frac{1}{\text{kağıt hızı} \left(\frac{\text{cm}}{\text{dk}} \right)} \times 60 \frac{\text{s}}{\text{dk}} \quad (\text{E.3.1})$$

Aşağıdaki verilerden yararlanarak sıfıncı, birinci mutlak ve ikinci merkezi momentler,

Kağıt hızı	: 10 cm/dk
Sıfıncı moment (m_o)	: 79.74
Birinci moment (μ_1, s)	: 12.587
İkinci merkezi moment (μ_2, s^2)	: 39.278

EK-4. Yapılan Deneylerde Elde Edilen Moment Değerleri

EK-4.1. Kuru Ortam İçin Deneysel Moment Değerleri

Tablo E.4.1. Kuru ortamda benzen için pelet üstünün kapalı olduğu durumdaki deneysel veriler (toprak ve zeolit için aynı değerlerdir)

Akış hızı, ml/dk	30 °C			50 °C			70 °C		
	m ₀	μ _{1t} , s	μ _{2t} , s ²	m ₀	μ _{1t} , s	μ _{2t} , s ²	m ₀	μ _{1t} , s	μ _{2t} , s ²
100	93.48	10.529	62.447	72.09	7.105	12.995	48.75	4.809	4.813
125	65.13	9.050	43.379	48.83	5.743	7.172	32.97	4.062	2.942
150	63.09	9.200	55.643	38.76	4.994	5.642	28.47	3.749	3.052
175	46.08	7.385	30.373	32.43	4.315	3.148	25.89	4.025	2.9
200	45.48	7.484	35.257	21.84	4.508	6.775	21.87	3.494	1.558
225	30.02	7.486	35.236	16.23	4.000	2.375	7.98	3.485	1.761
250	50.05	7.102	39.9	42.02	4.326	3.506	28.65	3.346	1.011

Tablo E 4.2. Kuru ortamda toprakta benzen için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler

Akış hızı, ml/dk	30 °C			50 °C			70 °C		
	m ₀	μ _{1t} , s	μ _{2t} , s ²	m ₀	μ _{1t} , s	μ _{2t} , s ²	m ₀	μ _{1t} , s	μ _{2t} , s ²
100	83.49	13.963	77.877	58.65	9.364	37.428	46.74	6.739	20.145
125	56.22	12.575	115.531	38.91	7.734	21.596	32.28	5.668	10.186
150	45.02	9.495	42.991	30.18	7.100	16.226	27.81	4.663	6.844
175	31.83	8.729	33.483	27.05	5.467	8.936	24.05	4.528	7.029
200	33.69	9.502	50.59	23.28	5.586	9.328	19.8	4.618	5.945
225	22.11	8.590	34.661	14.31	5.100	8.882	10.12	4.095	3.01
250	56.43	8.475	48.575	36.03	4.700	4.7	29.8	3.889	2.691

Tablo E 4.3. Kuru ortamda zeolitte benzen için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler

Akış hızı,ml/dk	30 °C			50 °C			70 °C		
	m ₀	μ _{1t} , s	μ _{2t} , s ²	m ₀	μ _{1t} , s	μ _{2t} , s ²	m ₀	μ _{1t} , s	μ _{2t} , s ²
100	89.49	13.400	80.474	68.07	8.488	39.717	63.72	15.169	4.818
125	56.22	11.560	88.583	42.54	6.778	16.251	43.23	9.284	2.942
150	56.58	10.266	69.529	36.54	6.032	13.41	33.48	6.562	3.052
175	40.83	8.689	39.19	31.95	6.155	16.818	27.48	4.583	2.9
200	42.42	8.399	42.417	29.52	5.296	11.367	19.56	3.102	1.558
225	29.43	8.010	44.661	17.07	4.782	5.018	10.08	2.437	1.761
250	39.06	7.500	9.814	44.7	4.971	5.556	30	2.466	1.011

Tablo E 4.4. Kuru ortamda aseton için pelet üstünün kapalı olduğu durumdaki deneysel veriler (toprak ve zeolit için aynı değerlerdir)

Akış hızı,ml/dk	30 °C			40 °C			50 °C		
	m ₀	μ _{1t}	μ _{2t}	m ₀	μ _{1t} , s	μ _{2t} , s ²	m ₀	μ _{1t} , s	μ _{2t} , s ²
100	95.82	7.475	26.274	35.58	6.172	11.283	62.49	5.640	8.485
125	59.31	5.590	15.209	20.88	4.863	4.952	29.1	4.580	7.606
150	46.5	5.789	16.173	19.56	4.420	4.314	37.02	4.386	3.765
175	38.8	4.764	11.723	17.88	4.384	4.955	24.6	4.328	10.1
200	35.88	5.661	16.553	14.01	3.912	3.215	15.03	3.814	4.654
225	17.73	4.375	6.924	8.98	3.646	1.538	7.68	3.269	1.298
250	46.01	3.986	5.862	19.83	3.462	1.202	21.3	3.211	1.222

Tablo E 4.5. Kuru ortamda toprakta aseton için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler

Akış hızı,ml/dk	30 °C			40 °C			50 °C		
	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²
100	70.26	10.706	75.16	27.45	8.964	34.2971	58.11	7.354	27.93
125	53.58	8.909	48.297	17.37	7.155	28.711	32.85	5.731	20.377
150	51.51	8.523	61.532	15.75	6.383	18.693	28.29	5.497	25.76
175	40.56	7.102	49.847	13.665	6.132	21.042	27.84	5.110	20.03
200	28.8	5.503	14.106	8.52	5.525	15.017	23.19	4.541	11.796
225	20.67	5.518	20.672	6.48	5.083	8.99	12.9	3.802	3.019
250	32.88	4.894	11.308	16.35	4.878	8.835	29.91	3.682	4.919

Tablo E 4.6. Kuru ortamda zeolitte aseton için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler

Akış hızı,ml/dk	30 °C			40 °C			50 °C		
	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²
100	129.99	9.781	75.16	35.16	7.935	28.892	71.73	7.095	25.032
125	86.16	7.659	48.297	19.98	6.022	14.905	39.6	5.623	13.661
150	74.58	6.036	61.532	19.8	5.536	10.967	39.39	4.951	11.903
175	59.73	6.085	49.847	16.71	5.316	20.359	28.5	4.888	13.032
200	47.61	6.953	30	10.38	4.864	7.319	20.61	5.023	11.715
225	24.06	4.640	20.672	6.63	4.276	4.725	10.44	3.838	4.033
250	50.01	4.490	11.308	17.61	4.007	4.49	28.2	3.527	1.878

Tablo E 4.7. Kuru ortamda metanol için pelet üstünün kapalı olduğu durumdaki deneysel veriler (toprak ve zeolit için aynı değerlerdir)

Akış hızı,ml/dk	30 °C			50 °C			60 °C		
	m ₀	μ _{1t} , s	μ _{2t} , s ²	m ₀	μ _{1t} , s	μ _{2t} , s ²	m ₀	μ _{1t} , s	μ _{2t} , s ²
100	80.01	6.856	19.02	95.91	8.848	24.618	52.11	6.059	10.359
125	62.7	5.146	10.1	55.83	6.172	13.951	30.99	4.908	6.422
150	52.53	4.794	8.65	59.85	5.759	11.355	28.26	4.633	4.964
175	41.835	4.148	6.302	48.66	4.751	5.771	21.75	4.188	6.348
200	39.9	4.331	7.838	35.43	5.817	19.429	18.93	4.117	4.813
225	30.06	3.281	0.998	27.03	4.631	5.129	10.2	4.059	2.585
250	21.23	3.431	1.563	38.85	4.084	3.522	21.63	3.720	3.72

Tablo E 4.8. Kuru ortamda toprakta metanol için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler

Akış hızı,ml/dk	30 °C			50 °C			60 °C		
	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²
100	1000.8	12.934	135.827	67.08	12.967	87.184	30.72	10.157	35.478
125	72.56	9.517	57.302	43.41	10.569	53.956	22.065	9.051	32.002
150	62.45	9.052	82.788	37.65	9.459	37.7	21.27	8.035	28.798
175	39.7	8.638	36.049	40.62	8.151	31.551	13.29	6.189	14.673
200	45.02	9.166	65.016	28.86	7.940	28.271	13.89	5.844	14.632
225	35.4	6.162	27.467	21.78	6.525	25.2	13.74	7.218	14.315
250	29.06	5.235	16.082	30.2	5.580	16.745	16.11	5.670	9.796

Tablo E 4.9. Kuru ortamda zeolitte metanol için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler

Akış hızı,ml/dk	30 °C			50 °C			60 °C		
	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²
100	123.42	9.459	44.466	65.87	10.125	37.262	25	8.023	18.836
125	88.26	9.629	72.868	55	8.157	37.262	15.3	6.747	17.024
150	68.61	8.049	56.07	50.1	7.790	31.251	13.08	6.048	15.747
175	53.415	5.836	26.255	45.64	6.868	27.254	10.53	5.461	13.12
200	47.94	7.025	45.019	30.3	7.463	18.763	7.26	5.454	8.628
225	37.2	5.240	15.608	20.65	6.264	15.486	5.3	4.763	6.787
250	53.88	4.629	13.138	28.15	5.817	9.378	11.61	4.326	3.707

Tablo E.4.10. Kuru ortamda toluen için pelet üstünün kapalı olduğu durumdaki deneysel veriler (toprak ve zeolit için aynı değerlerdir)

Akış hızı,ml/dk	30 °C			50 °C			70 °C		
	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²
100	167.64	14.800	53.549	140.73	11.041	24.884	59.34	7.451	11.975
125	100.5	11.248	29.631	85.47	9.459	22.040	41.22	6.659	9.273
150	81.83	10.438	27.76	84.93	8.879	24.388	35.31	6.550	9.683
175	69.69	10.619	32.695	69.9	8.491	24.829	31.53	3.356	10.448
200	55.83	9.116	25.347	63.96	7.455	17.546	25.38	5.429	6.685
225	27.63	8.544	20.411	31.38	8.010	18.939	15.06	5.272	6.022
250	87	8.586	18.263	72	6.675	10.119	44.85	5.859	7.204

Tablo E.4.11. Kuru ortamda toprakta toluen için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler

Akış hızı,ml/dk	30 °C			50 °C			70 °C		
	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²
100	103.77	17.874	120.853	106.68	12.444	47.673	45.36	8.024	19.356
125	64.02	13.314	82.529	75.18	11.149	57.527	34.08	7.554	20.857
150	59.58	13.000	122.575	62.85	10.242	33.080	30.12	7.073	18.633
175	39.96	12.418	67.119	54.3	9.407	37.051	27.09	6.877	18.307
200	56.67	15.255	99.856	44.49	9.109	32.079	20.31	5.898	15.796
225	33.09	10.500	71.614	37.38	8.814	31.972	11.28	5.497	9.537
250	48.12	10.478	62.683	51.7	7.568	17.690	41.85	5.999	21.49

Tablo E.4.12. Kuru ortamda zeolitte toluen için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler

Akış hızı,ml/dk	30 °C			50 °C			70 °C		
	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²
100	190.05	17.874	142.263	143.46	13.500	55.040	59.7	9.179	22.639
125	130.65	13.314	59.284	84.12	11.900	72.304	40.11	7.820	16.243
150	100.45	13.000	60.912	76.8	11.000	41.210	34.86	7.335	15.792
175	85.02	12.418	48.329	62.61	9.900	37.902	30.03	6.839	12.998
200	50.58	15.255	92.314	48.23	9.044	39.060	26.553	6.324	13.506
225	55.12	10.500	47.062	27.36	9.720	32.313	15.75	5.989	9.291
250	65.45	10.478	32.759	76	8.000	28.289	43.91	6.268	10.739

EK-4.2. Nemli Ortam İçin Deneyssel Moment Değerleri

Tablo E.4.13. Nemli ortamda benzen için pelet üstünün kapalı olduğu durumdaki deneyssel veriler (toprak ve zeolit için aynı değerlerdir)

Akış hızı, ml/dk	% 20 Relatif nem			% 40 Relatif nem		
	m_0	μ_{1t}, s	μ_{2t}, s^2	m_0	μ_{1t}, s	μ_{2t}, s^2
100	50.55	8.822	13.7487	58.98	10.152	18.517
125	37.86	8.491	14.5605	36	9.700	17.735
150	27.63	7.800	16.0457	28.08	9.147	14.651
175	28.95	7.505	16.9298	25.68	8.502	19.350
200	28.95	7.088	16.8161	22.83	7.183	9.718
225	9.2	7.053	14.6263	7.35	6.673	10.75
250	7.5	6.692	9.589	36.9	5.830	7.653

Tablo E.4.14. Nemli ortamda toprakta benzen için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneyssel veriler

Akış hızı, ml/dk	% 20 Relatif nem			% 40 Relatif nem		
	m_0	μ_{1t}, s	μ_{2t}, s^2	m_0	μ_{1t}, s	μ_{2t}, s^2
100	65.56	11.994	38.05	48.87	18.51	32.11
125	50.12	11.152	33.125	37.65	17.735	17.906
150	35.45	9.855	25.054	25.65	14.65	25.22
175	30.02	8.090	19.004	22.5	19.350	24.63
200	20.13	7.900	22.022	22.23	9.718	14.77
225	20.01	8.167	23.14	8.07	10.75	16.25
250	18.23	7.292	12.731	26.7	7.653	12.26

Tablo E.4.15. Nemli ortamda zeolitte benzen için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler

Akış hızı,ml/dk	% 20 Relatif nem			% 40 Relatif nem		
	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²
100	60.05	10.892	35	50.61	12.308	45.66
125	45.46	9.932	17.587	36.66	11.000	28.62
150	25.03	9.325	17.5	26.88	9.736	20.57
175	35.86	8.700	19.3279	21.78	9.000	25.74
200	30.47	8.300	17.26	29.88	8.100	21.52
225	24.63	7.443	15.511	15.218	7.225	15.21
250	16.04	7.400	11.787	35.85	6.500	15.87

Tablo E.4.16. Nemli ortamda metanol için pelet üstünün kapalı olduğu durumdaki deneysel veriler (toprak ve zeolit için aynı değerlerdir)

Akış hızı,ml/dk	% 20 Relatif nem			% 40 Relatif nem		
	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²
100	84.9	12.058	32.355	82.68	12.886	36.201
125	61.56	11.537	25.377	61.5	11.473	39.234
150	45.75	10.613	27.319	47.16	10.971	33.676
175	42.63	9.507	24.128	39.48	10.922	34.803
200	39.36	9.748	27.067	33.03	10.599	36.425
225	21.45	9.965	28.523	14.82	9.200	45.342
250	40.65	9.885	18.344	9.45	9.543	36.362

Tablo E.4.17. Nemli ortamda toprakta metanol için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler

Akış hızı, ml/dk	% 20 Relatif nem			% 40 Relatif nem		
	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²
100	83.16	17.088	83.047	72.36	15.523	69.416
125	58.83	13.721	52.639	47.43	13.721	58.562
150	53.01	13.460	55.321	45.81	13.460	53.549
175	40.56	12.821	47.508	32.79	12.821	49.112
200	35.85	11.874	43.289	24.66	11.874	43.047
225	23.58	10.867	38.024	12.18	10.867	42.289
250	36.02	11.455	38.973	22.35	11.455	43.433

Tablo E.4.18. Nemli ortamda zeolitte metanol için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler

Akış hızı, ml/dk	% 20 Relatif nem			% 40 Relatif nem		
	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²
100	57.3	14.489	52.161	57.3	13.500	44.154
125	50.58	13.503	40.524	50.58	11.943	45.292
150	42.81	11.691	42.053	42.81	11.204	34.461
175	32.73	10.251	36.258	32.73	10.251	40.055
200	29.76	11.803	42.938	29.76	11.064	40.547
225	23.61	10.654	37.608	23.61	9.500	45.479
250	30.21	10.500	34.691	7.14	9.920	57.426

EK-4.3. Toluen İçeren Ortam İçin Deneysel Moment Değerleri

Tablo E.4.19. Toluen buharı içeren ortamda benzen için pelet üstünün kapalı olduğu durumdaki deneysel veriler (toprak ve zeolit için aynı değerlerdir)

Akış hızı, ml/dk	%1 Toluen			%1.5 Toluen			%2 Toluen		
	m_0	μ_{1t}, s	μ_{2t}, s^2	m_0	μ_{1t}, s	μ_{2t}, s^2	m_0	μ_{1t}, s	μ_{2t}, s^2
100	88.2	10.286	18.4286	96.33	10.030	29.3996	80.43	10.990	27.4426
125	78.09	8.700	17.3187	64.41	9.946	25.3003	64.26	10.500	30.3027
150	55.56	8.642	18.3918	58.53	9.378	27.4704	62.55	10.094	38.9481
175	51.18	8.305	13.7877	48.03	9.200	32.6399	49.38	10.496	35.2755
200	30.3	7.693	20.3018	41.73	10.145	32.1457	39.6	10.602	35.4441
225	58.35	7.666	19.8523	13.65	9.151				

Tablo E 4.20. Toluen buharı içeren ortamda toprakta benzen için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler

Akış hızı, ml/dk	%1 Toluen			%1.5 Toluen			%2 Toluen		
	m_0	μ_{1t}, s	μ_{2t}, s^2	m_0	μ_{1t}, s	μ_{2t}, s^2	m_0	μ_{1t}, s	μ_{2t}, s^2
100	109	10.870	21.6607	85.62	12.587	39.2786	75.09	12.913	44.3814
125	82.77	10.230	23.3582	61.68	11.709	32.5151	69.03	12.408	43.9908
150	61.29	10.514	32.6075	58.65	11.100	42.5638	52.5	11.184	42.088
175	50.43	9.503	25.5171	43.65	10.974	41.7003	45.45	12.006	47.6745
200	50.76	9.100	33.214	28.23	12.684	55.8268	23.34	11.900	49.3101
225	19.35	8.700	22.6959	20	10.545	35.9312		10.547	47.2762

Tablo E 4.21. Toluene buharı içeren ortamda zeolitte benzen için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler

Akış hızı, ml/dk	%1 Toluene			%1.5 Toluene			%2 Toluene		
	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²
100	89.49	12.462	43.4046	68.07	11.730	45.6807	63.72	12.635	38.6456
125	56.22	10.430	41.3506	42.54	10.967	30.6817	43.23	12.000	27.6466
150	56.58	10.488	36.7961	36.54	11.210	45.834	33.48	11.500	46.8168
175	40.83	9.900	34.3408	31.95	11.320	37.269	27.48	11.960	53.4638
200	42.42	9.168	39.0514	29.52	10.700	32.4791	19.56	11.406	45.3183
225	29.43	8.7907	31.4213	17.07	10.523	35.2502	10.08	10.1902	40.7565

Tablo E 4.22. Toluene buharı içeren ortamda metanol için pelet üstünün kapalı olduğu durumdaki deneysel veriler (toprak ve zeolit için aynı değerlerdir)

Akış hızı, ml/dk	%1 Toluene			%1.5 Toluene			%2 Toluene		
	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²
100	76.11	11.469	28.2577	140.46	12.060	48.3719	143.58	11.469	28.2577
125	55.68	10.542	29.9465	108.51	11.388	45.1255	112.8	10.542	29.9465
150	47.73	9.799	31.0164	102.45	11.095	43.1139	77.82	9.799	31.0164
175	40.62	9.452	28.8297	83.61	10.479	38.9729	77.76	9.452	28.8297
200	29.94	8.291	23.1601	57.9	10.055	44.9632	50.13	8.291	23.1601
225	50	9.149	35.8397	39.63	9.481	30.3859	37.26	9.149	35.8397
250	37.92	8.063	25.4304				143.58	8.063	25.4304

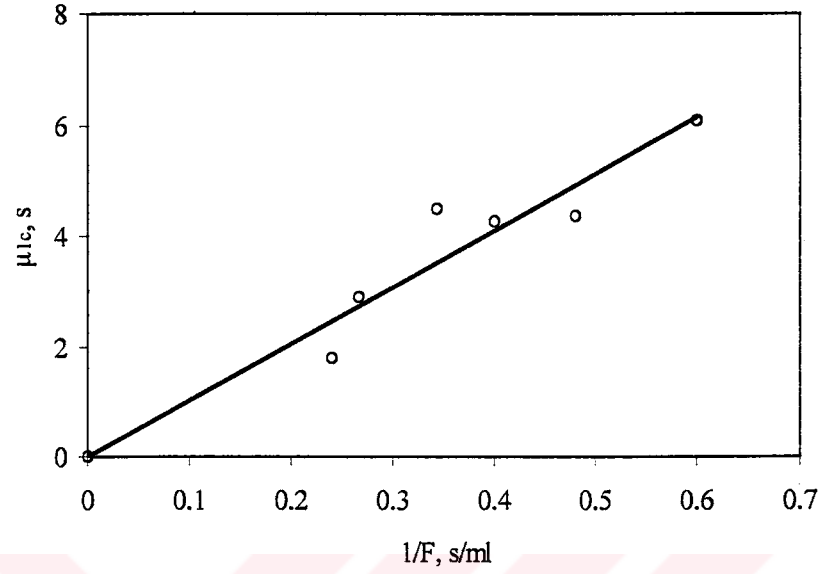
Tablo E 4.23. Toluene buharı içeren ortamda toprakta metanol için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler

Akış hızı,ml/dk	%1 Toluene			%1.5 Toluene			%2 Toluene		
	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²
100	59.88	15.206	96.6805	113.97	15.970	90.2648	103.7	15.206	96.6805
125	45.51	14.204	71.5383	83.22	13.968	69.3588	85.83	14.204	71.5383
150	42.12	13.617	72.1188	60.42	12.341	65.9805	66.63	13.617	72.1188
175	34.74	13.010	72.4403	65.16	12.946	67.7029	61.53	13.010	72.4403
200	19.35	12.185	68.4213	47.28	12.029	62.7879	40.02	12.185	68.4213
225	42.12	11.169	57.1232	38.28	12.063	59.7303	35.46	11.169	57.1232
250	34.65	9.920	40.8619						

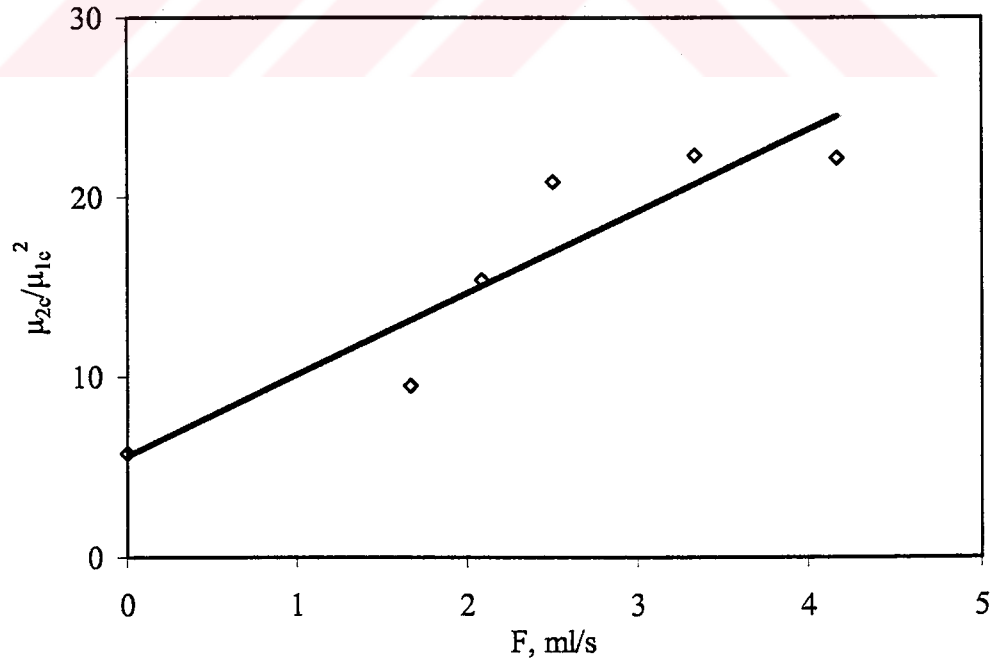
Tablo E 4.24. Toluene buharı içeren ortamda zeolitte metanol için pelet üstünün açık olduğu durumdaki deneysel veriler

Akış hızı,ml/dk	%1 Toluene			%1.5 Toluene			%2 Toluene		
	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²	m ₀	μ ₁ , s	μ ₂ , s ²
100	65	12.987	43.2039	105.14	12.987	77.2971	120	11.900	81.9592
125	48	13.362	73.484	98.89	13.362	66.1402	100	11.739	76.2045
150	35.46	12.660	64.5595	90.54	12.660	63.3117	54.9	11.092	64.5595
175	29.4	11.587	45.7017	60.02	11.587	63.6463	49.14	10.615	48.1767
200	20.46	10.421	42.3346	47.43	10.421	52.6361	58.12	10.176	55.1011
225	25.2	9.554	48.6468				74.64	9.824	47.0967

EK-5. Adsorpsiyon ve Difüzyon Katsayılarının Hesaplanmasında Kullanılan Örnek Grafikler



Şekil E.5.1. Kuru toprak peletinde metanol için düzeltilmiş birinci mutlak momentler ($T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$)



Şekil E.5.2. Kuru toprak peletinde aseton için düzeltilmiş ikinci merkezi momentlerin değerlendirilmesi ($T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Elazığ, 25.08.2003

ÖZGEÇMİŞ

1978 Elazığ doğumluyum. İlk, Orta ve Lise öğrenimimi Elazığ' da tamamladıktan sonra 1996-1997 öğretim yılında girdiğim Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm' ünü 2000 yılında bitirdim. 2000-2001 öğretim yılında Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm' ünde Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim dalında Yüksek Lisans eğitime başladım. 2002 yılında aynı Bölüm ve Bilim dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım. Halen bu görevime devam etmekteyim.


Mehmet KALENDER

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ