

AZOT OKSİTLERİNİN
HAVA KALİTESİNE ETKİLERİ,
UZAKLAŞTIRILMA VE DEĞERLENDİRİLEBİLME
SEÇENEKLERİ

Tuncay Döğeroğlu

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Doç.Dr. Serap Kara

✓

Ocak-1988

Anadolu Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Enstitüsü

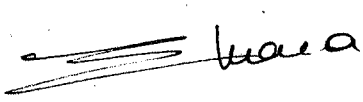
TUNCAY DÖĞEROĞLU'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "AZOT OKSİTLERİNİN HAVA KALİTESİNE ETKİLERİ, UZAKLAŞTIRILMA VE DEĞERLENDİRİLEBİLME SEÇENEKLERİ" başlıklı bu çalışma, jürimizce Lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

.../.../1988

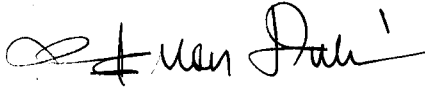
Başkan :


Doç. Dr. M. Ercengiz Yıldırım

Üye :

 (dauşman)

Üye :


Y. Doç. Dr. Ersen Pütün

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .12.2..1988.
gün ve167/1..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Rüstem Kaya

Prof. Dr. Enstitü Müdürü



ÖZET

Bu çalışmada, hava kirliliğinin, toplam çevre kirliliğine katkısı ve bu olumsuz katkıyı yaratan kirletici bileşenlerin canlı ve cansız varlıklara etkisi üzerinde durulmuş, ayrıca dünya'da ve Türkiye'de konu ile ilgili yasal düzenlemeler hakkında özet bilgi verilmiştir.

Hava kalitesini olumsuz yönde etkileyen gazlar arasında önemli bir paya sahip olan azot oksitlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, insan ve çevre sağlığına etkileri, oluşumu ve kaynakları, atmosferdeki diğer bileşenlerle etkileşimi, oluşumunun kontrolü, ölçüm yöntemleri ve bu ölçüm yöntemlerinde diğer hava kirleticilerin girişimleri ele alınmış, ayrıca ikincil giderme yöntemleri ve hatta geri kazanılan azot oksitlerinin yararlı ürünlere dönüştürülmesi konularına yer verilmiştir.

Giderilmesinin, hava kirliliğinin kontrolunda etkin olduğu kadar nitrik asit ve benzeri ürünleri elde etme açısından da önemi olan azot oksitlerinin, su ve sulu ortamlarda kimyasal tepkimeli absorpsiyon mekanizması, bu çalışmanın temel inceleme konusunu oluşturmuş, ayrıca kütle aktarım modelleri üzerinde de durulmuştur. Azot oksit gazlarını üretmek üzere kullanılan bakır-nitrik asit tepkimesinin kinetiğini ve tepkime ortamında bulunan ve sonradan oluşan gazların davranışlarını incelemek amacıyla başlatılan deneylerin sonuçları kalitatif olarak değerlendirilebilmiştir.

Eskişehir il merkezinde beş ay süreli olarak yapılan NO_x ve partikül imisyon ölçüm sonuçlarının toplu bir değerlendirmesi yapılmış, bazı endüstriyel tesislerde yapılan emisyon ölçümlerinde karşılaşılan sorunlar ve bazı çözüm alternatifleri belirtilmiştir.

SUMMARY

In this study, contribution of the air pollution to the total environmental pollution and the effects of those pollutants creating this contribution on the living environment and materials, are investigated and a short information is given on the relevant regulations existing in the world and Turkey.

Physical and chemical properties, effects on human and environmental health, formation and sources, interaction with the other compounds in the atmosphere, control of its formation, measurement methods and the interactions of other pollutants in these methods are dealt with, and additionally, secondary removal techniques and even the subject of conversion of the removed material to useful products are separately investigated in relation to nitrogen oxides having an important place among the gases effecting the air quality in an undesirable fashion.

Chemical absorption mechanisms in water and in other wet systems of nitrogen oxides, removal of which are important for the production of the products such as nitric acid as well as its effectiveness on the control of air pollution has constituted the main research subject of this study. Additionally, models for mass transfer are also reviewed. The results of the experiments initiated to investigate the kinetics and the behaviour of the gases existing in the medium or produced later-on during copper-nitric acid reaction to produce the nitrogen oxides, could only be qualitatively interpreted.

An overall interpretation of the ambient air quality measurement results have been made for the NO_x and particulates established within the centrum of the city of Eskişehir for about five months, and some problems faced during the emission measurements in some industrial plants and some alternative solutions are also indicated.

TEŞEKKÜR

Genel kapsamıyla azot oksitlerinin hava kirliliğine katkısının incelendiği bu çalışma, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği anabilim dalında yüksek lisans tezi olarak yapılmıştır.

Çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve çalışmalarımı yönlendiren değerli danışman hocam Doç.Dr. Serap Kara'ya en içten teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımız süresince ilgi ve yardımlarını gördüğüm Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Doç.Dr. Mustafa Kara'ya, Kimya Mühendisliği Bölümü elemanlarına, Araş.Gör. Süleyman Kaytakoğlu'na, analizlerin bir kısmının gerçekleştirilmesinde yardımcı olan Tıbbi Bitkiler Araştırma Merkezi elemanlarına derin teşekkür borçluyum.

Emisyon ölçüm çalışmalarını yürüttüğümüz endüstriyel kuruluşlar arasında yer alan Arçelik, Toprak Seramik, Toprak Kağıt, Toprak Seniteri, Vitra, Bozüyük Seramik, Artema, Alçı Blok Sanayii (ABS)'nin değerli yönetici ve elemanlarına gösterdikleri yakın ilgi ve yardımlardan dolayı en içten teşekkürlerimi iletirim.

Ayrıca, emisyon ölçümlerinde katkıda bulunan Ankara'daki Refik Saydam Hıfzısıhha Enstitüsü'ne bağlı Eskişehir Sağlık ve Sosyal Yardım Müdürlüğü, Gıda ve Çevre Kontrol Şube Müdürlüğü elemanlarına da içten teşekkür ederim.

Şekillerin çiziminde emeği geçen bölümümüzün değerli teknik ressamı Ahmet Gün'e ve tezi büyük bir titizlikle daktilo eden Serpil Göleci'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince, maddi ve manevi hiç bir fedakârlığı esirgemeyen babama ve anneme de minnet borçluyum.

Ocak, 1988

Tuncay Döğeroğlu

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Hava Kirliliği	2
1.2. Hava Kalitesi (İmisyon) ve Emisyon Standartları ve Kontrol Yasaları	24
1.3. Amaç	38
2. AZOT OKSİTLERİ İLE İLGİLİ GENEL BİLGİ	40
2.1. Azot Oksitlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	40
2.1.1. Azot monoksit (NO) gazının özellikleri	40
2.1.2. Azot dioksit (NO ₂) gazının özellikleri	47
2.1.3. Diazot monoksit (N ₂ O) gazının özellikleri	51
2.1.4. Diazot trioksit (N ₂ O ₃) gazının özellikleri	52
2.1.5. Diazot pentaoksit (N ₂ O ₅) gazının özellikleri	52
2.2. Azot Oksitlerinin İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri	53
2.3. Azot Oksitlerinin Kaynakları ve Oluşumu	54
2.4. Azot Oksitlerinin Atmosferdeki Diğer Bileşenlerle Etkileşimi-Fotokimyasal Çevrim ve Fotokimyasal Duman	63
2.4.1. Oksitleyicilerin ve fotokimyasal dumanın çevreye etkileri	67
2.5. Azot Oksitlerinin Oluşumunun Kontrolü	68

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3. AZOT OKSİT GAZLARI İÇİN İKİNCİL GİDERME YÖNTEMLERİ	70
3.1. Yaş Sistemlerde Giderme	72
3.1.1. Azot oksitlerinin sulu ortamlarda oluşturduğu tepkimeler ve mekanizmaları	96
3.1.2. Gaz absorpsiyonuna etki eden önemli tasarım parametreleri ve kütle aktarım prensipleri	103
3.1.2.1. Kütle aktarım kuramlarının genel açıklaması	103
3.1.2.2. Azot oksitlerinin cihaz tasarımına bağlı olarak sulu ortamlarda absorplanma süreçlerinin kinetik ve kütle aktarım mekanizmaları eşliğinde incelenmesi	111
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	123
4.1. Materyal ve Metod	123
4.2. İmisyon ve Emisyon Ölçümleri	126
4.2.1. İmisyon Ölçümleri	126
4.2.2. Emisyon Ölçümleri	127
4.3. Diğer Deneysel Çalışmalar	127
4.3.1. Adsorpsiyon sistemi	127
4.3.2. Bakır ve nitrik asit arasındaki tepkimenin incelenmesi	129
4.4. Deneysel Bulgular	132
5. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER	144
"EK AÇIKLAMALAR-A"	
AZOT DİOKSİT VE DİMERİ ARASINDAKİ DENGİ TEPKİMESİ İÇİN DENGİ SABİTİNİN BULUNMASI	154
"EK AÇIKLAMALAR-B"	
BİR BİLEŞEN (A) İÇİN MOLAR KÜTLE DENKLİĞİ	155

"EK AÇIKLAMALAR-C"	
C.1. İki Film Modeli Kullanılarak Derişim Dağılımının ve Absorpsiyon Hızının Bulunması	159
C.2. Penetrasyon Modeli Kullanılarak Derişim Dağılımının ve Anlık ve Ortalama Absorpsiyon Hızının Bulunması	161
C.3. Laplace Yöntemi Kullanılarak, B.7. Denkleminin, Derişim Dağılımını Elde Etmek Üzere Çözümü ve Yüzey Yenileme Modeline Göre Ortalama Absorpsiyon Hızının Bulunması.....	168
"EK AÇIKLAMALAR-D"	
GAZ DERİŞİMLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI VE UYGULANMASI	172
D.1. Azot Oksitlerinin Ölçümü	172
D.1.1. Azot oksitlerinin Saltzman yöntemiyle tayini için kullanılan gerekli ayıraç ve çözeltiler ve deney yöntemi	172
D.1.1.1. Azot oksitlerinin Saltzman yöntemiyle ölçümünde girişim yapabilen diğer gaz bileşenler ve etkileri	177
D.1.2. Azot oksitlerinin ölçümünde kullanılan diğer yöntemler	180
D.2. Kükürt Oksitlerinin ve Oksijen, Karbon monoksit ve karbon dioksit gazlarının derişimlerinin ölçümü	184
D.2.1. Kükürt oksitlerinin derişimlerinin ölçümü	184
D.2.2. ORSAT Analizi yöntemiyle karbon dioksit, oksijen ve karbon monoksit derişimlerinin ölçülmesi	186
"EK AÇIKLAMALAR-E"	
ATMOSFERİK OKSİTLEYİCİLER VE HIDROKARBONLARIN ÖLÇÜMÜ	189

"EK AÇIKLAMALAR-F"	
AZOT OKSİTLERİNİN ABSORPLANMASI SIRASINDA SÖZ KONUSU OLAN EŞANLI STOKİYOMETRİK DENKLEM DİZİSİNDE BAĞIMSIZ TEPKİME SAYISININ BELİRLENMESİ	191
KAYNAKLAR DİZİNİ	195

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Hava kirleticilerinin oluşumu ve etkileri	4
2.1. Doğal azot çevrimi ve azot oksitlerinin oluşumu	57
2.2. Doğada azot çevrimi	58
2.3. 18 Temmuz 1967 tarihinde Philadelphia'da bazı kirleticilerin günün belirli saatlerinde dağılımları	65
3.1. Azot oksitlerinin suda absorplanması ile ilgili kimyasal tepkime ve kütle aktarım olaylarını birleştiren mekanizma	93
3.2. Gaz fazında 1 atm ve 30 °C'da NO ₂ ve N ₂ O ₄ arasındaki denge	98
3.3. Gaz fazında $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ tepkimesi için denge sabitinin sıcaklıkla değişimi	98
3.4. N ₂ O ₃ oluşumu ile ilgili denge sabitinin sıcaklıkla değişimi	99
3.5. $3/2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{NO}$ tepkimesinin denge sabitinin HNO ₃ derişimiyle değişimi	101
3.6. 20 °C'da laminer bir jet absorplayıcısında absorpsiyon hızının N ₂ O ₄ arayüzey kısmi basıncına bağımlılığı	102
3.7. Diazot trioksitin absorpsiyon hızının ara yüzey kısmi basıncına bağımlılığı	102
3.8. İki film modelinin şematik gösterimi	104
3.9. Penetrasyon teorisi	107
3.10. Delikli üç tepsi içeren bir kolonda sıvı fazdaki HNO ₃ derişimiyle NO _x absorpsiyonu arasındaki ilişki	118
3.11. Delikli üç tepsi içeren bir kolonda, toplam NO _x dönüşümü ve sıvı fazdaki HNO ₂ derişiminin yatışkın duruma erişmesi	119
3.12. Kademe etkinliğinin tepkime mekanizmalarına göre değişimi	121
4.1. Gaz ve partikül derişimlerinin belirlenmesi için kullanılan ölçüm düzeneği	125
4.2. Bakır-nitrik asit tepkimesinde P-t ilişkisi ...	131
4.3. Azot monoksit derişimlerinin oksijen ve azot dioksit derişimi ve sıcaklıkla değişimi	134
B.1. Kartezyen koordinat sisteminde hacim elemanının görünümü	155
D.1. Saltzman yönteminde kullanılan kalibrasyon eğrisi	175

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Temiz havanın bileşimi	3
1.2. Partikül şeklindeki kirletici emisyonlar	6
1.3. Hava kirleticilerin kaynakları ve etkileri ...	8
1.4. Amerika Birleşik Devletleri'nde çeşitli yıllara ait kirletici emisyonları	18
1.5. Türkiye'de yalnız ulaşım ve ısıtmadan kaynaklanan kirleticilerin emisyon değerleri .	19
1.6. Farklı ülkelerde değişik yıllara ait NO _x emisyon değerleri	20
1.7. Yakıtların zararlı madde emisyonu	22
1.8. Egzoz gazı bileşiminin araç hazını bağlı değişimi	23
1.9. Motorlu taşıtlarda benzin yerine LPG/CNG kullanılması durumunda kirletici emisyonlarında mil başına görülen azalma	24
1.10. Hava kalitesinin kontroluna yönelik olarak dünya'da ve Türkiye'de yapılan yasal çalışmalar	26
1.11. Amerika Birleşik Devletleri ulusal hava kalitesi standartları, NAAQS	30
1.12. Hava kirliliğini oluşturan bileşenlerin derişimlerinin üst sınır değerlerinin ölçüm yerine bağlı tanımları	32
1.13. Hava kalitesi sınır değerleri	33
2.1. Azot oksitlerinin kimyasal özellikleri	42
2.2. Azot oksitlerinin fiziksel özellikleri	45
2.3. Azot monoksitin elementlerinden oluşumu yönündeki tepkime için (Çizelge 2.1, D.29) denge sabitinin sıcaklıkla değişimi	46
2.4. Değişik sıcaklıklarda % 75 N ₂ ve % 3 O ₂ içeren gaz karışımında NO derişiminin 500 ppm değerine erişmesi için geçen süre ve NO denge derişimleri	47
2.5. Azot dioksit oluşumu (Çizelge 2.1, D.14) için denge sabitinin sıcaklıkla değişimi	49
2.6. Azot dioksitin çevre sağlığına etkileri	55
2.7. Bileşiminde % 3.3 O ₂ ve % 76 N ₂ bulunan bir baca gazı karışımında NO ve NO ₂ bileşenlerinin denge derişimlerinin sıcaklıkla değişimi	61

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.8. Duman karakteristikleri	64
3.1. Azot oksit gazlarının ikincil giderme yöntemleri	73
3.2. Azot oksitlerinin sulu ortamlarda absorplanması ile ilgili önceki çalışmalar ...	79
3.3. NO_2 - N_2O_4 gazlarının sulu ortama aktarımı için kinetik ve aktarım katsayıları	94
3.4. Diazot trioksit ve diazot tetraoksit için penetrasyon model sabitlerinin karşılaştırılması	113
4.1. Değişik metodlarla ölçülen endüstriyel emisyon değerlerinin karşılaştırılması	128
4.2. Bu çalışmada Saltzman yöntemiyle bulunan NO_2 derişimleriyle dengede bulunan NO miktarları ve MSI 2000 P cihazıyla yapılan ölçümlerin karşılaştırılması	135
5.1. Nitrolama tepkimelerinde azot dioksit ve nitrik asit relatif etkileri	152

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
a	Birim hacim başına fazlararası arayüzey alanı, m^2/m^3
C_{AG}	Gaz yığını içinde A'nın derişimi, mol/m^3
C_{Aig}	Gaz-sıvı arayüzeyinde A'nın gaz tarafındaki derişimi, mol/m^3
C_{Ail}	Gaz-sıvı arayüzeyinde A'nın sıvı tarafındaki derişimi, mol/m^3
C_{Ai}	Sıvı yığını içinde A'nın derişimi, mol/m^3
D	Yayınırılık katsayısı, m^2/s
$(D/k_1)^{1/2}$	Penetrasyon derinliği, m
$f(t)$	Yaş dağılım fonksiyonu
H	Henry sabiti, atm/mol kesri; $atm/kmol m^3$; cm^3/cm^3 ; ml/lt ; $gmol/lt atm$; $atm gmol/gmol$ çözelti
$H(Dk_1)^{1/2}$	Birim yüzey ve birim arayüzey kısmı basıncı başına absorpsiyon hızı, $kmol/m^2 atm$.
J_A^*	Ortalama molar akış hızına göreli molar kütle yayınırılık akısı, $mol/m^2 s$
K	Denge sabiti
k_1	Birinci mertebe tepkime hız sabiti, s^{-1}
k_G	Gaz tarafı kütle aktarım katsayısı, m^2/s^2
k_L	Sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı, m^2/s^2
$\underline{M}_{HNO_3}, \underline{M}_{HNO_2}$	Nitrik asitin ve nitroz asitin molar derişimi, $kmol/m^3$ (3.10 ve 3.11 şekillerinde)
$n_{N_2O_4}, n_{NO_2}, n_{NO}, n_{N_2}, n_{O_2}$	N_2O_4, NO_2, NO, N_2 ve O_2 'nin mol sayıları
n_T	Toplam mol sayısı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
NO_x	($NO+NO_2$) toplamı
NO_2^*	Toplam yüksek oksitler ($NO_2+2N_2O_4+N_2O_3+\frac{1}{2} HNO_2$)
N_{AZ}	A'nın z yönündeki sabit koordinatlara göreli toplam molar kütle yayınlılık akısı, mol/m^2s
N_{AG}, N_{AL}	A'nın gaz fazındaki ve sıvı fazındaki molar kütle yayınlılık akıları, mol/m^2s
P	Basınç, atm
P_C	Kritik basınç, atm
P_T	Toplam basınç, atm
P_{Ai}	A bileşeninin arayüzey kısmi basıncı, atm
$P_{N_2O_4}, P_{NO_2}, P_{NO}, P_{N_2}, P_{O_2}$	N_2O_4, NO_2, NO, N_2 ve O_2 'in kısmi basınçları, atm.
$P_{N_2O_4}^0$	Gaz fazında ayrıışmayan N_2O_4 kısmi basıncı, atm (A.5 denkleminde)
Q	Birim hacimde absorplanan toplam gaz miktarı, mol/m^3
r	Tepkime hızı, $mol/s.m^3$
s	Yüzey yenileme modelinde, yüzey elemanının yer değıştirmesi ile ilgili parametre (3.1.23 denkleminde)
T	Sıcaklık, $^{\circ}C, K$
T_C	Kritik sıcaklık, $^{\circ}C$
t	Temas süresi, s
t_c	Ortalama temas süresi, s
V	Lineer hız, m/s

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
X_{NO_x}	Giren madde miktarı başına NO 'in uzaklaştırılma etkinliği (3.10 ve 3.11 şekillerinde)
Z_G	Gaz film tabakasının kalınlığı, m
Z_L	Sıvı film tabakasının kalınlığı, m
ϵ_G, ϵ_L	Gaz ve sıvının hacımsal kesri (hold up)
ρ_G	Gaz yoğunluğu, kg/m ³
ρ_L	Sıvı yoğunluğu, kg/lt
η	Kademe etkinliği
γ	Hatta sayısı
ξ	Tepkime ilerleme derecesi (Tepkime uzamı)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
BDH	İndikatör adı
CFC	Klorofloro karbon bileşikleri
Cit	Citrate
CNG	Compressed Natural Gas
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
EPA	Environmental Protection Agency
FID	Flame Ionization Dedector
FTIR	Fourier Transform Infra Red
HC	Hidrokarbon
HKD	Hava Kirlenmesine Katkı Değerleri
HKD1	Ortalama Hava Kirlenmesine Katkı Değerleri
HKD2	İstatistik Hava Kirlenmesine Katkı Değerleri
IDA	Iminodiasetat
IR	Infrared
KVD	Kısa Vadeli Değerler
KVS	Kısa Vadeli Sınır Değerler
LPG	Liquified Petroleum Gas
MAK	Maksimum İşyeri Atmosferi Konsantrasyonu
MBB	Marmara Boğazlar Belediyeler Birliği
MEK	Maksimum Emisyon Konsantrasyonu
MIK	Maksimum İmisyon Konsantrasyonu
Mj	Mega joule
NAAQS	National Ambient Air Quality Standarts

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltamalar</u>	<u>Açıklama</u>
NASN	National Air Surveillance Network
NDIR	Non Dispersive Infra Red
NTA	Nitrilo triasetat
PAN	Peroksiasetil nitrat
PBzN	Peroksibenzoil nitrat
PCB	Poli Klorlanmış Bifeniller
PID	Photo Ionization Detector
PMT	Photo Multipler Tube
POM	Polisiklik Organik Maddeler
PVC	Poli Vinil Klorür
TGS-ANSA	Triethanolamine Guaicol Sodium metabisülfite-8-Anilino-I-Napththalene Sulfanic Acid
TKD	Toplam Kirlenme Değeri
TKD1	UVD+HKD1
TKD2	KVD+HKD2
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
UV	Ultraviyole
UVD	Uzun Vadeli Değerler
UVS	Uzun Vadeli Sınır Değerler
VCM	Vinil Klorür Monomeri

1. GİRİŞ

Katı, sıvı ve gaz atıkların miktar ve derişimlerinin herhangi bir yörede canlı yaşamı ve cansız varlıkları olumsuz yönde etkileyecek düzeye ulaşması "çevre kirlenmesi" sorunu olarak bilinir. Radyoaktif atıklar ve gürültü de hava, su ve toprak kirliliği yanında genel çevre kirlenmesini etkileyen faktörler arasındadır. Doğal olaylar veya yapay işlemler sonucu ortaya çıkan bu kirliliğe neden olabilecek kaynaklarda önceden önlem almak veya sonradan arıtma yöntemlerini araştırmak, ayrıca süreç ekonomisi açısından bu kirleticileri tekrar kullanılabilir duruma getirmek, çevre korunmasında ana ilkeleri oluşturur.

Meteorolojik etkenler, bölgenin topoğrafyası, maddelerin doğal bozunması, volkan faaliyetleri, hava azotu ile oksijeninin birleşmesine neden olan şimşekler, yıldırımlarla oluşan orman yangınları ve yeşil alan azlığı çevre kirlenmesine yol açabilen "doğal" olaylardır.

Hızla artan nüfus, hızlı ve plansız endüstrileşme ve şehirleşme ve endüstrileşmeye paralel olarak insanların büyük şehirlerde yoğunlaşma isteği ise "yapay" çevre kirlenmesini doğuran başlıca nedenlerdir. Endüstri için uygun olmayan yer seçimi, trafik yoğunluğunun artması, endüstri ve yerleşim bölgelerinde ve hareketli kaynaklarda uygulanan yakma tekniği ve kullanılan yakıtın cinsi ve kalitesi, bu kirliliği etkileyen temel faktörlerdir.

Endüstriyel işletmeler arasında özellikle maden, metalürji, kimyasal madde, petrol ve petrokimya, yapay gübre, selüloz ve kağıt işletmeleriyle, enerji santralleri ve nükleer madde kullanan işletmeler, çevre sağlığını bozan yapay kaynaklar arasında sayılabilir.

1.1. Hava Kirliliği

Bilindiği gibi yaklaşık 68.5 kg ağırlığında bir insanın günlük ortalama iki kilogram yiyecek ihtiyacına karşın, günlük temiz hava ihtiyacı 12-69 kg (15-60 m³) arasında değişir. Bileşimi Çizelge 1.1'de verilen temiz havanın doğal olarak içerdiği madde miktarlarının ve türlerinin çeşitli nedenlerle artması, doğayı kirletir ve sonuçta sosyal ve ekonomik faaliyetlere yeni bir çevre sorunu boyutu ekler. Bu da toplumları yeni bir yaşam biçimine yönelmeye zorlar.

Bu çalışmanın genel kapsamını oluşturan ve atmosferde gaz, toz ve partikül şeklinde bulunabilen kirleticilerin insan sağlığına, bitki ve hayvan yaşamına ve bina, sanat eserleri ve metalik malzemeler gibi cansız varlıklara zarar verecek düzey ve sürelerde bulunması şeklinde tanımlanan hava kirliliği, çevre sağlığını etkileyen faktörler arasında önemli bir paya sahiptir ve teknik, sosyal ve ekonomik boyutlarıyla oldukça karmaşık bir yapı arzeder.

Hava kirliliğine yol açan "gaz" şeklindeki maddeler arasında kükürt ve azot içeren gazlar, karbon oksitleri, hidrokarbonlar, aldehit ve ketonlar, merkaptanlar, alkol-ler, esterler, organik ve inorganik asit buharları ve halojenli bileşikler sayılabilir. "Birincil" kirlenmeyi oluşturan bu gazlar, atmosferde bulunan oksitleyici ozon madde-siyle ve fotokimyasal tepkimelerle daha ileri oksitlenme seviyelerine yükseltgenebilirler. Böylece oluşan ara maddeler atmosferdeki su buharı ile birlikte sülfürik asit, nitrik asit, karbonik asit gibi doğaya zarar veren ürünle-ri ve asit yağışını oluştururlar. Bu oluşuma "ikincil" kirlenme denir (Şekil 1.1).

Atmosferde asılı ve çökebilen madde şeklinde bulunan "partikül" halindeki kirleticiler ise havada dağılmış du-rumdaki katı maddeler veya sıvı zerrecikleri olabilir. Bu tür parçacıklar büyüklüklerine bağlı olarak birkaç saniye ile birkaç ay arasında havada asılı kalabilirler.

Çizelge 1.1. Temiz havanın bileşimi (Perkins, 1974; Moore and Moore, 1976; Williams and Anglesea, 1983)

a) Temiz ve karbon dioksitsiz hava içindeki değişmeyen gazlar

Gaz	Formül	Hacimce %	ppm	Toplam kütle* (10 ⁶ ton)
Azot	N ₂	78.1100000	781100	3851
Oksijen	O ₂	20.9530000	209530	1181
Argon	Ar	0.9340000	9340	65.3
Neon	Ne	0.0018180	18.180	0.0646
Helyum	He	0.0005240	5.424	0.00373
Metan	CH ₄	0.0002000	2.000	0.00569
Kripton	Kr	0.0001140	1.140	0.01710
Hidrojen	H	0.0000500	0.500	0.00018
Diazot monoksit	N ₂ O	0.0000500	0.500	0.00380
Ksenon	Xe	0.0000087	0.087	-
Toplam		99.9997647		

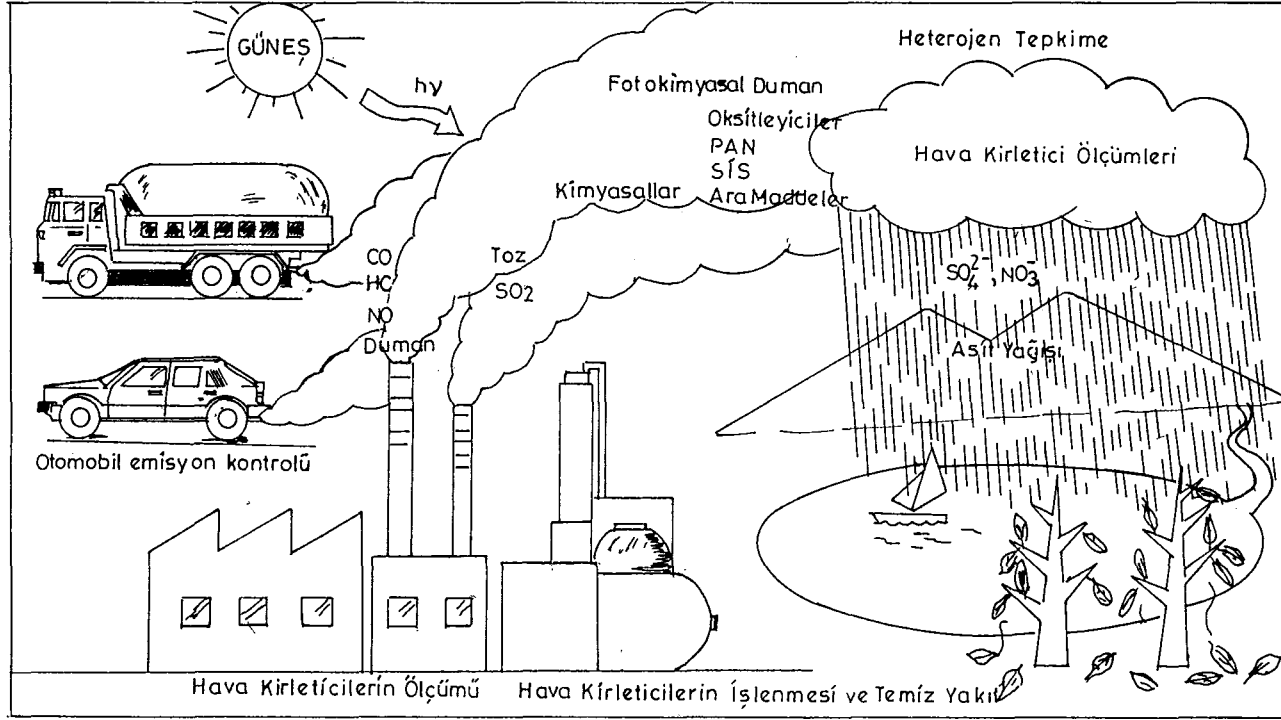
b) Değişebilen bileşenler

Su buharı	H ₂ O	0.00-7.0	-	-
Karbon dioksit	CO ₂	0.01-0.1 (ort.0.034)	-	-
Ozon	O ₃	0.000007 (max)	-	-

c) Kirletici özellik taşıyan bileşikler

Kükürt dioksit	SO ₂	0.0001'e kadar	-	-
Azot dioksit	NO ₂	0.000002'e kadar	-	-
Amonyak	NH ₃	Eser	-	-
Karbon monoksit	CO	Eser miktarda fakat kalabalık caddelerde 0.002'e kadar ulaşabilir	-	-

* Bu kolondaki değerler, yeryüzünden itibaren 80 km. kalınlıkta bulunan atmosfer tabakasının toplam kütlesi yaklaşık 5.1x10¹⁸ kg alınıp, hacimce bileşim değerleri ve gazların 25 °C ve 1 atm basınç koşullarındaki yoğunluğu yardımı ile hesaplanmıştır



Şekil 1.1. Hava kirlenitelerinin oluşumu ve etkileri.

Tanımları Çizelge 1.2'de verilen havada asılı partikül maddeler, iriliklerine, yoğunluklarına ve kimyasal yapılarına bağlı olarak, aerosol, duman, sis, is, pus, buhar, sprey ve toz şeklinde adlandırılabilirler.

Havayı kirleten bu gaz ve partiküllerin, minimum derişimlerde tutulmasının sağlanması veya bu derişimlere düşürülmesi, özellikle canlı yaşamının sürekliliği açısından önem taşır. Solunum sistemiyle vücuda girerek bu sistemin en hassas yerlerine kadar yayılabilen kirletici gazların ağız, burun, nefes borusu ve bronşlarda çözünerek ağızda kurumaya ve boğazda kaşıntıya neden olduğu bilinmektedir. Ayrıca, toz, duman ve kül gibi partikülleri içeren gaz ortamlarda beş mikrondan küçük partiküllerin burun yolu ile vücuda girebildiği ve bunlardan bir mikronun altında olanların akciğerlerde alveole kadar inebildikleri ve partikül içinde bulunan asbest, benzo[al]piren ve benzeri maddelerin insanlarda akciğer kanseri yaptığı tespit edilmiştir (Moore and Moore, 1976; Wark and Warner, 1976).

Durgun ve hareketli çeşitli noktasal, çizgisel ve yaygın kaynaklardan zaman zaman veya sürekli olarak atmosfere yayılan bazı tür hava kirleticileri, kaynakları ve canlı ve cansız varlıklara etkileriyle birlikte Çizelge 1.3'te özetlenmiştir.

Bu çizelgeden de anlaşılabileceği gibi hava kirliliğine yol açan kaynaklar çok çeşitlidir. Karayolu, baraj ve havaalanları, su dağıtım şebekeleri, sanayi ve yerleşim bölgeleri ve boru hattı inşaatları gibi geniş kapsamlı yapı faaliyetleri sırasında hafriyat işlemleri ve iş makinelerinin çıkardığı egzoz gazları, volkanik faaliyetler, çeşitli orman yangınları ve tarımsal yangınlar havadaki gaz ve partikül derişimlerini geçici olarak arttırır. Öte yandan havaalanları, motorlu kara taşıt trafiği, çeşitli sanayi kuruluşları, termik santraller, ısıtma ve yakma sistemleri ve yerleşim bölgeleri, arazi özellikleriyle ilgili topoğrafik ve jeolojik yapıya ve meteorolojik koşullara,

Çizelge 1.2. Partikül şeklindeki kirletici emisyonlar (Üneri, 1969; Perkins, 1974; Wark and Warner, 1976; ASTM, 1980; Kirk-Othmer, 1978; Resmi Gazete, 1986)

Kirletici Adı	Açıklama
Parçacık (Partikül)	Genellikle 0.001-500 μ boyut aralığında değişen katı ve sıvı kütleleridir (aerosol, smog, smoke, fly ash, soot gibi). 10 μ 'dan küçük parçacıklar askıda kalabilir. 10 μ 'dan büyük parçacıklar ise çökebilir.
Aerosol	Gaz ortamı içinde genellikle kolloid sel büyüklük aralığında (0.001-1 μ)dağılmış pozitif veya negatif yüklü veya yüksüz katı veya sıvı parçacıklardır. Ancak atmosferde çapları 10000 μ 'a kadar çıkabilen aerosol tipleri de mevcuttur (toz, duman, tütsü, sis, bulut, pus, yağmur gibi).
Yağmur (Rain)	600-10000 μ boyut aralığında atmosferde dağılmış, çökebilen sıvı zerrecikleridir.
Sprey (Spray)*	Gaz içinde dağılmış olan ve boyutları 0.001-1.5 μ arasında değişebilen sıvı zerrecikleridir.
Uçucu kül (Fly ash)	1-200 μ boyut aralığında bulunan ve bünyesinde yakıtın da yer aldığı yanma gazlarındaki küllerdir.
Sis (Fog)	Sis ve bu gruba giren bulut, buharların katı çekirdekler üzerinde yoğunlaşması sonucu oluşan ve boyutları 1.5-100 μ arasında değişebilen havada dağılmış görünür aerosol parçacıklardır.
Pus (Mist)*	Havada düşebilecek boyutta (0.001-10 μ) dağılmış sıvı damlacıklarından oluşan bir dispersiyondur.

Çizelge 1.2. (Devamı)

Kirletici Adı	Açıklama
(Smog)	Atmosferde bulunan çeşitli bileşenlerin güneş ışığı ile etkileşimleri sonucunda açığa çıkan ve $0.001-0.5 \mu$ arasındaki boyutlarda bulunan kirletici parçacıklar olup "smoke" ve "fog" kelimelerinin bir bileşimidir (photochemical smog gibi)
Duman (Fume)*	Yoğunlaşma, süblimleşme veya kimyasal tepkimeler sonucunda oluşan ve gaz içinde dağılmış durumda bulunan $0.001-1 \mu$ boyut aralığındaki katı veya sıvı parçacıklarıdır (Hg, Sn gibi katı maddelerin süblimleşmesi ve tekrar yoğunlaşmasında olduğu gibi).
(Smoke)	Tam olmayan yanma sonucu açığa çıkan, çoğunlukla karbon ve diğer yanabilen maddeleri içeren parçacıklar olup, boyutları $0.01-1 \mu$ arasında değişir.
İslilik (Soot)	Karbonlu bileşiklerin tam yanmaması sonucunda katran ile yapışarak aglomere olan ve havada dağılan $0.01-0.5 \mu$ boyuttaki karbon parçacıklarıdır.
Toz (Dust)*	Gaz ortamında geçici olarak asılı halde bulunabilen ve boyutları $1-10 \mu$ arasında değişen katı parçacıklarıdır.

* Bu terimler teknik tanımlardır.

Çizelge 1.3. Hava kirleticilerin kaynakları ve etkileri (Perkins, 1974; Wark and Warner, 1976; Kirk-Othmer, 1978; Hanson, 1987; Lemonick, 1987; Braker, et al., 1979; MBB Haber Bülteni, 1987; Douglas, 1974; Boraiko, 1985; Grove, 1987)

Kirletici		Açıklama
Amonyak (NH ₃)	K(1)	Amonyak üretim tesisleri; azotlu gübre üreten tesisler; plastikler ve lifli madde üretimleri, doğal proteinlerin ve diğer azotlu bileşiklerin bozunma ürünleri
	E(1)	Ciltle temasta, ciddi bazik yanmalar, tenneffüs sonucu solunum sisteminde tahriş, akut iltihaplanma, öksürük, ciğerlerde ödem, kronik bronş nezlesi, salyalanma ve idrar kesilmesine yol açar. Üst solunum yollarında alkali etki gösterir ve solunum reflekslerine (öksürme, nefes kesilmesi gibi) neden olur. Gözün kornea tabakasını ve göz küresi ile göz kapağının birleşim kısmını etkiler. Sistematik bir zehir olmadığı halde ölüme dahi neden olabilir. Yüksek derişimleri (2000-3000ppm) geçici körlük ve ciddi göz tahribatına neden olur. Havada hacimce % 15-28 arasındaki derişimleri yanıcı özellik gösterir. Bu yangın tehlikesi, yağların veya diğer yanıcı maddelerin bulunduğu durumda daha da artar. Civa, klor, brom, iyot, kalsiyum, gümüş oksit ve hipoklorit gibi maddelerle karışımı veya teması sonunda patlayıcı bileşikler oluşur.

Çizelge 1.3. (devam)

Kirletici		Açıklama
Asbest	K	Asbest işleyen ve kullanan tesisler ve asbest içeren maddeler
	E	İnsanlarda akciğer hastalıkları ve mide kanserine neden olur.
Azot oksitleri (NO, NO ₂ , HNO ₂ , HNO ₃)	K	Kuvvet santrallerinde kömür, doğal gaz ve petrolün yüksek sıcaklıkta yakılması ve benzinin içten yanmalı motorlarda yanması; kompresörlerin, yakıtı doğal gaz olan türbinlerle çalıştırılması; gübre kullanımı; organik azot çevrimi; nitrik asit fabrikaları; metalurjik işlemler ve diğer yüksek sıcaklık işlemleri
	E	Solunum yolu rahatsızlıkları ve akciğerlerde tahribat; bitkilerde hasar ve metallerde korozyon; atmosferik su buharı ile oluşturduğu nitrik asit nedeniyle asit yağışı ve fotokimyasal duman oluşumu
Berilyum	K	Berilyum ekstraksiyon tesisleri, cam veya metal ergitme tesisleri, atelyeler, seramik tesisleri, berilyum atıklarının yakılması, roket motorlarının ateşlenmesi
	E	İnsanlarda zehirlenme, akciğer kanseri ve akciğer ve cilt hastalıklarına neden olur.

Çizelge 1.3. (devam)

Kirletici		Açıklama
Civa	K	Civalı cevherlerin işlendiği tesisler, civa hücreli klor alkali tesisleri ve civa içeren pestisitlerin kullanımı
	E	Balık bünyesinde biriken metil civa, ağız yoluyla insan vücuduna girer. Civa buharları merkezi sinir sistemini tahrip eder.
Florlu Bileşikler (Floridler)	K	Fosfatlı gübreler; alüminyum endüstrileri; kok fırınları; kıl- lerin pişirilmesi; cam ve çelik üretimi.
	E	Bitkilerde birikir, çiftlik hayvanlarında topallık yapar.
Hidrojen sülfür (H ₂ S)	K	Kükürt içeren yakıtların yakılması, viskoz ipek, sentetik ka- uşuk, petrol ürünleri, boya ve deri sanayileri; sülfidler (sodyum sülfid, sodyum hidrosülfid), sülfürlü organik bileşikler (merkaptanlar, tiyofenler ve organik sülfidler), halojen asitler ve metal sülfürlerin üretimi
	E	20-150 ppm arasında göz tahrişi; 70-150 ppm değerlerinde birkaç saatlik süre içinde üst solunum yollarında tahriş etkisi hafif semptomlar; temas süresinin artması sonucunda ise akciğer ödemi görülür. Hidrojen sülfür derişimi 500 ppm olan havanın, 30 dakika süre ile solunması, başağrılarına, başdönmesine, çarpıntı ve sen- delemeye, sindirim sistemi bozukluklarına ve bronşite yol açar.

Çizelge 1.3. (devam)

Kirletici		Açıklama
		Hidrojen sülfür derişimi 600 ppm olan havanın 30 dakika solunması ise solunum sistemini felce uğratar.
Karbon dioksit (CO ₂)	K	Fosil kökenli yakıtların yakılması
	E	Atmosfer sıcaklığının değişmesine ve atmosferdeki su buharıyla birleşerek karbonik asit ve asit yağmurlarının oluşumuna yol açar.
Karbon monoksit (CO)	K	Katı, sıvı ve gaz yakıtların tam yanmadığı sistemler; kimyasal, metal, petrol ve tahta ürünleri üreten endüstriyel tesisler, tarımsal yangınlar, ısıtma işlemleri ve sigara kullanımı
	E	Kanda, karboksihemoglobin oluşumu sonucunda, oksijen miktarı azalır.
Karbonun klorlu ve florlu bileşikleri (CFC)	K	Aerosol spreylerin kullanımı; soğutma sistemleri ve bu sistemlerden olan kaçaklar
	E	Stratosferdeki ozon tabakasının delinmesi nedeniyle dünya yüzeyine ulaşan UV dalgalarının oluşturduğu cilt kanseri

Çizelge 1.3. (devam)

Kirletici		Açıklama
Koku	K	Yağ ve benzeri maddelerin eritilmesi, kraft metodu ile kağıt hamuru hazırlanması; petrol endüstrileri, deri sanayi, balık ve deniz ürünleri işleyen yerler, şehir kanalizasyon ve çöpleri, dizel motor egşözu
	E	İnsanlarda koku duyarlılılığının azalması
Kurşun	K	Kurşun madenciliği ve işlenmesi (ergitme, pirinç malzeme, akümülatör, batarya, kurşun alkil üretimi, kaynak ve lehim işleri); kurşunlu boya yapımı ve kullanımı; matbaacılık; seramik ve plastik sanayi ve kullanımı (yiyecek kapları, kurşun boru, tel, kablo); tetraetil kurşunlu benzin kullanımı, kömürün yakılması
	E	Kemik, karaciğer, böbrek ve kaslarda birikim ve enzim inhibisyonu; salyalanma, kusma, kabızlık, üşüme ve idrar tutukluğu gibi zehirlenme belirtileri, sinir sistemi ve nöronlara etkisi, sinirlilik, felç, yere yığılma, ölüm, halsizlik, iştahsızlık, zayıflama, kas ve eklem ağrıları ve kramplar, bağırsak koliği, damarlarda spazm, geçici körlük, diş etlerinde burton çizgileri; el ve ayaklarda uyuşma; hemoglobin üretiminin engellenmesi; kansızlık ve ciltte sarı-grimsi lekeler, kadınlarda regli bozuklukları; hipertansiyon ve çocuklarda biyokimyasal anormallikler ve davranış bozuklukları

Çizelge 1.3. (devam)

Kirletici		Açıklama
Kükürt oksitleri (SO ₂ , H ₂ SO ₃ , H ₂ SO ₄ , sülfat ve sülfatlar)	K	Kuvvet santrallerinde kömür ve fuel-oilin yakılması; petrol rafinasyonu, bakır ve kurşun eritme işlemleri; H ₂ SO ₄ üreten tesisler ve kağıt fabrikaları, kirli sular
	E	Atmosferde su buharı ile birleşerek sülfürik asit ve asit yağmurlarını oluşturur. Kalp hastalıklarını ve solunum infeksiyonlarını arttırır; boyanmış maddelerin rengini soldurur; derinin dayanıklılığını azaltır; kağıdın kırılgenliğini arttırır; tahılları ve süs bitkilerini tahrip eder; metalleri korozyana uğratar.
Metan harici hidrokarbonlar	K	Araç motorlarında benzinin yanması ve buharlaşması; petrol ürünlerinin depolanması ve taşınması; boyaların uygulanması; kuru temizleme; polietilen üretimi
	E	Fotokimyasal oksitleyicilerin oluşumunu hızlandırır; Etilen, pamuk, salepgiller (occhids) ve açelyalara (azaleas) zarar verir; bazı aromatikler kanserojeniktir.

Çizelge 1.3. (devam)

Kirletici		Açıklama
Oksitleyiciler	K	Metan haricindeki HC'lar ve NO _x 'lerin, güneş ışığı etkisiyle meydana getirdikleri fotokimyasal tepkimeler; yıldırım ve şimşekler.
	E	İspanak ve tütün yapraklarında hasar; doğal ve sentetik kauçunun bozunması; poliestere, naylon, asetat ve pamuk liflerinde mukavemetin azalması; gözlerde ve ciltte tahriş; hayvanlarda tenefüs yollarında bakteriyel enfeksiyonlar
Ozon (O ₃)	K	UV ışınlarının etkisiyle oksijen (O ₂) moleküllerinin parçalanması sonucunda oluşan serbest oksijen radikallerinin özellikle stratosfer tabakasında oksijen molekülüyle birleşmesi sonucunda meydana gelir.
	E	Hacimce derişiminin 1 ppm olduğu durumda akut ozon zehirlenmesi semptomları görülür. Semptomun tip ve çeşitleri, maruz kalınan derişim ve süreye bağlı olarak, gözlerde, burun veya boğazda yanma veya tahriş; halsizlik; alın veya başta ağrı, kaburgaların alt kısmında (substernal) basınç hissi, sıkıntı; daha yüksek derişimlerde ise nefes darlığı, öksürük, boğulma hissi, taşikardi, baş dönmesi, kan basıncında düşme, şiddetli kramp ve vücudun çeşitli yerlerinde ağrılar görülür. 50 ppm ozon içeren havanın 30 dk. süre ile

Çizelge 1.3. (devam)

Kirleticici		Açıklama
Parçacıklar		solunması tehlikeli olabilmektedir. Havadaki 0.01-0.015 ppm ozonun kokusu normal insanlar tarafından hissedilebilmektedir. Ayrıca kuvvetli bir oksitleyici olup, yanıcı maddelerle patlama sonucu tepkime verir. Ürünlerinin çoğu patlayıcıdır. UV ışınlarını absorplamada etkin olduğundan, yeryüzüne daha yakın seviyelerdeki oksijeni korur ve yeryüzüne ulaşacak zararlı ışınları tutar. Absorplanan radyasyon ısı enerjisi, stratosferde sıcak tabakalar meydana getirir ve altındaki troposfer tabakasının üst kısımlarındaki türbülent tabakayı da etkiler.
	K	Kömür yakan kuvvet santralleri ve kazanlar; kok fırınları; petrol rafinerileri; demir-çelik fabrikaları; çimento tesisleri; cam ve cam lifi üreten tesisler; rüzgar aşındırması (erozyon); okyanus ve denizlerden suların sıçraması ve kurumması sonucu tuz ve benzeri maddelerin oluşumu; volkan faaliyetleri; organik maddelerin bozunması; bitki terpenleri.
	E	Metallerin, binaların ve diğer maddelerin korozyonu ve aşınması; bitkilerde birikim sonucu gözenek tıkanması, doku bozulması ve fotosentezin gecikmesi; güneş ışınlarını keserek görüş açısının daralması; akciğerlerde ve bronşlarda tahriş, bronşit, amfizemi; silicosis (çakmak taşı tozundan meydana gelen hastalık) ve asbestos hastalıkları, astım ve akciğer kanseri

Çizelge 1.3. (devam)

Kirletici		Açıklama
Poliklorlanmış bifeniller (PCB)	K	PCB içeren maddelerin açıkta yakılması sırasında PCB'nin buharlaşması
	E	Kuşların ve diğer hayvanların üreme kapasitelerinin azalması
Polisiklik organik maddeler (POM)	K	Kömürle çalışan fırınlar; kömür artıklarının yakılması; dizel kullanan vasıtalar; kok üretimi; orman yangınları ve tarımsal yangınlar, (benzo[a]piren ve benzeri maddeler)
	E	Kanserojen
Vinil klorür monomeri (VCM)	K	Polivinil klorür (PVC) üreten tesisler
	E	Sakat doğumlarda artış ve kanser
(1) K, Kirletici kaynaklarını; E ise bu kirletici maddelerinin etkilerini göstermektedir.		

yakma tekniği ve yakıt kalitesine ve süreçte kullanılan teknolojik yöntemle ilgili olarak sürekli hava kirliliği kaynaklarını oluşturmurlar.

Böylece oluşan bazı zararlı madde emisyonlarının yıllara göre değişimi Çizelge 1.4'de A.B.D. için ve Çizelge 1.5'te Türkiye için örnek olarak verilmiştir. Sadece NO_x emisyonu hakkında bir fikir verebilmek üzere, farklı kaynaklardan oluşan bu maddeye ait değerler, değişik yıllar için Çizelge 1.6'da gösterilmiştir.

Özellikle ısıtma ve yakma işlemlerinde yakıtın bir megajoule (MJ) ısı enerjisi sağlayacak miktarda yakılması sonucu ortaya çıkan, bazı hava kirletici miktarları Çizelge 1.7'de miligram (mg) cinsinden verilmiştir (Varol, 1986; Perkins, 1974; Ünal, 1985; Wark and Warner, 1976).

Bugün, kara, hava, deniz ve demiryolu ulaşım sistemleri içinde özellikle motorlu kara taşıtlarının egzozlarından kaynaklanan hava kirliliğinin (Çizelge 1.8) önemli bir çevre sorunu olduğu, ülkemizde de bilimsel araştırma ve çalışmalar sonucu saptanmış olan bir gerçektir. Motorlu taşıtları diğer kaynaklardan ayıran önemli bir neden egzoz emisyonundaki gazların kirletici nitelikleri yanında, ani ve doğrudan etkili toksik niteliklerinin de bulunmasıdır. Bir insanın minimum günlük ihtiyacı olan 15 m^3 temiz havayı, tek bir taşıtın 10 dakika içinde, solunması sakıncalı hale dönüştürmesi, kentlerdeki yüzbinlerce taşıtın neden olduğu hava kirliliğinin çevre kirliliğine katkısı hakkında yeterli fikir verir (Erkan, 1987).

Motorlu taşıtların değişik yakıtlarla çalıştırılmaları durumunda hava kirletici emisyonlarında önemli ölçüde değişme olduğu anlaşılmıştır. Örneğin benzin yerine LPG (liquified petroleum gas) ve CNG(Compressed Natural Gas) kullanıldığında kirletici emisyonlarında meydana gelen azalma Çizelge 1.8'de açık olarak görülmektedir. Bu nedenle tüm dünyada ve özellikle İtalya, Hollanda, Belçika, Almanya,

İngiltere, Danimarka, Fransa ve Avusturya gibi pek çok Avrupa ülkesinde çok sayıda LPG/CNG dolun istasyonu hizmet görmekte ve Atina'da tüm taksiler LPG ile çalıştırılmaktadır (Vialle, 1987).

Çizelge 1.4. Amerika Birleşik Devletleri'nde çeşitli yıllara ait kirletici emisyonları (Perkins, 1974; Kirk-Othmer, 1978; NATO (15), 1973; WHO., 1977)

Yıl	Kirletici emisyonu (10 ⁶ Ton/yıl)				
	NO _x	SO _x	CO	Parçacık	Hidrokarbon
1940	7.0	22.0	85.0	27.0	19
1950	10.0	24.0	103.0	26.0	26
1960	14.0	23.0	128.0	25.0	32
1968	21.0	31.0	150.0	26.0	35
1970	23.0*	34.0	147.0	25.0	35
1975	21.8	29.7	86.6	16.4	28
* Diğer kaynaklarda bu değer 20.8x10 ⁶ Ton/yıl (NATO(15), 1973) ve 22.8x10 ⁶ Ton/yıl (WHO., 1977) olarak verilmiştir.					

Çizelge 1.5. Türkiye'de yalnız ulaşım ve ısıtmadan kaynaklanan kirleticilerin emisyon değerleri (Çevre'87 Sempozyumu ve Çevre Teknolojisi Fuarı, 1987)

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

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

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

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

Çizelge 1.6. Farklı ülkelerde değişik yıllara ait NO_x emisyon değerleri (NATO(15), 1973; WHO., 1977; Trexler, 1982; Bergama 1985; Kara vd., 1987)

Ülke	Yıl	Kaynak	Emisyon (10 ⁶ Ton/yıl)
Finlandiya	1968	Sabit kaynaklar	0.119
	1980 ⁺	Sabit kaynaklar	0.208
İsveç	1968	Sabit kaynaklar	0.103
	1970	Sabit yakma sistemleri	0.075
		Diğerleri	0.225
		Toplam	0.30
	1980 ⁺	Sabit kaynaklar	0.224
Norveç	1968	Sabit kaynaklar	0.027
	1980 ⁺	Sabit kaynaklar	0.038
Danimarka	1968	Sabit kaynaklar	0.088
	1980 ⁺	Sabit kaynaklar	0.148
İngiltere	1968	Sabit kaynaklar	1.065
	1970	Ulaşım	0.45
		Sabit yakma kaynakları	1.98
		Toplam	2.43
	1980 ⁺	Sabit kaynaklar	1.19
Hollanda	1968	Sabit kaynaklar	0.220
	1972	Ulaşım	0.13
		Sabit yakma kaynakları	0.19
		Toplam	0.32
	1980 ⁺	Sabit kaynaklar	0.374
	1985	Trafik	0.34
		Elektrik üretimi	0.07
		Diğerleri	0.15
		Toplam	0.56

Çizelge 1.6. (Devamı)

Ülke	Yıl	Kaynak	Emisyon (10 ⁶ Ton/yıl)
Almanya	1968	Sabit kaynaklar	1.26*
	1980 ⁺	Sabit kaynaklar	1.94*
Belçika	1968	Sabit kaynaklar	0.177
	1980 ⁺	Sabit kaynaklar	0.232
Fransa	1968	Sabit kaynaklar	0.494
	1980 ⁺	Sabit kaynaklar	0.588
İsviçre	1968	Sabit kaynaklar	0.035
	1980 ⁺	Sabit kaynaklar	0.054
Avusturya	1968	Sabit kaynaklar	0.078
	1980 ⁺	Sabit kaynaklar	0.098
İspanya	1968	Sabit kaynaklar	0.210
	1980 ⁺	Sabit kaynaklar	0.518
İtalya	1968	Sabit kaynaklar	0.418
	1980 ⁺	Sabit kaynaklar	1.124
Yunanistan	1968	Sabit kaynaklar	0.035
	1980 ⁺	Sabit kaynaklar	0.116
Türkiye	1968	Sabit kaynaklar	0.137
	1980 ⁺	Sabit kaynaklar	0.317
A.B.D.	1968	Sabit kaynaklar	9.02
	1980 ⁺	Sabit kaynaklar	16.01
	1990**	Elektrik ütiliteleri ve endüstriyel faaliyetler	9.0
Kanada	1968	Sabit kaynaklar	0.31
	1980 ⁺	Sabit kaynaklar	0.59

Çizelge 1.6. (Devamı)

Ülke	Yıl	Kaynak	Emisyon (10 ⁶ Ton/yıl)
Japonya	1968	Sabit kaynaklar	0.97
	1972	Ulaşım	0.96
		Sabit yakma kaynakları ve yanmanın olmadığı endüstriyel süreçler	1.44
		Toplam	2.40
	1980 ⁺	Sabit kaynaklar	3.36
⁺ 1973 yılında öngörülen değerler [*] Ortalama değer ^{**} Aynı yılda aynı işlemler sonucunda SO ₂ emisyonunun 45x10 ⁶ Ton/yıl olacağı öngörülmüştür.			

Çizelge 1.7. Yakıtların zararlı madde emisyonu (mg/MJ)

Yakıt Cinsi	NO _x	SO ₂	CO	Toz
Akaryakıt (Fuel-oil)	55	140	120	5
Doğal gaz	35	0.2	95	0.2
Kok	70	500	6700	50
Linyit biriketi	12	130	4700	80
Taş kömürü	50	500	5400	150

Çizelge 1.8. Egzoz gazı bileşiminin araç hızına bağlı değişimi
(Varol, 1986)

Araçın hızı(km/st)	Yakıt Sarfiyatı (g/km)	Emisyon faktörü (g/km)				
		CO	HC	NO ₂	SO ₂	Pb
100	62,70	11,22	1,07	3,66	0,031	0,009
43	67,78	18,12	1,79	1,77	0,034	0,010
14	130,6	40,43	3,80	1,58	0,065	0,020
6	213,4	71,24	6,31	1,40	0,107	0,032
1	891,5	287,70	27,02	1,22	0,540	0,135

Çizelge 1.9. Motorlu taşıtlarda benzin yerine LPG/CNG kullanılması durumunda kirletici emisyonlarında mil başına görülen azalma (Vialle, 1987)

Yakıt türü	Kirletici emisyonlar(gr/mil)			Emisyonlarda benzine göre azalma(%)		
	NO _x	CO	HC	NO _x	CO	HC
Benzin	4.8	60.0	4.8	—	—	—
LPG	2.9	14.2	2.1	40	75	55
CNG	1.4	5.1	1.7	70	90	65

1.2. Hava Kalitesi (İmisyon) ve Emisyon Standartları ve Kontrol Yasaları

Yer kabuğundan itibaren 80-85 km kalınlığındaki atmosfer tabakasında, yoğunluğunun düşük olması nedeniyle çok hızlı hareket edebilen havayı oluşturan gaz, toz ve aerosol karışımı içinde sürekli olarak jeofiziksel, biyolojik ve kimyasal olaylar meydana gelir. Bu olaylar sonucunda CO₂, N₂ gibi atmosferin doğal yapısında bulunan bir takım maddeler yeryüzü ile atmosfer tabakası arasında doğal bir çevrim oluştururken, CO₂ ve su buharı miktarları yer ve zamana bağlı olarak değişim gösterebilir. Meteorolojik ve topoğrafik koşullar, böylece oluşan kimyasal maddelerin hava akımı ile bir noktadan diğerine kolayca taşınmasını sağlar. Kirletici özellik taşıyan bazı maddeler bu yolla bazı bölgelerde seyrelebilirken, bir yandan da kütleli hava hareketleri ile başka ülkelere ve hatta kıtalara dahi taşınabilir.

Çeşitli ülkelerde ölüme kadar varabilen toplu felaketlere (episodes), Londra'da sığırlarda görülen toplu ölüm (1875), Belçika'da Meuse Vadisi felaketi (1930), Pennsylvanie-Donora felaketi (1948), Londra smog hastalığı (1952), New York toplu ölüm olayları (1958), Ankara toplu ölüm olayları (1980)(E.Aktaş.1987, sözlü görüşme) ve her yıl Los Angeles ve Kaliforniya'da fotokimyasal

duman nedeniyle karşılaşılan toplu felaketler, bu açıdan unutulamayacak örnekler olarak verilebilir (Perkins, 1974; Kirk-Othmer, 1978).

Bu nedenle ülkeler arasında bir sınır tanımayan ve menzili çok uzun olabilen hava kirliliğine katkıda bulunan maddelerin derişimlerinin çevre sağlığı açısından zararsız sınırlar içinde tutulabilmesi, uluslararası işbirliğini zorunlu kılar. Ülkeler, hava kalitesinin kontrolü ile ilgili bir model geliştirirken, kendi kaynak ve altyapısal sorunları ile birlikte, sorunun uluslararası boyutlarını da gözönünde bulundurmak zorundadırlar (Durmaz, 1987).

Dünya'da ve Türkiye'de hava kalitesinin korunması konusunda yapılan bazı yasal çalışmalar Çizelge 1.10'da toplu halde özetlenmiştir. Ayrıca Çizelge 1.11'de A.B.D.'nde bazı bileşenlere ait ulusal hava kalitesi birincil ve ikincil standartları ve dayandıkları ölçüm yöntemleri örnek olarak gösterilmiştir.

İnsan sağlığının korunması, çevrede kısa ve uzun vadeli olumsuz etkilerin ortaya çıkmaması için atmosferdeki hava kirleticilerin, bir arada bulundukları durumda gösterecekleri zararlı etkileri de gözönüne alınarak açık hava (imisyon), emisyon ve işyeri atmosferine ait, tanımları Çizelge 1.12'de yapılan, bazı sınır değerler tespit edilmiş ve bu değerler Çizelge 1.13'te gösterilmiştir. Çizelge 1.13'te verilen kısa vadeli sınır değer (KVS), kısa sürede yüksek kirletici miktarlarının solunmasıyla ortaya çıkan kısa süreli akut etkiler için sınır değeri göstermektedir. Bu değerler günlük ortalama veya istatistiksel olarak bütün ölçüm sonuçları sayısal değerlerinin büyüklüğüne göre dizildiğinde, ölçüm sonuçlarının % 95'ini aşmaması gereken değerler olup, çöken tozlar için aşılmaması gereken maksimum aylık ortalama değerleri temsil ederler. Daha düşük miktarların daha uzun süre solunmasıyla ortaya çıkan kronik etkiler için verilen uzun vadeli sınır değer (UVS) ise bütün ölçüm sonuçlarının aritmetik ortalaması

Çizelge 1.10. Hava kalitesinin kontroluna yönelik olarak Dünya'da ve Türkiye'de yapılan yasal çalışmalar (Perkins, 1974; Wark and Warner, 1976; Kirk-Othmer, 1978; Resmi Gazete, 1986; Erkan, 1987; MBB Haber Bülteni, 1987)

Yıl	Ülke	Açıklamalar
1300	İngiltere	Kral I. Edward tarafından hava kirliliğini azaltma amacıyla denizlerden elde edilen kömürün (sea coal) kullanımının yasaklanması
1377-1422	İngiltere	1377-1399 yılları arasında III. Richard, 1413-1422 yılları arasında ise V. Henry'nin yönetimi sırasında yeni düzenlemeler getirilerek, kömür kullanımının kısıtlanması
1578	İngiltere	Kraliçe I. Elizabeth'in kömürün yanması sonucunda çıkan dumanla (coal smoke) ilgili olarak Parlementoya şikayette bulunması
1661	İngiltere	John Evelyn (Royal Society'nin bir elemanı)'nin hava kirliliği ile ilgili ilk kitabının yayınlanması
1772	İngiltere	John Evelyn'nin ikinci kitabının Kral II. Charles'ın emriyle basılması
1819	İngiltere	Birinci Seçilmiş Komite (Select Commitee)
1843	İngiltere	İkinci Seçilmiş Komite (Select Commitee)
1845	İngiltere	Lokomotiflerin kendi dumanını (smoke) kullanma zorunluluğunun parlamentodan geçirilmesi

Çizelge 1.10. (devam)

Yıl	Ülke	Açıklamalar
1866	İngiltere	Hava kirliliğinin sağlığa etkileriyle ilgili ilk yayının çıkması
1919	İngiltere	Otomobillerin neden olduğu hava kirliliği (karbon monoksitin etkileri) konusunda ilk yayının çıkması
1955	A.B.D.	Konu ile ilgili ilk ulusal kanunun (1st Federal legislation) hazırlanması
1956	İngiltere	Temiz Hava Kanunu (Clean Air Act)'nın çıkarılması
1963	A.B.D.	Temiz Hava Kanunu'nun çıkarılması
1967	A.B.D.	Temiz Hava Kanunun yürürlüğe girmesi (Kirleticilerin bulunduğu yerlere göre ayrı ayrı sınır değerler tespit edilmiştir)
1968	Avrupa Ülkeleri Parlamento Grubu	"Hava Kirlenmesine Karşı Savaş Prensipleri Bildirisi"nin yayınlanması (Motorlu taşıtların yarattığı hava kirliliğinin, bu konudaki bilimsel ve teknolojik araştırma ve geliştirmenin, izlenerek, kontrol edilmesi gerektiği belirtilmiştir).

Çizelge 1.10. (devam)

Yıl	Ülke	Açıklamalar
1970	A.B.D.	Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency, EPA), nın kurulması ve birincil ve ikincil ulusal hava kalitesi standartlarının (National Ambient Air Quality Standards, NAAQS) belirlenmesi (Bkz. Çizelge 1.11., dipnot)
1970	A.B.D.	Temiz Hava Kanunu'nun değiştirilmesi (1971 yılında A.B.D.'de birincil standartlara ulaşılmıştır).
1982	Türkiye	Başbakanlığın yayınladığı genelgede "zorunlu ve sürekli uy- gulanacak Otomotiv Emisyon standartlarını hazırlama görevi'nin Türk Standartları Enstitüsü (TSE)'ne verilmesi (TSE, çalışma- larını iki yıl içinde tamamlayarak, TS 4236 sayılı "Motorlu Karayolu Taşıtlarının Egzoz Gazındaki Hava Kirleticiler için Emisyon Sınır Değerleri" standardını üretim (ruhsat) ve dene- tim ve yol testi standartları şeklinde) Mayıs 1984 tarihinde yayımlamıştır.
1983	Türkiye	2872 Sayılı Çevre Kanununun yürürlüğe girmesi
1984		Birleşmiş Milletler Genel Kurulu tarafından "Çevre ve Kalkınma Komisyonu" adlı bağımsız bir organın kurulması

Çizelge 1.10. (devam)

Yıl	Ülke	Açıklamalar
1985	Avrupa Ülkeleri Grubu	Grubun 5352 sayılı tavsiye kararı ile A.B.D. sistem ve tekniğine yönelme (Motorlu taşıt kaynaklı kirletici emisyonların gerçeğe en yakın ölçülerde saptanıp değerlendirilebilmeleri için en uygun test, teknik ve metodunun A.B.D. sisteminde bulunduğu dikkat çekilmiştir).
1986	Türkiye	2872 sayılı Çevre Kanunu uyarınca, Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği'nin yayınlanması
1987	Tokyo	Tokyo Duyurusu (Declaration) (1984 yılında kurulan Çevre Kalkınma Komisyonu tarafından)

Çizelge 1.11. Amerika Birleşik Devletleri Ulusal Hava Kalitesi Standartları,
NAAQS (Perkins, 1974; Wark and Warner, 1976; Kirk-Othmer, 1978)

Kirletici	İzin verilen maksimum derişimler*					Ölçüm Yöntemi
	Ortalama Süre	Birincil Standartlar		İkincil Standartlar		
		µg/m³	ppm	µg/m³	ppm	
Kükürt oksitleri	Yıllık aritmetik ortalama	80	0.03	60	0.02	West-Gaeke pararosanilin
	Maksimum 24 saat	365	0.14	260	0.10	
	Maksimum 3 saat	-	-	1300	0.5	
Parça-cıklar	Yıllık geometrik ortalama	75	-	60	-	24 saatlik toplanan örnek üzerinde Gravimetrik yüksek hacimli örnekleme
	Maksimum 24 saat	260	-	150	-	
Karbon monoksit	Maksimum 8 saat	10000	9	10000	9	Dağıtıcısız infrared(NDIR) spektroskopik analiz cihazı
	Maksimum 1 saat	40000	35	40000	35	
Fotokimyasal oksitleyiciler (Ozon cinsinden)	Maksimum 1 saat	160	0.008	160	0.008	Gaz fazı kimyasal analiz (Chemiluminescent) cihazı

Çizelge 1.11. (devam)

Kirleticici	İzin verilen maksimum derişimler*				Ölçüm Yöntemi	
	Ortalama Süre	Birincil Standartlar		İkincil Standartlar		
		µg/m³	ppm	µg/m³		ppm
Hidrokarbonlar (CH ₄ cinsinden)	Maksimum 3 saat (6-9:0 öğleden önce)	160	0.24	160	0.24	Gaz kromatografisinde alev iyonlaşma dedektörü (FID)
Azot oksitleri (NO ₂ cinsinden)	Yıllık aritmetik ortalama	100	0.05	100	0.05	Kimyasal Işıma (Chemiluminesence) analiz cihazı ve NaOH ile kolorimetrik yöntem

* Birincil standartlar, insan duyarlılıklarındaki farklılıklar gözönüne alınarak, doğrudan insan sağlığını korumaya yönelik standartlardır. Daha kısıtlayıcı olan ikincil standartlar ise toplumun konforu (welfare) açısından daha temiz bir atmosfer yaratmaya ve böylece görüşü (visibility) netleştirme veya hassas süs bitkilerini koruma gibi amaçlara yöneliktir.

Çizelge 1.12. Hava kirliliğini oluşturan bileşenlerin derişimlerinin üst sınır değerlerinin ölçüm yerine bağlı tanımları (Oruç, 1983; Sağır, 1983; Erturan, 1983; Aydın, 1983)

	Açıklama
MEK (Maksimum emisyon derişimi)	Sabit veya hareketli kirletici kaynakların atmosfere açılan baca ve egzoz çıkışlarındaki koşullarda müsaade edilebilen maksimum emisyon derişimidir.
MAK* (Maksimum işyeri atmosferi derişimi)	Mesken veya işyerlerindeki çalışma havasında ve nefes alma yüksekliğinde, genellikle sekiz saat süre ile ölçüldüğünde, gaz, sıvı veya toz şeklindeki kirleticilerin sağlığa zarar vermeyecek miktarlarda bulunmasına müsaade edilebilen ve aşılmaması gereken en yüksek derişimidir.
MİK (Maksimum imisyon derişimi)	Atmosferin yeryüzüne yakın tabakalarındaki çeşitli kirletici bileşenlerin belirli süreler içinde, insan, hayvan veya bitkilere zarar vermediğinin bugünkü bilgilere göre tespit edildiği en yüksek derişim değeridir.
* Mesken ve işyeri çalışma havasındaki kirleticilerin durumu, miktar ve derişimleri Çalışma Bakanlığı tarafından İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Tüzüğü kapsamı dahilinde incelenir (Ekşioğlu, 1979).	

Çizelge 1.13. Hava kalitesi sınır değerleri (Varol, 1986)

Kirletici	Birim	Hava kalitesi sınır değerleri (Resmi Gazete, 1986)		MIK Değerleri			MAK değerleri
		UVS	KVS	1/2 saat	24 saat	1 sene	
Kükürt oksitleri (SO_2 ve SO_3 dahil)							
a) Genel	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	150	400(900)*	1000	300	100	5000
b) Endüstri bölgeleri	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	250	400(900)	-	-	-	-
Karbon monoksit (CO)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	10000	30000	50000	10000	10000	33000
Azot dioksit (NO_2)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	100	300	200	100	-	9000
Azot monoksit (NO)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	200	600	1000	500	-	-
Klor (Cl_2)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	100	300	-	-	-	-
Klorlu hidrojen (HCl) ve gaz haldeki anorganik klorürler (Cl^-)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	100	300	-	-	-	-
Florlu hidrojen (HF) ve gaz haldeki anorganik florürler (F^-)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	-	10 (30)	-	-	-	-
Ozon (O_3) fotokimyasal oksitleyiciler	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	-	(240)	150	50	50	200

Çizelge 1.13.(devam)

Kirletici	Birim	Hava kalitesi sınır değerleri (Resmi Gazete, 1986)		MIK Değerleri			MAK Değerleri
		UVS	KVS	1/2 saat	24 saat	1 sene	
Hidrokarbonlar	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	-	140(280)	-	-	-	-
Hidrojen sülfür (H_2S)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	-	40(100)	-	-	-	-
Havada asılı partikül maddeler (PM) 10 mikron ve daha küçük partiküller							
a) Genel	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	150	300	-	-	-	-
b) Endüstri bölgeleri	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	200	400				
PM içinde kurşun (Pb) ve bileşikleri	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2	-	-	-	-	-
PM içinde kadmiyum (cd) ve bileşikleri	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.04	-	-	-	-	-
Çöken tozlar (10 mikron-dan büyük partiküller dahil							
a) Genel	$\text{mg}/\text{m}^2 \text{ gün}$	350	650	-	-	-	-
b) Endüstri bölgeleri	$\text{mg}/\text{m}^2 \text{ gün}$	450	800	-	-	-	-

Çizelge 1.13. (devam)

Kirletici	Birim	Hava kalitesi sınır değerleri (Resmi Gazete, 1986)		MIK Değerleri			MAK değerleri
		UVS	KVS	1/2 saat	24 saat	1 sene	
Çöken tozlarda kurşun ve bileşikleri	mg/m ² gün	500	-	-	-	-	-
Çöken tozlarda kadmiyum ve bileşikleri	mg/m ² gün	7,5	-	-	-	-	-
Çöken tozlarda talyum (Tl) ve bileşikleri	mg/m ² gün	10	-	-	-	-	-
* Parantez içinde verilen değerler referans maksimum saatlik sınır değerleridir.							

alınarak belirlenen uzun vadeli değerlerin aşılması gereken üst sınırını gösterirler. UVS ve KVS değerleri genellikle bir yıllık periyotları kapsar (Resmi Gazete, 1986; Uslu, 1986).

Hava kirlenmesini temsil eden değerler, ölçümlerle elde edilen "Hava Kalitesi Değerleri" ve hesapla elde edilen "Hava Kirlenmesine Katkı Değerleri" ve bu değerlerle teşkil edilen "Toplam Kirlenme Değerleri" dir. "Hava Kirlenmesine Katkı Değerleri" (HKD), her bir tepe noktası ve bütün yayılma durumları için hesaplanan yıllık değerlerdir. "Ortalama Hava Kirlenmesine Katkı Değerleri" (HKD1), bir inceleme alanındaki bütün tepe noktaları için hesaplanan "Hava Kirlenmesine Katkı Değerleri"nin (HKD), % 95'inin altında, % 5'inin üstünde kaldığı değerlerdir. "Toplam Kirlenme Değeri" inceleme bölgesindeki inceleme alanları için bulunan "Hava Kalitesi Değerleri" ile "Hava Kirlenmesine Katkı Değerleri"nden oluşturulur. "Toplam Kirlenme Değerleri"nin sayısal büyüklükleri, "Hava Kalitesi Değerleri" belirlenen yer sayısı ile birlikte verilir. TKD1 değeri, UVD ve HKD1 değerlerinin toplanmasıyla, TKD2 ise, KVD ve HKD2 değerleri ve Resmi Gazetede verilen istatistik hava kirlenmesi seviyelerini bir arada gösteren nomogram kullanılarak bulunur. Baca emisyonları, Resmi Gazete, Ek-2, Sayfa 43'teki tablo değerlerini aşmıyorsa, bu değerlerin tespit edilmesine gerek yoktur. Ölçümlerin yetkililerce onaylanmış ölçme planına göre yapılması için, inceleme bölgesindeki inceleme alanları, ölçme konuları, ölçme yüksekliği, ölçümlerin süresi, ölçme yeri, ölçme metodu, ölçme sıklığı ve her bir ölçüm için gerekli sürenin belirtilmesi gerekir. Tespit edilen inceleme alanlarında ölçüme gerek duyulmaması ancak ölçülerek veya hesap yoluyla bulunan hava kalitesi aritmetik ortalama değeri (UVD)'nin UVS değerinin % 60'ı altında olması durumunda mümkündür (Resmi Gazete, 1986).

Resmi Gazete'de yayınlanarak yürürlüğe giren Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği, sekiz bölümden oluşmakta, ayrıca teknik detay ve açıklamaları içeren onbir eki ve emisyon iznine tabi tesislerin izin alma başvurusunda sunmaları gereken dökümanların neleri ihtiva etmesi gerektiğini kapsayan bir yönergesi ile bir bütün teşkil etmektedir. Yönetmeliğe eklenen geçici madde ile mevcut izne tabi tesisler için geçiş süresi tanınmıştır. Yönetmeliğin sekizinci eki, hangi tesislerin izne tabi olduğunu göstermekte, bu tesisleri kapasite ve özellik itibarıyla kirletici niteliğinden dolayı A ve B grubuna tasnif etmektedir. İlgili yönetmelikte esas alınan, öncelikle insan ve çevresinin korunmasıdır. Küçük tesislerden kaynaklanan hava kirliliğinin önlenmesinde ısı yalıtım yönetmeliğinin tam olarak uygulanması başta olmak üzere enerji tasarrufu tedbirlerinin uygulanması etkin olduğu gibi doğacak zararların azaltılmasında bölgedeki yeşil alan projelerinin geliştirilmiş olması da etkindir. Ayrıca küçük kaynaklardan ileri gelen hava kirliliğini önlemek üzere yönetmeliğin 31. maddesine göre, kazan ve soba gibi emisyon yayan yakıcıların imalatı ve pazarlanabilmesi için bu yakıcıların tiplerinin ısı verim ve emisyon testlerinden geçirilmesinden sonra verilecek tip ve emisyon belgesine sahip olması mecburiyeti bulunmaktadır.

Sınai yatırımlarda alınması gereken çevre koruma tedbirlerinin, hangi teknik esaslara ve standartlara göre yapılacağı bu teknik esaslara uygun denetimlerin nasıl olması gerektiğine cevap veren bu yönetmelik sadece temiz hava solumamız açısından değil, aynı zamanda Avrupa Topluluğu'na üyelik başvurusunu yapmış Türkiye'nin bu hedefi açısından da önemlidir. Hava kirliliğine yol açan bu tesisleri işletenlerin yükümlülüklerinin de açıklandığı bu yönetmeliğin hazırlanmasında çeşitli ülkelere ve milletlerarası organizasyonlara ait yönetmelikler, standartlar etüd edilmiş, konunun ülkeden ülkeye büyük farklılıklar taşıdığı görülmüştür. Bu farklılıklarda , sanayileşme seviyesi,

ülkenin sosyal şartları, mahalli teşkilatların yapısı, çevre koşulları ve kirlilik problemlerinin yaygınlığı büyük rol oynamaktadır. Bazı ülkeler yüksek randımanlı kontrol teknolojilerinin geliştirilmesini zorlayan sınırlar getirirken bazı kontrol sağlayıcı tedbirleri de belirle-
mekte, bazılarında ise yalnızca kabul edilebilir sınırlara ulaşmakla yetinilmektedir. Yürürlükteki yönetmelikte Türkiye'nin enerji ve hammadde kaynaklarının durumu, sanayi-
nin yapısı gözönüne alınarak, kabul edilebilir ve teknolo-
jik seviyeye göre Türkiye şartlarında uygulanabilir sınırlar getirirken, verimli işletmeciliği ve iyi teknoloji se-
çimini teşvik eden hususlar da gözönünde bulundurulmuştur (Yılmaz, 1987).

1.3. Amaç

Hava kirliliğinin, toplam çevre kirliliğine katkısı, bu katkıya neden olan bileşenlerin canlı ve cansız varlıklara etkisi ve ayrıca Dünya'da ve Türkiye'de konu ile ilgili yasal düzenlemeler hakkında özet bilgi, daha önceki bölümlerde verilmiştir.

Bu çalışmanın asıl amacı, hava kalitesini olumsuz yönde etkileyen bileşenlerin giderilmesinde karşılaşılan teknik problemlerin ortaya çıkarılması ve muhtemel çözüm yollarının araştırılmasıdır. Hava kirliliğinin, tüm bileşenleri birlikte düşünerek önlenmesi veya giderilmesini sağlayacak tedbirlerin alınması, asıl beklenen işlem olmakla birlikte, günümüze değin yapılan çalışmaların yetersizliği ve konunun karmaşıklığı, şimdilik böyle bir sonuca ulaşılmasına imkan tanımamaktadır.

Bu nedenle, bu çalışmada, hava kirliliğini oluşturan çok sayıda bileşenden yalnızca azot oksitleri örnek olarak seçilip, bu gazların tipik fiziksel ve kimyasal özellikleri, insan ve çevre sağlığına etkileri, oluşma şekilleri ve oluşabildikleri kaynaklar ve kontrol ve giderilmeleri ile ilgili mevcut bilgiler kısaca açıklandıktan sonra, sulu or-

tamlarda giderilmelerine ilişkin kuramsal temeller ve bazı deneysel yöntem, bulgu ve sonuçlar karşılaştırılacak, endüstriyel ölçümlerde karşılaşılan bazı problem ve bulgular, bu bilgilerin ışığı altında kalitatif olarak değerlendirilecektir.

2. AZOT OKSİTLERİ İLE İLGİLİ GENEL BİLGİ

2.1. Azot Oksitlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Azotun gaz halindeki kararlı oksitleri arasında diazot monoksit (azot oksidül, N_2O), azot monoksit (NO), azot dioksit (NO_2), diazot trioksit (N_2O_3) ve diazot pentaoksit (N_2O_5) sayılabilir. Azot trioksit (NO_3) ise azotun kararsız bir oksitidir. Bu oksitlerden N_2O , NO ve NO_2 atmosferde önemli miktarlarda bulunur. Ancak hava kirletici olarak sayılabilen azot oksitleri NO ve NO_2 'dir. Bu iki gazın karışımı " NO_x "sembolü ile gösterilir. Güldürücü gaz olarak bilinen renksiz, kokusuz ve anestezik özellikli N_2O ise atmosferde 0.5 ppm değerinden düşük derişimlerde bulunur ve bu nedenle biyolojik etkisi önemsizdir (Moore and Moore, 1976; Wark and Warner, 1976; Perkins, 1974; NATO (15), 1973; NATO (20), 1973; Lemonick, 1987; Braker and Mossman, 1980; Braker, et al., 1979; Bell and Lott, 1966; Erdik ve Sarıkaya, 1985; Gerrard, 1980; Willard, et al., 1967; Perry and Chilton, 1973; WHO, 1977; Alpar vd., 1976). Bu gazlarla ilgili bazı kimyasal ve fiziksel özellikler Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2'de toplu halde gösterilmiştir.

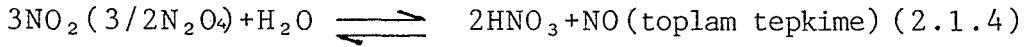
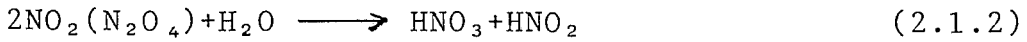
2.1.1. Azot monoksit (NO) gazının özellikleri

Renksiz ve kokusuz bir gaz olan NO, doğal atmosferde 0.5 ppm değerinin oldukça altında kalan derişimlerde bulunduğundan (Çizelge 1.1) insan sağlığı üzerindeki doğrudan biyolojik zehir etkisi önemsizdir. Oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında yanıcı ve zehirli olmayan bu gaz, NO_2 oluşumuna yol açan tepkimeleri (Çizelge 2.1, D.1) başlatır ve fotokimyasal çevrimde de önemli rol oynar (Bkz. Bölüm 2.3). Fotokimyasal duman (photochemical smog) teşekkülüne yol açtığı bilinen bu madde, gaz halinde renksiz olup,



şeklinde gösterilen rezonans formül yapısına (Erdik ve Sarıkaya, 1985) rağmen elektron çiftleşmesi yoluyla dimerleşme eğilimi göstermediği halde, sıvı veya katı durumda tetramerleşerek mavi bir renk (N_2O_3 nedeniyle) alır. Oda sıcaklığında ve normal atmosfer sıcaklığı ve basıncında termodinamik açıdan kararsız olan bu gaz oksijenin bulunduğu ortamda hızla NO_2 'e yükseltgenir ve N_2O_4 dimerine dönüşür (Çizelge 2.1, D.1 ve D.2); oksijensiz ortamda sıvılaştırılmış veya sıkıştırılmış halde ise N_2O_3 ve N_2O 'e bozunur (Çizelge 2.1, D.3).

Ostwald yöntemiyle (Carberry, 1976, Sherwood, et al., 1975, Demir, 1983)



şeklindeki tepkimeler (Çizelge 2.1, D.21, D.22, D.23) gereği nitrik asit üretiminde önemli bir hammadde olan bu gaz, 1000°C sıcaklıkta amonyağın katalitik (platin) oksidasyonu (Çizelge 2.1, D.4) ve ayrıca sodyum nitritten üretilbildiği gibi (Earnshaw, et al., 1963; Erdik ve Sarıkaya, 1985; Carberry, 1976; Sherwood, et al., 1975; Unal, 1985), nitrit ve nitrat içeren sulu seyreltik asitlerin veya asidik ortamdaki tuzlarının metallerle, çeşitli metal tuzlarıyla ve halojenli asitlerle tepkimesi sonucunda da açığa çıkar (Çizelge 2.1, D.5-D.8).

Yüksek sıcaklıklarda bir oksitleme aracı olan bu gaz, fosfor ve benzeri maddelerin yakılmasında kullanıldığı gibi çeşitli oksitleyici maddelerle (KMnO_4 , H_2O_2 ve O_3 gibi) tepkimeye girerek (Çizelge 2.1, D.9-D.13) azotun yüksek oksitlerine; oksijen ile NO_2 'e (Çizelge 2.1, D.1 veya D.14); flor, klor, brom gibi halojenlerle nitrozil halojenlere (Çizelge 2.1, D.15) dönüşebilir (Erdik ve Sarıkaya,

Çizelge 2.1. Azot Oksitlerinin Kimyasal Özellikleri

	Denklem No.
$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$	D.1
$2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	D.2
$4\text{NO} \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\text{O}$	D.3
$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow[\text{Katalizör}]{1000^\circ\text{C}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	D.4
$3\text{Cu}(\text{k}) + 8\text{HNO}_3(\text{sulu}) \longrightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{sulu}) + 2\text{NO}(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}$	D.5
$2\text{KNO}_2 + 6\text{Hg} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}$	D.6
$2\text{KNO}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{FeSO}_4 \longrightarrow 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}$	D.7
$2\text{HI} + 2\text{HNO}_2 \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	D.8
$\text{NO} + \text{KMnO}_4 \longrightarrow \text{KNO}_3 + \text{MnO}_2$	D.9
$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	D.10
$\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2^* + \text{O}_2$	D.11
$\text{NO}_2^* \longrightarrow \text{NO}_2 + h\nu$	D.12
$\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 + h\nu$ Toplam tepkime	D.13
$\text{NO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g})$	D.14
$2\text{NO} + \text{X}_2 \longrightarrow 2\text{NOX} \quad (\text{X}; \text{Cl}, \text{Br})$	D.15
$2\text{NO} + 2\text{CO} \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$	D.16
$2\text{NO} + \text{CO} \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$	D.17
$\text{CaS} + 4\text{NO} \longrightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{N}_2$	D.18
$\text{CH}_4 + 4\text{NO} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$	D.19
$4\text{NH}_3 + 6\text{NO} \xrightarrow{\text{katalizör}} 6\text{H}_2\text{O} + 5\text{N}_2$	D.20
$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$	D.21
$3\text{HNO}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	D.22
$3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}(\% 70\text{'lik derişik nitrik asitin elde edildiğı tepkime})$	D.23

Çizelge 2.1. (devam)

	Denklemler No
$\text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_2(\text{sulu})$	D.24
$\text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{sulu}) \longrightarrow 2\text{NO}_2^-(\text{sulu}) + \text{H}_2\text{O}$	D.25
$3\text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow 2\text{HNO}_3(\text{s}) + 4\text{NO}(\text{g})$	D.26
$\text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow 2\text{HNO}_2(\text{s})$	D.27
$\text{N}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{N} \quad \text{Zeldovich mekanizması}$	D.28
$\text{N} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}$	
$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} \quad \text{Toplam tepkime}$	D.29
$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{k}) \xrightarrow{151} 2\text{PbO}(\text{k}) + 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2$	D.30
$\text{Cu}(\text{k}) + 4\text{HNO}_3(\text{sulu}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{sulu}) + 2\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	D.31
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{I}^- + 2\text{HNO}_3 \xrightarrow[80^\circ\text{C}]{151} \text{C}_6\text{H}_5\text{I} + 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	D.32
$2\text{Cu} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{NO}(\text{g})$	D.33
$\text{C} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 1/2 \text{N}_2$	D.34
$7\text{H}_2 + 2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	D.35
$\text{X}_2 + 2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{XNO}_2 \quad (\text{X:Cl, Br})$	D.36
$\text{CO} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$	D.37
$\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}$	D.38
$\text{O}_3 + 2\text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$	D.39
$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	D.40
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{HNO}_3$	D.41
$\text{ClNO}_2 + 2\text{NO}_2 \longrightarrow \text{ClNO} + \text{N}_2\text{O}_5 \quad (\text{Bkz.D.36})$	D.42
$2\text{RH} + 4\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{RNO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3$	D.43
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 + 2\text{NO}_2 \longrightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 \cdot 2\text{NO}_2$	D.44
$\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \quad (600^\circ\text{C}'\text{in üzerinde})$	D.45

Çizelge 2.1. (devam)

	Denklemler
$\text{CH}_4 + 4\text{NO}_2 \longrightarrow 4\text{NO} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	D.46
$8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{katalizör}} 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	D.47
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{s})$	D.48
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{NO}^+$	D.49
$\text{M} + \text{N}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{MNO}_3 + \text{NO} (\text{M: Na, Ag, Cu})$	D.50
$\text{KN}_3 + \text{N}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{KNO}_3 + \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$	D.51
$\text{NaClO}_3 + \text{N}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{ClO}_2$	D.52
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \xrightarrow[200^\circ\text{C}]{1\text{S1}} \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	D.53
$2\text{N}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	D.54
$\text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_3(\text{s})$	D.55
$4\text{HNO}_3(\text{g}) + \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{k}) (\text{veya } 2\text{P}_2\text{O}_5) \longrightarrow 4\text{HPO}_3(\text{k}) + 2\text{N}_2\text{O}_5$	D.56
$2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 2\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$	D.57
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3$	D.58

1985; Ünal, 1985; Douglas, 1974; Kara, 1984; Braker and Mossman, 1980). Ayrıca, yüksek oksidasyon seviyelerinde olmayan bileşikler oksitleyebilir (Çizelge 2.1, D.16 ve D.17) (Muraki and Fujitani, 1986) ve metal sülfürlerle indirgenebilir (Çizelge 2.1, D.18) (Candless, et al., 1980). Bazı metal iyonları ile kompleks vererek metal nitrozilleri (M(II)(L)NO , M: Fe ; L: Cit, IDA) oluşturur (Griffiths and Chang, 1986) ve metal karbonillere (Fe(CO)_5 , $\text{Co}_2(\text{CO})_8$) katılarak, metal nitrozil karbonil ($\text{Fe(CO)}_2(\text{NO})_2$, $\text{Co(CO)}_3(\text{NO})$), bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılır (Bell and Lott, 1966). Metan ile ve katalizör eşliğinde amonyak ile verdiği tepkimeler (Çizelge 2.1, D.19 ve D.20) sonucunda ise azota indirgenir (Douglas, 1974).

Çizelge 2.2. Azot oksitlerinin fiziksel özellikleri*(WHO, 1977; Bell and Lott, 1966; Perry and Chilton, 1973; Braker and Mossman, 1980)

Azot oksit adı	Atmosferik erime nok. (°C)	Atmosferik kaynama nok. (°C)	T _c (°C)	P _c (atm)	Henry Sabiti	ρ _L (kg/l)	ρ _G ⁺ (kg/m ³)	Renk		
								Katı	Sıvı	Gaz
NO	-161 -163.6	-151.62 -151.8	-92.75	64.6	2.64x10 ⁴ atm mol kesri 73.4 ml/l	1.269 (-152°C)	1.2278 (25°C)	Mavi	Mavi	Renksiz
NO ₂ (N ₂ O ₄)	-9.3 -11.053	21.2 21.3 21.9	158.34	100	0.719 atm mol kes.	1.4442 (25°C)	3.394 (21°C)	Renksiz	Kahve rengi	Sarı, turuncu, kırmızı kah.renk
N ₂ O	-90.8 -102.3	-90.7 -88.33	36.434	71.596	1.297cm ³ /cm ³	0.913 (0°C)	1.8122 (25°C)	Renksiz	Renksiz	Renksiz
N ₂ O ₃	-102	-3.5	-	-	-	1.447 (-30°C)	3.1102 (25°C)	Mavi	Mavi	Renksiz
N ₂ O ₅	30	47	-	-	-	-	4.0776 (50°C)	Renksiz	-	-
*Azot trioksit (NO₃)'in fiziksel özellikleri bulunamamıştır ⁺N₂O₃ ve N₂O₅ için hesaplama ile bulunan değerler										

Saf iken korozyon etkisi olmadığı halde nem ve oksijen içeren ortamlarda nitrik ve nitroz asit oluşturduğu (Çizelge 2.1, D.14 ve D.21-D.27) için korozyona yol açar.

Demir sülfat çözeltisinde absorplanarak çözeltiyi kah-verengi yapmasıyla ve oksijenli ortamda suda çözünebilen kırmızımsı-kahverengi buharlar (NO_2) çıkarmasıyla tanınabilen bu gaz (Alpar vd., 1976), yakma süreçlerinin yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında yalnız moleküler hava azotu ve oksijeninin, Zeldovich serbest radikal mekanizmasına göre birleşmesiyle oluşabilir (Çizelge 2.1, D.28, D.29). Bu denge tepkimesi, gazın derişimi, alev sıcaklığı, basıncı ve belirli sıcaklık, basınç ve derişim aralığında gazların davranışlarına ve reaktörde (yanma kamarası) gazların kalış süresine bağlı olarak değişir. Ayrıca hava/yakıt oranı da önemli bir parametredir. Çizelge 2.3'ten de anlaşılacağı üzere net tepkimenin denge sabiti 727 °C sıcaklığın altındaki koşullarda, 10^{-4} değerinden daha küçük olduğu için, bu sıcaklıklarda NO oluşumu ihmal edilebilir. Ancak, NO oluşumu 1227 °C 'ın üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşen yanma süreçlerinde özel önem taşır.

Çizelge 2.3. Azot monoksitin elementlerinden oluşumu yönündeki tepkime için (Çizelge 2.1, D.29) denge sabitinin sıcaklıkla değişimi (Wark and Warner, 1976)

Sıcaklık (°C)	227	727	927	1227	1727	2227
Denge sabiti $K_p = \frac{(P_{\text{NO}})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{O}_2})}$	10^{-15}	8.7×10^{-5}	5.3×10^{-4}	3.3×10^{-3}	2.0×10^{-2}	5.9×10^{-2}

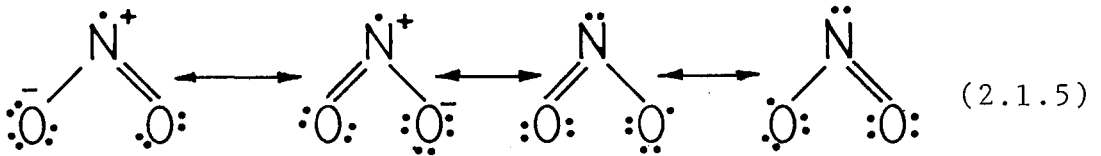
Bu koşullarda, sabit ve hareketli kaynaklarda oluşan azot oksitleri, % 90 oranında NO içermekle birlikte, tepkimenin verimi 3200 °C sıcaklıkta bile % 4.4'ü geçmez (Bell and Lott, 1966). Sabit sıcaklıklarda azot monoksitin belirli bir derişime ulaşabilmesi, zamana bağlıdır (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4. Değişik sıcaklıklarda % 75 N₂ ve % 3 O₂ içeren gaz karışımında NO derişiminin 500 ppm değerine erişmesi için geçen süre ve NO denge derişimleri (Kirk-Othmer, 1978; Perkins, 1974)

Sıcaklık(°C)	Süre (s)	NO denge derişimi(ppmv)
1315	1370	550
1538	16,200	1380
1760	1,100	2600
1982	0,117	4150

2.1.2. Azot dioksit (NO₂) gazının özellikleri

Atmosferik koşullarda azot monoksitin hava oksijeni ile birleşerek oluşturduğu (Çizelge 2.1, D.1 veya D.14), yanıcı olmayan, korozif, zehirli ve keskin kokusuyla hemen tanınan azot dioksit gazı, görünür bölgedeki ışığı, özellikle kısa dalga boyu bölgesinde (3000-4000Å), daha şiddetli olarak absorpladığı için havadaki derişimine bağlı olarak sarı-turuncu, kırmızı-kahverengi bir görünümündedir. Rengi nedeniyle 1 ppm derişimde dahi gözle görülebilen bu gaz,



şeklindeki radikal formül yapısından dolayı paramağnetik bir özellik taşır (Erdik ve Sarıkaya, 1985; Bell and Lott, 1966; Willard, et al., 1967). Soğutma ve basınçlandırma işlemi sırasında önce kahverengi bir sıvı şeklinde yoğunlaşır, renksiz katı hale geçerken, bu paramağnetizma özelliğini yitirerek dimeriyle dengede bulunduğu hal (Çizelge 2.1, D.2) ile açıklanabilen diamağnetik bir özellik kazanır (Kara, 1984; Wark and Warner, 1976; Willard, et al., 1967).

Bu karışım, sıvı fazda iken % 1'den daha az oranda NO_2 içerdiği halde, katı faz tümüyle N_2O_4 'ten oluşur. Buharı ise 100°C sıcaklıkta yaklaşık % 90 NO_2 içerir. Sıcaklık, 140°C değerinin üzerine çıkarıldığında, NO_2 'e dönüşüm tamamlanır. Bu sıcaklığın altında gaz ve sıvı özellikleri, NO_2 ve N_2O_4 arasındaki dengeye bağlıdır (Braker and Mossman, 1980).

Azot dioksit gazı laboratuvar koşullarında kurşun nitratın ısıtılmasıyla (Çizelge 2.1, D.30) üretilebileceği gibi, nitrit ve nitrat içeren derişik sulu asitlerin metallerle indirgenmesi (Çizelge 2.1, D.31) sonucunda da elde edilebilir (Bell and Lott, 1966; Erdik ve Sarıkaya, 1985). Ayrıca uranyumun rafinasyon işlemi sırasında, çözünürleştirme basamağında, sarı kek (U_3O_8) uranyumu, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ şeklinde çözünürleştirmek için % 40'lık sıcak HNO_3 ile tepkimeye sokulduğunda da NO ve NO_2 açığa çıktığı bilinmektedir (Shreve and Brink, 1983).

Azot dioksit gazı, ^{125}I ile işaretli iyodobenzen sentezi sırasında (Çizelge 2.1, D.32) açığa çıkarken, nitrik asitte az miktarda bulunan HNO_2 nedeniyle nitro benzen oluşumu da mümkündür (Ünak ve Ünak, 1984).

Azot dioksit buharları, metalleri (Çizelge 2.1, D.33) ve diğer bazı katı (Çizelge 2.1, D.34) ve gaz (Çizelge 2.1, D.35, D.36) elementleri ve yüksek oksidasyon seviyelerinde olmayan (Çizelge 2.1, D.37, D.38) bileşikler oksitleyebileceği gibi kendisi de O_3 , NO_3 ve H_2O_2 gibi kuvvetli oksitleyicilerle tepkime vererek azotun yüksek oksitlerini oluşturabilir (Çizelge 2.1, D.39-D.42). Azot dioksit buharları, ayrıca alifatik hidrokarbonları nitrolar (Çizelge 2.1, D.43) ve doymamış bileşiklerle kompleks oluşturur (Çizelge 2.1, D.44).

Özellikle 600°C 'ın üzerindeki sıcaklıklarda Çizelge 2.5'te belirtilen denge parametrelerine bağlı olarak, ısı bozunmaya uğrar (Çizelge 2.1, D.45). Azot monoksitin atmosferik koşullarda hava oksijeniyle birleşerek, NO_2 oluş-

turması yönünde yazılan tepkime (Çizelge 2.1, D.10) için denge sabitinin değeri sıcaklık artışıyla azaldığından, NO_2 oluşumu düşük sıcaklıklarda önem taşır. Yüksek sıcak-

Çizelge 2.5. Azot dioksit oluşumu (Çizelge 2.1, D.14) için denge sabitinin sıcaklıkta değişimi (Wark and Warner, 1976)

Sıcaklık (°C)	27	227	727	1227	1727
Denge sabiti $K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{NO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$	10^6	1.2×10^2	1.1×10^{-1}	1.1×10^{-2}	3.5×10^{-3}

lıklarda ise denge tekrar NO oluşumu yönüne kayar. Düşük sıcaklıklarda yapılan denge hesaplamaları, NO_2 derişiminin NO'den daha yüksek olduğunu gösterir.

Su ile tepkimesi sonucu, nitrik ve kararsız nitröz aside dönüşen bu gaz (Çizelge 2.1, D.21 ve D.23), demir sülfat ve su tarafından absorbe edilmesiyle sudaki çözeltisinin difenil aminin sülfürik asitteki çözeltisini maviye ve m.fenilen diamin çözeltisini sarıya boyamasıyla tanınır (Alpar vd., 1976). Ayrıca eşdeğer miktarda NO ve NO_2 'den oluşan gaz karışımının suyla etkileşimi sonucunda da nitröz asit meydana gelir (Çizelge 2.1, D.24). Metan ile ve katalizör eşliğinde amonyakla verdiği tepkimeler (Çizelge 2.1, D.46 ve D.47) sonucunda ise azota indirgenir (Douglas, 1974).

Azot dioksitin dimeri olan diazot tetraoksit (N_2O_4) (Çizelge 2.1, D.2) iyonlaşmayan ve içinde basit olmayan tuzların çözündüğü bir çözücüdür. Çözücü kapasitesi dietil eterle karşılaştırılabilir. Bu madde birçok organik bileşiği çözmek için organik tepkimelerin sürdürülmesini sağlayan bir ortam olarak sık kullanılır. Sıvı N_2O_4 (Çizelge 2.1, D.48), saf halde iyi bir iletken olmadığı halde dielektrik sabiti yüksek olan ikinci bir çözücü ilâvesiyle iyonlaşabilir (Çizelge 2.1, D.49). Kristal suyu içeren tuzlarının özelliklerinden farklı özelliklere sahip metal nitratla-

rın hazırlanmasında dielektrik sabiti yüksek olan çözücülerle seyreltilen N_2O_4 'ten yararlanılır. Saf N_2O_4 , bu işlemde etkili olmadığı halde organik çözücülerle karıştırıldığında etkili hale gelmekte, hatta 1:1 oranında etil asetatla karışımı metalik bakırı çözebilmekte ve böylece $Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$ oluşmaktadır. Bu tuz, 85 °C sıcaklıkta N_2O_4 'ini vererek ortamdaki nem veya suyla birlikte sulu bakır nitrat haline dönüşür (Bell and Lott, 1966).

Oksitleyici özellik gösteren sıvı haldeki N_2O_4 , alkali, soy ve diğer metallerle, nitrürlerle ve kloratlarla tepkimesi (Çizelge 2.1, D.50-D.52) sonucunda metal nitratları oluşturur (Kara, 1984; Unal, 1985).

Diazot tetraoksit, kuru halde iken (% 0.1 veya daha düşük nem) ortam sıcaklığı ve basıncında adi çelikte korozyon etkisi yapmaz. Bu şartlarda kullanım ve depolama amacıyla, karbon çeliği, paslanmaz çelik, alüminyum, nikel ve Inconel gibi iyi kalite metaller, seramik*pyrex malzeme, nemli ve kuru N_2O_4 ile çalışmak için uygundur. Plastikler arasında teflon ve Kel.F levhaları en fazla tercih edilen malzemelerdir. Vinil plastikleri N_2O_4 için uygun değildir. Koroseal ve saran ise ömürlerinin sınırlı oluşu dolayısıyla tercih edilmez. Bu gazları içeren silindirlerin vana kutularında asbest ve asbest grafit ve hatta koroseal kullanılabilir. Boru bağlantılarında ise hidrokarbon yağlayıcılar (Lubricant) yerine grafit, disodyum silikat (su camı)'ın kullanılması tercih edilir (Kara, 1984).

Ticari amaca uygun N_2O_4 , sodyum klorür ve nitrik asidin sodyum nitrat verdiği tepkimeden elde edilebildiği gibi, nitrozil klorürün oksijen ile tepkimesi sonucunda da oluşur. Amonyakın platin katalizör üzerinde hava ile tepkimesinden (Çizelge 2.1, D.5) ve sodyum nitritten elde edilen NO, ortamda bulunan oksijen ile tepkimeye girerek N_2O_4 oluşturur (Çizelge 2.1, D.1 ve D.2).

Azotun bu bileşiğinden roket yakıtı olarak yararlanılabildiği gibi hamurun beyazlatılmasında, sıvı patlayıcıların üretiminde (organik bileşiklerin nitrolanmasında),

nitrik asit (HNO_3), sodyum nitrit (NaNO_2) ve nitratlı gübrelere üretiminde, kağıdın rutubete dayanıklılığını arttırmak, damıtma sırasında akrilatların polimerizasyonunu önlemek için, ayrıca bazı oksidasyon tepkimelerinde katalizör olarak da faydalanılabilir (Braker and Mossman, 1980; Groggins, 1977).

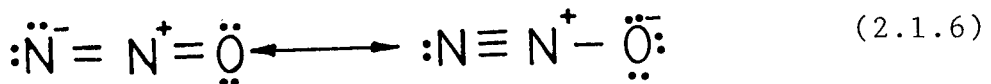
2.1.3. Diazot monoksit (N_2O) gazının özellikleri

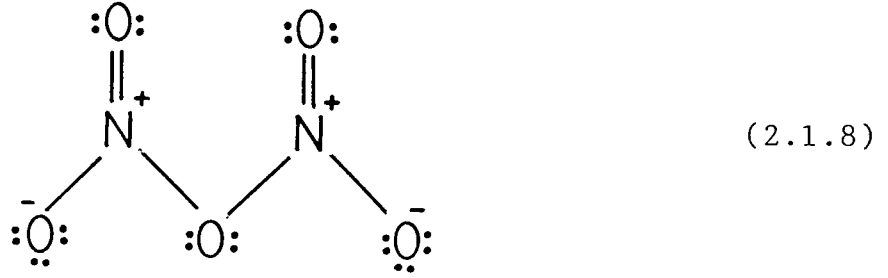
Atmosferde, ozon veya atomik oksijen ile azotun tepkimesi veya azotlu bileşiklerin bozunması sonucu oluşan N_2O 'in, diğer azot oksitlerden bağımsız evrensel bir çevrimi söz konusudur. Mikroorganizma faaliyetleri ve fosil yakıtların yanması sonucunda da oluştuğu bilinen N_2O , hareket halindeki hava akımıyla sürüklenerek troposferin üst tabakalarına taşınır. Tropikal fırtınaların etkisiyle daha da yukarılara çıkmaya zorlanır ve sonuçta stratosfere girerek burada birikir. Biosferden ayrılan N_2O 'in beş yıl içinde atmosferde 15 mil yol katettiği bilinen bir gerçektir (Lemonick, 1987).

Genel olarak alüminyum bir karnide (imbik), çok saf erimiş amonyum nitratın 200°C 'a ısıtılması ile elde edilir (Çizelge 2.1, D.53) (Shreve and Brink, 1983; Erdik ve Sarıkaya, 1985).

Kostik soda yardımıyla nitrik asiti gidererek saflaştırılır ve 100 atm basınç altında çelik tüplerde sıvı olarak saklanır. Çoğunlukla oksijenle karıştırılarak anestezi amaçlarıyla kullanılır.

Gaz halinde, oda sıcaklığında kimyasal etkinliği az (inert) olan ve rezonans yapısı,





şeklindedir (Erdik ve Sarıkaya, 1985).

Diazot pentaoksit, nitrik asitin anhidritidir ve HNO_3 'ten fosfor (V) oksit kullanılarak su çekilmesiyle (asitin dehidratasyonu) (Çizelge 2.1, D.56) hazırlanır. Yüksek sıcaklıkta, gaz fazında kararsız olan N_2O_5 , NO_2 ve O_2 vererek bozunur (Çizelge 2.1, D.57) (Bell and Lott, 1966; Erdik ve Sarıkaya, 1985) ve atmosferdeki su buharı ile birleşerek nitrik asit oluşturur (Çizelge 2.1, D.58).

2.2. Azot Oksitlerinin İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri

Önceki bölümde de belirtildiği gibi, renksiz ve koksuz bir gaz olan NO , doğal atmosferde 0.5 ppm derişiminin altında kalan seviyelerde bulunur ve atmosferik koşullarda hava oksijeni ile hızla birleşerek azot dioksite dönüşür. Doğadaki düşük derişimi nedeniyle insan sağlığı üzerindeki biyolojik zehir etkisi önemsiz olmakla beraber, NO_2 ve fotokimyasal duman gibi kendinden sonra gelen tepkimeleri başlattığı için azot monoksitin oluşumunun kontrolü özel önem taşır. Endüstriyel NO_x katılımı olmasa bile, yıldırım ve şimşekler gibi bazı doğal olaylar ve mikroorganizmaların faaliyeti sonucunda da oluşabilen azot oksitleri arasında insan ve çevre sağlığı açısından asıl önem taşıyanı NO_2 'dir.

Bilindiği gibi, gazların insan ve diğer canlı ve cansız varlıklar üzerine etkileri, sudaki çözünürlükleri, derişimleri ve maruz kalınan süre ile yakından ilgilidir. Tahriş edici nitelik taşıyan bu gazlardan bazıları (SO_x , NO_x), burun ve ağız yoluyla vücuda girip, ağız, burun,

nefes borusu ve bronşlarda çözünerek yanma, kaşınma, kuruma gibi çeşitli arazlara yol açabilirken, etkilerini hayvan, bitki ve cansız varlıklar üzerinde de gösterebilirler.

Suda ve canlıların mükoza sıvısında çözünürlüğü kürt oksit gazlarına kıyasla daha az olan azot oksitleri, akciğerlerdeki hava boşluklarında birikerek bu organı çalışamaz duruma getirirler ve bu nedenle kükürt oksitlerine kıyasla insan sağlığı için daha tehlikelidir. Çizelge 2.6, derişime ve maruz kalınan süreye bağlı olarak, azot dioksitin çeşitli canlı varlıklar üzerindeki etkilerini göstermektedir. Bu çizelgeden de anlaşılabilirceği gibi, azot dioksit, özellikle akut solunum hastalıklarının ve kronik solunum enfeksiyonlarının oluşum oranını arttırır. Ayrıca kalp, akciğer ve böbrekleri tahrip eder. Hayvanlarda da etkisini özellikle akciğerlerde gösteren bu gaz, bitki yapraklarında hasara ve atmosferdeki nemle birleşerek asit yağışlarına ve dolayısı ile cansız varlıklarda da yıpranma, korozyon ve benzeri tahribata yol açar.

2.3. Azot Oksitlerinin Kaynakları ve Oluşumu

Kömür, petrol, gazolin, doğal gaz gibi yakıtları kullanan durgun ve hareketli kaynaklardan, ham petrolün rafinasyon işlemlerinden, petrokimya tesislerinden, nitrik asit kullanarak bakır ve benzeri metalleri işleyen, kok ve demir-çelik üreten metalurjik tesislerden, nitrik asit (Lefers, et al., 1980; Andersen, et al., 1961; Short, 1984), patlayıcı madde ve gübre üreten ve kullanan tesislerden ve diğer tüm yüksek sıcaklıkta işlem yapan kaynaklardan çıkan azot oksitleri, kesikli veya sürekli şekilde doğaya yayılmaktadır (Wark and Warner, 1976; NATO(15), 1973; NATO(20), 1973). Yapay yolla atmosfere salınan bu endüstriyel NO_x katılımı olmasa bile, yıldırım ve şimşekler ve mikroorganizma faaliyetleri gibi doğal olaylar sonucu evrende azot dengesi kendiliğinden sağlanmakta ve bu doğal çevrim sırasında da azot oksitleri oluşabilmektedir.

Çizelge 2.6. Azot dioksitin çevre sağlığına etkileri (Moore and Moore, 1976; Braker, et al., 1979; Kırımhan ve Özdemir, 1984; Perkins, 1974; Wark and Warner, 1976; Braker and Mossman, 1980; NATO(15), 1973; Unal,1985)

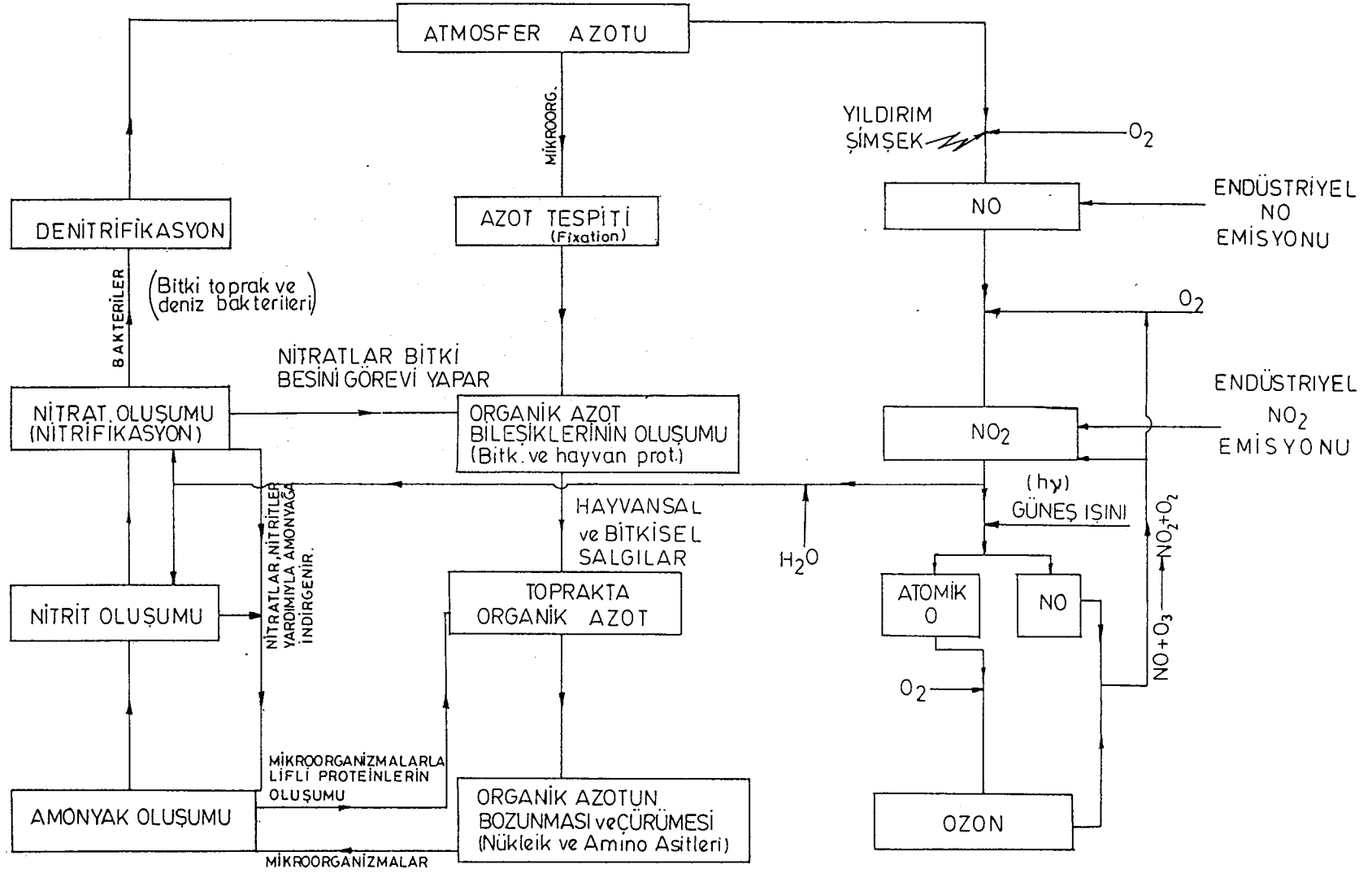
Etki	Süre	NO ₂ derişimi	
		ppm	µg/m ³
Bebeklerde ve okul çağındaki çocuklarda akut bronşitlerde görülen artış	6 ay-2-3 yıl	0.063-0.083	118-156
Ailelerde akut solunum yolu hastalıklarında artış	2-3 yıl	0.062-0.109	117-205
Hissedilebilirlik sınırı			
Bazı kişiler	-	0.12	225
Çoğu kişiler	-	0.22	414
Tüm insanlar	-	0.42	790
Tavşanların akciğerlerinde (collegen) yapısal değişme	6 gün(günde 4 saat 1 saat	0.25 1.00	470 1880
Göbekli portakal yapraklarında ani dökülme ve üründe azalma, kansızlık(kloroz, sarıcalık)	8 hafta(sürekli) 35 gün(sürekli)	0.25 0.50	470 940
İri farelerin (sıçan) akciğer hücrelerinde morfolojik değişim(dağılma ve parçalanma)	4 saat 1 saat	0.50 1.00	940 1880
Küçük farelerde, akciğer zarı iltihapları, alveollerde şişme ve gerilme, hissedilir seviyede solunum enfeksiyonları	3-12 hafta (Günde 6-24 saat)	0.50	940
Bazı bitki yapraklarında görünür hasar	21-48 saat	1.00	1880
Göz ve burun tahrişleri	-	1.50	2820

Çizelge 2.6. (devam)

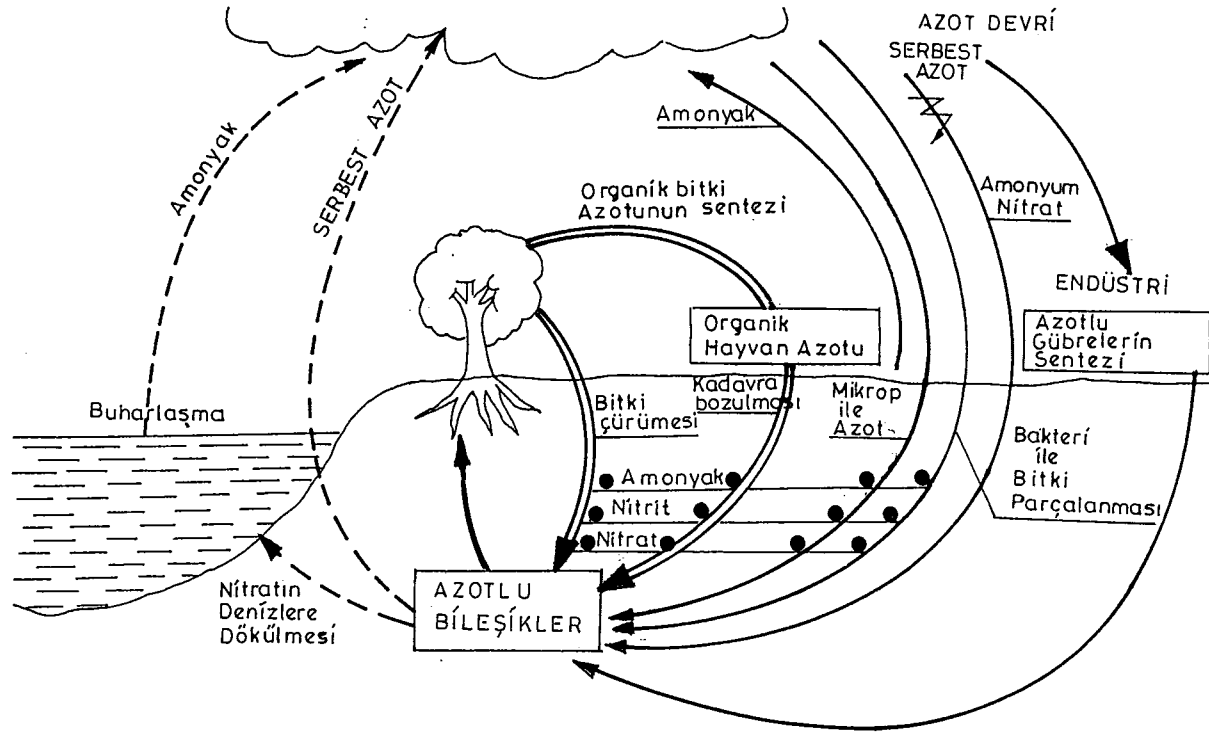
Etki	Süre	NO ₂ derişimi	
		ppm	µg/m ³
Kronik akciğer fibrosisi ve anfizemi	Aralıklı, uzun süre	10-40	18800-75200
Akciğerlerde hastalık izleri, geçici bronşit ve zatürre	8 saat	25-100	47000-188000
Akciğer ödemi	30-60 dk.	100-150	188000-282000
Bronşlarda iltihaplanma; hücreler arası lifli dokunun bozulması ve ölüm	3-5 hafta	150-200	282000-376000
Zatürre; akciğer ve nefes borusunda ödem; ölüm	2-10 gün	300-400	564000-752000
Akut akciğer ödemi ve ölüm	5-8 saat	500-700	940000-1316000

NO_x oluşumuna yol açan iki önemli azot kaynağı, havada % 79 oranında bulunan moleküler azot ile canlı ve cansız varlıkların bünyesindeki bileşik azottur.

Şekil 2.1 ve Şekil 2.2'den de anlaşılacağı gibi, havadaki serbest azotun bir kısmı mikroorganizmalar aracılığı ile toprakta bitkilerin kolayca alabileceği organik azot bileşiklerine dönüştürülür. Bu arada, bitkilerle beslenen hayvan bünyesindeki organik azot da salgı, dışkı ve çürüme yoluyla yine toprağa aktarılır. Bitkilerin çürümesi ve bakteriyel parçalanması ve azotlu gübrelerin sentezi ve toprağa verilmesi sonunda, toprakta biriken azotlu bileşiklerin bir kısmı yine bitkiler tarafından alınırken, diğer kısmı deniz, göl, nehir sularına karışır ve bu arada oluşan amonyak, sulardan veya topraktan buharlaşarak atmosfere katılır. Bütün bu bileşikler deniz, bitki ve toprak bakterilerinin etkisiyle denitrifiye olarak serbest azotun atmosfere geri dönmesini ve çevrimin tamamlanmasını sağlar.



Şekil 2.1. Doğal azot çevrimi ve azot oksitlerinin oluşumu (Keskin, 1967; Terem, 1973).



Şekil 2.2. Doğal azot çevrimi (Kaban, 1982).

Tarımda modernleşme sonucu, önemli oranda toprak azotu tüketilmekte, bu kayıp, azotlu gübre kullanılarak takviye edilmektedir. Almanya'da yapılan bir araştırmaya (Kaban, 1982) göre, yalnızca gübre üretimiyle biosfere yılda toplam 95 milyon ton bağlı azot verilmekte, bunun ancak yılda 80 milyon tonu serbest azot olarak geri kazanılabilmekte, yılda 15 milyon tonluk fark ise zemin suları, nehirler, göller ve denizlerde kalmaktadır. Ondokuzuncu yüzyılın başlarında toprak azotunun denitrifikasyonla fakirleşmesinden korkulurken, bugün toprağın azotlu bileşiklerle aşırı zenginleşmesi ve doğal azot dengesinin bozulması söz konusudur.

İnsanların neden olduğu yapay azot oksitlerinin % 90'ını, sabit veya hareketli kaynaklarda yakıt kullanımı oluşturur. Bu NO_x miktarının yaklaşık % 43.8'ini yakıt kullanan buhar kazanları, kuvvet santralleri, evsel ve ticari amaçlı ısıtma sistemleri oluştururken, % 51.3'ünü hareketli kaynaklar (benzin ve dizel motorlu taşıt araçları) oluşturmaktadır (Ünal, 1985). Ayrıca doğal gaz naklinde kullanılan ve doğal gazla çalıştırılan kompresör ve makinaların da NO_x emisyonunu arttırdığı bilinmektedir (Perkins, 1974).

Yanma tepkimelerinde NO_x oluşumuna yol açan iki önemli azot kaynağı, yakma işlemlerinde kullanılan havanın azotu ile yakıt bünyesindeki bileşik azottur. Bu iki azot kaynağından NO_x oluşumunda asıl önem taşıyan, yakıtların içerdiği bileşik azottur. Yakıtların temizlenmesi sırasında, bu kimyasal bağlı azotun uzaklaştırılması, bağlı kükürdün uzaklaştırılmasından çok daha güçtür.

Teorik açıdan elementel azotun ($\text{N} \equiv \text{N}$) bağ enerjisi, organik bileşiklerdeki C-N bağının enerjisinden daha fazla olduğu için yakma havasında bulunan oksijen, C-N bağı ile daha kolay tepkime verir. Elementel azotun bulunmadığı 587-877 °C sıcaklık aralığındaki ortamlarda yapılan deneysel çalışmalar, karbon monoksitin oksitleyici olarak kullanıldığı yanma ortamına, azot içeren bir organik bileşik ilave-

sinin NO_x oluşturduğunu göstermiştir (Shaw and Thomas, 1968).

Yakma süreçlerinde ikinci azot kaynağı, diğer tüm yüksek sıcaklık işlemlerinde olduğu gibi, yakma havasında bulunan serbest azottur. Bileşiminde azot içermeyen (metan gibi) yakıtların hava ile yakıldığı deneysel araştırmalarda NO_x oluşumunun gözlenmesi, hava azotunun da bu oluşumda gerçekten önemli bir rol oynadığını kanıtlamıştır (Wark and Warner, 1976).

Gerçekte azot dioksitin moleküler azottan oluşumu,  izelge 2.1'de verilen D.1 ve D.29 denklemleriyle tanımlanan toplam tepkimeler kadar basit ve direkt değildir. Gerçek yanma süreçlerinde bu iki tepkime birlikte oluşur. Yakma kamaralarının  n ısıtma bölgesinde önemli derecede NO_2 oluştuğu gözlenmiş olup, NO_2 'in diğer kısmının ise alev bölgesinde veya bu bölgenin ardında bilinmeyen başka mekanizmalarla oluşabileceği sanılmaktadır ( nal, 1985).

Oda sıcaklığında (27°C), N_2 ve O_2 molekülü kolaylıkla tepkime veremeyeceğinden, NO ve NO_2 oluşumu çok düşük seviyelerdedir. Çizelge 2.7'den de anlaşılacağı gibi 527°C civarında oluşan NO ve NO_2 miktarları yine düşük seviyelerde olmakla beraber NO miktarı, NO_2 'den daha fazladır. Ancak uygulanan gerçek yanma sıcaklıkları (1227 ) ortamda ihmal edilebilir seviyelerde NO_2 bulunurken, NO oluşumu önem kazanır.

Çizelge 2.7. Bileşiminde % 3.3 O₂ ve % 76 N₂ bulunan bir baca gazı karışımında NO ve NO₂ bileşenlerinin denge derişimlerinin sıcaklıkla değişimi (Wark and Warner, 1976)

T (°C)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)
27	1.1×10^{-10}	3.8×10^{-5}
527	0.77	0.11
1127	250	0.87
1600	2000	1.87

Yanma süreçlerinde, tüm yanma gazları, ısı kayıplarından dolayı soğur. Örneğin, bir elektrik güç santralinde soğuma, gazdan kazana, aşırı ısıtıcıya ve yoğunlaştırıcıya (ekonomizer) ve hava ön ısıtıcısına olan aktarımdan ileri gelir. Teoride, sıcaklığın bu şekilde azalması NO ve NO₂ denge bileşimini değiştirecektir. Gazın soğuması sırasında ortamda fazla O₂ bulunuyorsa, NO'nin NO₂'e dönüşümü artacaktır. Bu durumda termodinamik açıdan, yanma sürecini terkeden soğumuş baca gazındaki NO_x miktarının, NO₂ yönünden zengin olduğu düşünölebilir.

Ancak gerçekte durum daha farklıdır. Her ne kadar NO_x karışımı doğada NO₂ şeklinde bulunuyorsa da, birçok yanma süreçlerini terkeden baca gazlarının önemli derecede NO içerdii bilinmektedir (Wark and Warner, 1976). Yanma süreçlerinden atılan NO_x gazlarının yaklaşık % 90-95'ini oluşturan NO, daha önce de belirtildiği gibi, diğer baca gazları ile birlikte atmosfere çıkarken termodinamik açıdan kararsızdır ve sıcaklığı zamanla düşer. Ancak hem NO'nin moleküler N₂ ve O₂'e dönüşümü, hem de NO'nin NO₂ oluşturmak üzere O₂ ile tepkimesi, kinetik açıdan sınırlıdır (denge tepkimesi). Sıcaklığın 1277 °C değerinin altına düşmesi, bu tepkimelerin hızını azaltır. Sonunda NO_x'in baca gazındaki derişimleri, daha yüksek sıcaklıklarda

oluşturdukları derişim değerlerinde donar (fixation). Bu sıcaklığın (1277 °C) altındaki değerlerde oluşan NO₂ miktarı çok dūřuktur. Bōylece, yanma gazlarında daha yōksek sıcaklıklarda bulunan NO değişmeden doğal atmosfere taşınır. NO'nin NO₂'e oksitlenme tepkimesinin hemen tōmō, tepkime kinetiği yardımı ile belirlenen zaman aralığı iēinde atmosferde tamamlanır.

Azot monoksitin N₂ ve O₂'e bozunması, tepkimenin yōksek aktivasyon enerjisi (~375 kJ/gmol) ile sınırlıdır ve bu da kinetik hızı sınırlar. Sonuēta, yōksek sıcaklıklarda oluşan NO, dūřuk sıcaklıklarda, elementlerine bozunmak yerine tercihen NO₂'e dōnūřur (Wark and Warner, 1976; Perkins, 1974).

Azot iēermeyen hidrokarbonların (metan gibi) hava ile ve bileşiminde azot iēeren maddelerin, azot iēermeyen (CO gibi)yakıtlarla yakılması sonucunda NO_x gazlarının oluşması yalnızca deneysel gōzlemlere dayanmaktadır. İleriki sōreēte de, oldukēa karmaşık bir yapıya sahip olabileceği varsayılan gerēek kinetik mekanizma henōz bilinmemektedir. Deneysel sonuēların yalnız termodinamik prensiplerle izah edilmeyeişi de bu gerēeęi kanıtlamaktadır.

ēeřitli kaynaklardan yayılan NO_x miktarı, bōlgesel olup, zamana bağımlıdır. Özellikle kış aylarında ısınma gereksinimi ve yakıt kullanımının artması, ayrıca gōnōn belirli saatlerinde trafiğin yōęunlařması nedeniyle, NO_x derişim seviyelerinde (Özellikle NO derişiminde) yōkselme gōzlenir (Moore and Moore, 1976; Perkins, 1974). Ayrıca bōlgenin nōfus, endōstrileřme ve şehirleşme durumu da bōlgenin topoğrafik yapısı ve meteorolojik koşullarına (rōzgar, basınē, hava kōtlelerinin kararlılığı gibi) bağlı olarak emisyon seviyelerini etkiler.

2.4. Azot Oksitlerinin Atmosferdeki Diğer Bileşenlerle Etkileşimi-Fotokimyasal Çevrim ve Fotokimyasal Duman

Daha önce bahsedilen çeşitli kaynaklardan atmosfere salınan azot oksitleri, güneş ışığının katalitik etkisiyle, atmosferde bulunan ozon, hidrokarbon gibi bileşiklerle tepkime vererek ve havadaki nemle birleşerek duman (smoke) ve aerosol (fog) bileşimini andıran bir görünüm yaratan (smog) pek çok istenmeyen yan ürün oluşturabilir (Perkins, 1974; Wark and Warner, 1976; Moore and Moore, 1976; Varol, 1986).

Atmosferdeki NO-O₃-NO₂ arasında, güneş ışığının etkisiyle (M, çarpışma ortamını sağlayan herhangi bir molekül veya yüzey olmak üzere)

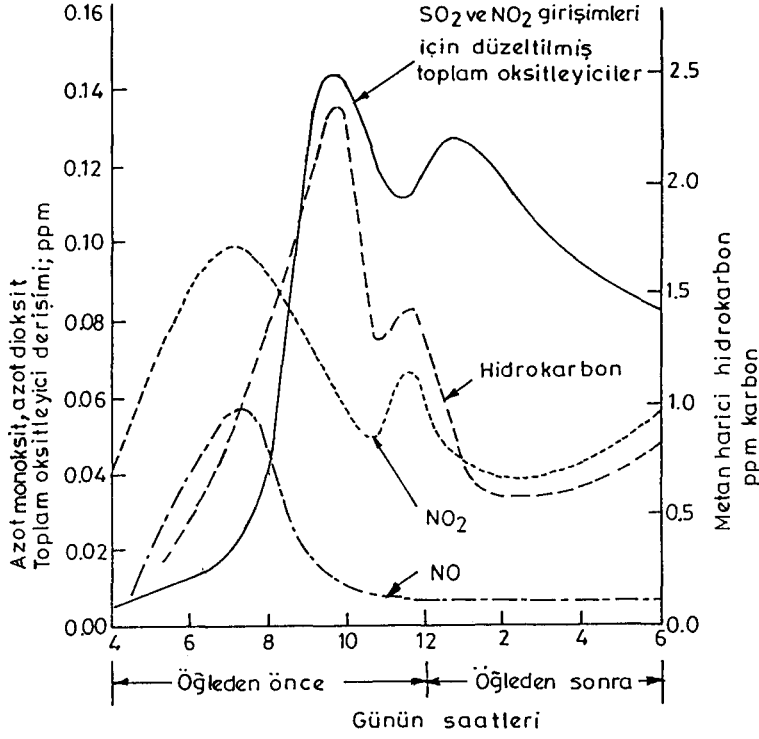


şeklinde gerçekleşen bir "fotolitik çevrim" söz konusudur. Bu çevrimde oluşan çeşitli radikaller, olefinik veya aromatik yapıllı hidrokarbonlarla birlikte, peroksiasetil nitrat (PAN) ve peroksibenzoil nitrat (PBzN) gibi daha tehlikeli maddelerin oluşumuna yol açan tepkimeleri başlatır ve fotokimyasal duman (photochemical smog) oluşumuna yol açarlar. Sis bulunmadığı durumlarda bazı yerleşim merkezleri ve endüstri bölgeleri üzerinde görülen bu dumanın bazı karakteristikleri, Çizelge 2.8'de derlenmiş olup, fotokimyasal

duman oluşumuna katkıda bulunan çeşitli bileşenlerin günün belirli saatlerine bağlı derişimleri Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Atmosferde güneş doğmadan önce de mevcut olan azot oksitleri çoğunlukla NO_2 şeklindedir ve ancak güneş ışığının etkisiyle başlatılabilen yukarıdaki tepkimelerde meydana gelen ürünlerle hidrokarbonlar arasındaki etkileşim, hava kütlelerinin dağılımını etkileyen sıcaklık değişimine, meteorolojik ve topoğrafik koşullara, trafik yoğunluğu ve endüstriyel işlemlere bağlı olarak aşağıda bahsedilen diğer ürünlerin oluşmasına neden olur.

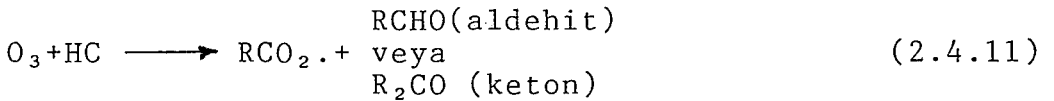
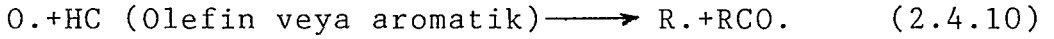
Çizelge 2.8. Duman karakteristikleri (Varol, 1986)

Duman	Londra Tipi	Los Angeles Tipi
Başlıca kimyasal gaz türleri	SO_2 , CO	NO , NO_2 , O_3 , C_mH_n , CO
Yakıt	Kömür, fuel-oil	Benzin
Ana kaynaklar	Endüstri, evler	Motorlu taşıtlar
Mevsim	Kış (Ocak, Şubat)	Yaz (Ağustos, Eylül)
Günlük dönem	Sabah erken	Öğleyin
Hava sıcaklığı	-1°C'den 4 °C'a kadar	24 °C'den 32 °C'e kadar
Yayılm şekli	Dağılım	Düşen yayılım
Relatif nem	> % 85	< % 70
Rüzgar hızı	Rüzgarsız	3 m/s'ye kadar
Görüş uzaklığı	< 30 m	1.5 km'ye kadar



Şekil 2.3. 18 Temmuz 1967 tarihinde Philadelphia'da bazı kirleticilerin günün belirli saatlerinde dağılımları (Moore and Moore, 1976).

Atmosferdeki hidrokarbonlar, oksijen radikalleri, veya ozon ile birleşerek



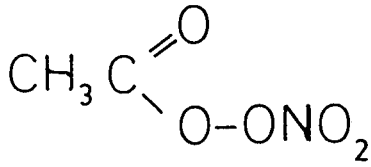
şeklinde aerosol olarak yoğunlaşabilen çeşitli aldehit ve keton bileşiklerini oluştururken,



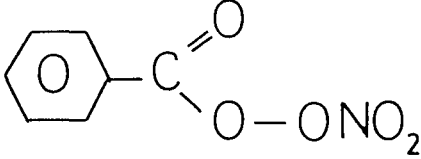
şeklinde meydana gelen radikal peroksit ürünü de



tepkimesi aracılığı ile PAN ($R:CH_3$)



(2.4.15)

veya PBzN (R: -C₆H₅)

(2.4.16)

bileşiklerini oluşturur. Bu bileşikler yalnız zehirli ve göz tahriş edici (lachrymators) olmakla kalmayıp, ortamdaki oksitleyici maddelerin derişim seviyelerini de etkilerler.

Ortamda NO₂ seviyesinin azalmasına yol açan



(2.4.17)

şeklindeki bir diğer tepkime ürünü ise peroksi bağı (-O-O-) içermediğinden, zayıf oksitleyici özellik gösterir.

Ayrıca azot oksitleri atmosferdeki su buharı ile tepkiyerek nitrik ve nitröz asit oluşturabildiği gibi (Bkz. Çizelge 2.1), atmosferdeki SO₂'in de fotokimyasal dumanla etkileşimi söz konusudur. Bu arada otomobil egzozlarından çıkan kurşunun PbBrCl şeklindeki en yaygın bileşiği de ışık yardımıyla ayrışarak atmosferde halojenli bileşiklerin oluşmasına yol açabilir.

Yukarıdaki açıklamalardan da anlaşılacağı üzere ortamda azot oksitlerinin ve hidrokarbonların bulunduğu durumda, absorplanan güneş ışığı önce NO₂'in parçalanmasına yol açar. Böylece başlatılan radikal tepkimeleri sonucunda NO_x'lerin tükenmesi ve çeşitli oksitleyicilerin oluşması, bu oksitleyicilerle hidrokarbonların tepkimesi ve sonuçta aerosollerin ve tahriş edici maddelerin ortamda birikmesi kaçınılmazdır. Bütün bunlara ek olarak atomik oksijen radikali ve ozonun, uyarılmış oksijen, hidroksil radikalleri ve klor içeren maddelerle etkileşimi de söz konusudur.

Aslında hidrokarbonların NO_x 'lerle verdiği tepkimeler görüldüğü kadar basit olmayıp, tek bir basamakta ifade edilemeyecek kadar karmaşıktır. Yalnız propilenin NO_x gazları ile verdiği oksidasyon tepkimesinin kinetiğini açıklayabilmek için 81 adet temel sürece veya 15 adet basamaktan oluşan genelleştirilmiş mekanizmaya gerek olduğu saptanmıştır (Moore and Moore, 1976).

2.4.1. Oksitleyicilerin ve fotokimyasal dumanın çevreye etkileri

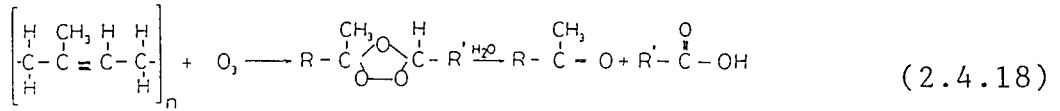
Fotolitik çevrimde ve fotokimyasal dumanda yer alan çeşitli bileşikler insan, hayvan ve bitki yaşamını olumsuz yönde etkiledikleri gibi, çeşitli endüstriyel ürünlerde de hasara ve dolayısı ile ekonomik kayıplara neden olur (Bkz. Çizelge 1.3).

İnsanların $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.1 ppm) derişim seviyesindeki fotokimyasal oksitleyicilerle teması, göz tahrişlerine, öğrenci ve sporcuların performansının düşmesine ve nefes darlığı ve benzeri rahatsızlıkların artmasına neden olur (Braker, et al., 1979; Moore and Moore, 1976; Perkins, 1974). PBzN bileşiğinin gözü tahriş edici etkisinin, PAN'dan 100 kat daha fazla olduğu bilinmektedir.

Bu oksitleyicilerden ozonun, hayvan kromozomlarını tahrip ederek, hastalıklara karşı direnci azalttığı ve yaşlanmaya neden olduğu anlaşılmıştır (Moore and Moore, 1976; Kirk-Othmer, 1978).

Bitkilerde tahrip ve çeşitli hastalıklara yol açan ve hücre göçmesine neden olarak, bitkilerin büyümesini engelleyen ve verimi düşüren oksitleyicilerden ozon, tahrip etkisini, özellikle $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.03 ppm) derişimde 8 saatlik temas sonucunda gösterir. Bu etki süresi, SO_2 ve benzeri diğer bileşenlerin eşliğinde daha da kısalır. Ayrıca 5 saat süre ile $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.01 ppm) PAN derişimine maruz kalan bitkilerde önemli tahribat olduğu da gözlenmiştir (Moore and Moore, 1976).

Canlı yaşamda olduğu kadar cansız varlıklarda da olumsuz etkilerini gösteren ozon ve diğer oksitleyiciler, doğal kauçuğun yapısındaki çifte bağın kopmasına ve böylece yapısının bozulmasına, mukavemetinin azalmasına, boyaların solmasına ve özellikle pamuklu ve poliestер kumaşların desen baskısı sırasında hataların oluşmasına yol açar. Ozonun kauçuk yapısına



şeklindeki etkisini önlemek üzere ozona karşı dayanıklılığı arttıran balmumu gibi maddelerin (antiozonant) ve doğal kauçuktaki metil grubunun yerinde klorun bulunduğu polikloropropen yapılı dayanıklı kauçukların kullanıldığı bilinmektedir (Shreve and Brink, 1985; Moore and Moore, 1976; Perkins, 1974; Wark and Warner, 1976; Kirk-Othmer, 1978).

2.5. Azot Oksitlerinin Oluşumunun Kontrolü

Azot oksit derişimlerini çevreye zarar vermeyecek düzeye düşürebilmek için genellikle akla gelen ilk temel yöntem, kirleticiye neden olan oluşum tepkimelerinin kontrolüdür. Bu amaçla, NO_x oluşumundan sorumlu olan tüm faktörlerin anlaşılması ve oluşum tepkimelerinin temel kimya, stokiometrisi, termodinamik ve kinetiğinin bilinmesi gerekir.

Yüksek sıcaklıkların söz konusu olduğu yanma süreçlerinde meydana gelen NO_x miktarını etkileyen faktörler arasında sürecin termodinamiği (sıcaklık, basınç, hava/yakıt oranı), madde derişimleri, gazların işlem koşullarında reaktördeki adyabatik alev sıcaklığında kalma süresi, soğutma ve seyreltme hızları, karışma derecesi, yakma cihazının tipi ve yakıttaki kimyasal bağlı azot miktarı sayılabilir (Ünal, 1985; Kara vd., 1987).

Bütün bu temel faktörler dikkate alınarak önerilen başlıca teknikler, baca gazının dolaşıma geri verilmesi

(Bienstock, 1972; Perkins, 1974; Turner et al., 1971), iki devreli yakma (NATO(15), 1973; NATO(20), 1973); az fazla hava ile yakma (Öser, 1982); yakma havasının sıcaklığını düşürerek veya yanma sonrasında gazları hızlı soğutarak maksimum alev sıcaklıklarının düşürülmesi (Rawdon and Sadowski, 1972) ve akışkan yatak ve benzeri yeni tip yakma cihazlarının tasarımıdır (NATO(15), 1973; NATO(20), 1973; Perkins, 1974; Wark and Warner, 1976; Ekinci, 1981).

Kontrolle yönelik bu tür önlemler, mevcut kurulu tesislerde temel yapı değişikliğine ve ekonomik açıdan çok büyük yatırım masraflarına neden olabileceğinden, ancak yeni kurulan tesisler için önerilebilirler (Kara vd., 1987). Kurulu tesislerde ise ikincil giderme yöntemlerinin uygulanması genellikle daha ekonomik ve pratik görünmektedir.

3. AZOT OKSİT GAZLARI İÇİN İKİNCİL GİDERME YÖNTEMLERİ

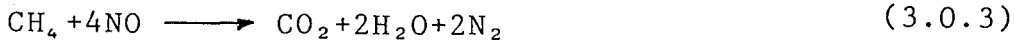
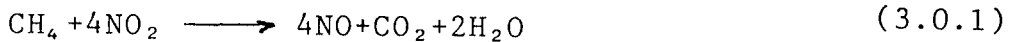
Azot oksitlerinin oluşumunun doğrudan kontrolunun mümkün olmadığı durumlarda, bu gazların, diğer tüm gazlar için olduğu gibi atmosfere verilmeden önce, uygun bir ortamda tutularak veya tersinir veya tersinmez bir tepkimeyle dönüştürülerek ikincil yöntemlerle (oluştuktan sonra giderme yöntemi) giderilmesi gerekir.

İkincil giderme yöntemleri arasında

- a) Sıvı fazda absorplama (Doraiswamy and Sharma, 1984; Sada, et al., 1986, 1978(a); Hoffmann and Emig, 1979; Kustin, et al., 1966);
- b) Özel ayıracılar yardımıyla, sulu ortamlarda, başka bir bileşiğe dönüştürme (Bozan, 1985; Dünya Gazetesi, 1987 ; Saltzman 1954; 1961);
- c) Katı-sıvı bulamaçlarında (slurry) tutma (sorplama) (Niiyama and Smith, 1976);
- d) Islak katalitik yöntemlerle giderme (C.E., 1985b);
- e) Katı fazda adsorplama (Almquist, et al., 1925; Döğeroğlu, 1985; Erşahan, 1985);
- f) Kuru katalitik yöntemlerle dönüştürme (Öser, 1982; Arastaopour, et al., 1981; Muraki and Fujitani, 1986; Muraki, et al., 1986; C.E., 1985(a); C.E., 1986); veya
- g) Gazları sıvılaştırarak veya geçirgenlik v.b. fiziksel özelliklerinden yararlanarak uzaklaştırma (Kara vd., 1987)

sayılabilir.

Örneğin nitrik asit tesislerinden atılan baca gazları (% 3 O₂; % 0.6 H₂O; % 0.3 (NO+NO₂); % 96, 1 N₂), katalizör (Pt, Pd veya Rh) eşliğinde, metan yakıtı ile birlikte



tepkimleri aracılığı ile CO_2 , H_2O ve N_2 bileşiklerine dönüştürülebilir (Douglas, 1974). Ancak, birlikte gerçekleşen yukardaki üç tepkimeden özellikle sonuncusunda gidermenin etkin olabilmesi için yakıtın aşırı miktarda kullanılması gerektiğinden, metod pek uygun görünmemektedir.

Ayrıca, 204-316 °C sıcaklık aralığında, Pt katalizör eşliğinde amonyak kullanılarak da azot oksitleri giderilebilir (Douglas, 1974).



Ancak yukarda belirtilen sıcaklık aralığının altında amonyum nitrat oluşumu, bu aralığın üzerinde ise amonyağın oksitlenme olasılığı metodun başlıca dezavantajlarıdır. Ayrıca, işlem, aşırı amonyak miktarlarının kullanılmasını gerektirdiğinden, amonyağın ucuz ve kolay elde edilebildiği durumlarda uygulanabilir. Katalizörün pahalılığı da ayrı bir dezavantajdır.

Azot monoksitin, çeşitli katalizörler yardımıyla doğrudan azot ve oksijene dönüştürülmesi mümkünse de, çok düşük hızda gerçekleşen bu tepkime için yeterli aktiviteye sahip bir katalizör henüz bulunamamıştır (Wark and Warner, 1976). Bu nedenle NO 'in, H_2 , CO , NH_3 veya H_2S gibi başka bileşiklerle katalitik (Pt, Pd, vb) olarak indirgenmesi konusunda daha fazla durulmaktadır (Ergühan, 1985). Kullanılan bu girdiler, NO 'i seçici (eklenen girdi NO 'i indirger) veya seçici olmayan (öncelikle fazla O_2 tüketilir) yolla moleküler azota indirger.



Ancak burada, tepkimeye giremeyen CO, ek bir kirlilik yaratır.

Azot oksitlerinin çeşitli fiziksel, kimyasal, katalitik, kuru ve yaş yöntemlerle işlem sonrası uzaklaştırılmasına ilişkin sınırlı sayıdaki çalışmalardan bazıları, önemli sonuçlarıyla birlikte, Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Bu bölümde, özellikle, gaz-sıvı tepkime sistemlerinin karşılaştırılması ve bu sistemlerin, azot oksitlerinin absorplanmasında uygulanabilirlikleri üzerinde durulacaktır.

3.1. Yaş Sistemlerde Giderme

Azot oksitlerinin ıslak sistemlerde giderilmesi, fiziksel veya kimyasal absorpsiyon mekanizmasına dayanır. Ancak azotun, daha önceki konularda bahsedilen çok sayıda oksidinin birarada bulunması, bu hususta endüstriyel çapta uygulanabilir bir sistemin geliştirilebilmesini güçleştirmiştir.

Azot oksitlerinin özellikle su ve sulu ortamlarda absorpsiyonu, bazıları Çizelge 3.2'de gösterilen çok sayıda çalışmaya konu olmuş ancak bu işlemler sırasında meydana gelen tepkimeler ve bu tepkimelere eşlik eden kütle aktarımından oluşan karmaşık mekanizma (Şekil 3.1) nedeniyle, çeşitli tipteki absorplayıcılar kullanılarak gerçekleştirilen absorpsiyon işlemi sırasında meydana gelen tepkimeler dizisinde hızı kontrol eden basamak henüz açıklığa kavuşturulamamış, çoğunlukla 20-40 °C sıcaklık aralığında ve 1 atm basınçta gerçekleştirilen çok sayıdaki laboratuvar çalışması (Çizelge 3.3), bu gazların çözünürlük, yayınlılık katsayısı, kütle aktarım parametreleri gibi bazı fiziksel özelliklerinin ve sıvı fazdaki tepkime hızlarının belirlenmesine yönelik olmuştur.

Çizelge 3.1. Azot oksit gazlarının ikincil giderme yöntemleri

Gaz adı	Giderme ortamı	Açıklama	Kaynak
NO _x	Sıvı faz (Kimyasal absorpsiyon)	HNO ₃ üreten tesislerde, NO _x lerin, HNO ₃ çözeltisinde absorplanmasının uygun olduğu, çözünürlüğü arttırmak için ortama eklenen permanganat, klorit gibi iyonların kirlenmelere yol açtığı ve ekonomik olmadığı belirtilmiştir.	Lefers, et al., 1980
NO	Sıvı faz	Kireç taşı ile doldurulmuş bir kolonda, NO derişimi, gaz akım hızı ve NO _x kısmi basıncı ve dolgu maddesi miktarının absorpsiyon verimine etkisinin incelendiği çalışmanın gübre üreten tesisler için uygun olduğu belirtilmiştir.	Myerson and Sandy, 1981
NO	Sıvı faz (Fiziksel absorpsiyon)	NO'in suda fiziksel absorpsiyonunu sağlayan dolgu- lu bir kolon tasarımı yapılmış, gidermenin 7 atm.'den daha düşük basınçlarda mümkün olmadığı belirtilmiştir.	Ünal, 1985
NO _x	Katı faz (Fiziksel adsorpsiyon)	N ₂ O ₄ 'ün silikajelde adsorpsiyonuna sıcaklık, derişim ve gaz hızının etkileri incelenmiş, düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon veriminin daha yüksek olduğu gözlenmiş, doygunluğa erişen silikajeli geri kazanmak için N ₂ O ₄ , 100 °C'da destile edilmiştir.	Almquist et al., 1925

Çizelge 3.1. (devam)

Gaz adı	Giderme ortamı	Açıklama	Kaynak
NO _x	Katı faz (Fiziksel adsorpsiyon)	Çeşitli silikajel örneklerinin adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir.	Foster and Daniels, 1951
NO _x	Katı faz (Fiziksel adsorpsiyon)	NO _x adsorpsiyonu için zeolitin silikajelden daha etkin olduğunu bulmuşlardır. Bu adsorpsiyon sistemini HNO ₃ fabrikasında deneyerek olumlu sonuç elde etmişler ve sistemleri için patent almışlardır.	Sunderasan, et al., 1967
NO _x	Katı faz (kuru katalitik)	Kobalt oksit, krom oksit, mangan oksit gibi yüksek kapasiteli metal oksitlerin karışımı NO _x adsorpsiyon ortamı olarak kullanılmış, bu ortam 500 °C da rejenere edilebilmiştir	Arastaopour, et al., 1981
NO ₂	Katı faz (Fiziksel adsorpsiyon)	Hareketli yatak olarak silikajelin seçildiği bir adsorpsiyon kolon tasarımı yapılmıştır. Besleme gazındaki NO ₂ miktarı, gaz besleme hızı, kolondan çıkış derişimi, jel hızı ve kolon çapının, kolon yüksekliğine etkisi incelenmiştir.	Erşahan, 1985; Kara ve Erşahan, 1987

Çizelge 3.1.. (devam)

Gaz adı	Giderme ortamı	Açıklama	Kaynak
NO _x	Katı faz (Fiziksel adsorpsiyon)	Aktif kömür; silikajel, zeolit, soda-kireç, selüloz ve perlit arasında adsorplama kapasitesi en yüksek olan katının perlit olduğu görülmüştür. Ayrıca bazı katı-gaz sistemleri için denge eğrileri de hazırlanmıştır	Döğeroğlu, 1985; Kara ve Döğeroğlu, 1986
NO _x	Katı-sıvı bulamacı (Slurry)	Aktif karbon-su bulamacında NO adsorpsiyonunun incelendiği çalışmada, taşınım hızları moment analizi yardımıyla belirlenmiş, Henry sabiti, kütle aktarım ve dispersiyon katsayıları gibi bazı termodinamik ve kütle aktarım parametreleri bulunmuştur.	Niiyama and Smith, 1976
NO ve CO	Katı faz (Kuru katalitik)	NO'in CO ile indirgenmesini, α -Al ₂ O ₃ ile desteklenmiş Pt, Pd, Rh, Ru, Ir katalizörler kullanarak çalışmışlar, katalizörlerin aktiflik sırasını Rh > Ru > Ir > Pd > Pt şeklinde belirlemişlerdir.	Muraki and Fujitani, 1986
NO ve CO	Katı faz (Kuru katalitik)	Al ₂ O ₃ destekli Pd katalizörü üzerinde NO'in CO ile indirgenmesinde puls tepkimeyi gözönüne alarak Pd katalizörünün performansının NO/CO oranı ve tepkime sıcaklığı ile yakından ilişkili olduğunu belirtmişlerdir.	Muraki, et al., 1986

Çizelge 3.1. (devam)

Gaz adı	Giderme ortamı	Açıklama	Kaynak
NO ve NO ₂	Katı faz (kuru katalitik)	100-200 °C sıcaklık aralığında, tıkaç akım koşullarında sabit yataklı bir reaktörde ticari amaçlı V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂ kullanılarak NO'nin NH ₃ ile indirgenme hızı incelenmiş, eş molar NO/NO ₂ içeren sistemlerde indirgenme hızının daha yüksek olduğu ($r_{NO-NO_2} \gg r_{NO} > r_{NO_2}$) belirtilmiştir.	Tuenter, et al., 1986
NO _x	Katı faz (kuru katalitik)	Hareketli kaynaklardan salınan NO _x gazlarının uzaklaştırılmasında kuru katalitik yöntemlerin etkinliği araştırılarak, Pt, Rh ve Pd içeren üç yollu katalizörler (three way catalysts) üzerinde çalışma yapılmıştır.	Öser, 1982
NO _x	Katı faz (kuru katalitik)	HNO ₃ fabrikasından atılan NO _x 'lerini, demir-krom oksitli bir katalizör eşliğinde kirletici olmayan azot ve su buharına dönüştürerek, 2000-2700 ppm derişim seviyelerinden, 200 ppm değerine düşürebilmek için 4.2 atmosferde çalışılmıştır. Brezilya'da bu süreci kullanan bir tesiste NO _x miktarının, 50 ppm'den daha düşük seviyelere indirilebildiği belirtilmiştir.	C.E., 1985 (a)

Çizelge 3.1. (devam)

Gaz adı	Giderme ortamı	Açıklama	Kaynak
NO _x	Sıvı faz (Sulu katalitik)	Arasında sıvı elektrolitin bulunduğu, platin elekli elektrot içeren bir reaktörde NO _x uzaklaştırma çalışmaları yapılmıştır. Doğal yakıt hücrelerindeki benzer bir tepkimeyle, hidrojen, elektronlarını vererek NO _x ile tepkimeye girip azot ve suya veya NH ₃ 'a ; SO _x gazının bulunduğu ortamlarda ise kükürt ve suya dönüşmektedir.	C.E., 1985 (b)
SO _x ve NO _x	Katı faz	Kömür ve fuel-oil'in yakılması sonucunda açığa çıkan baca gazlarından SO _x ve NO _x 'in birlikte giderilmesi için bakır oksit/krom oksit/titanyum oksit katalizörlerini geliştirmişlerdir. Katalitik bileşimin molce % 45-47.5 CuO, % 25-5 Cr ₂ O ₃ , % 47.5-52.5 TiO ₂ olması durumunda, optimum SO _x /NO _x giderilmesini sağlamışlardır. Dolgulu reaktörlerde 4.13 gr. katalizör kullanılarak 10 saat süreyle çalıştıkları zaman, % 90 SO _x gidermesini 5 saatte, % 100 NO _x gidermesini ise 9 saat içinde gözlemişlerdir.	C.E., 1986

Çizelge 3.1. (devam)

Gaz adı	Giderme ortamı	Açıklama	Kaynak
NO _x	-	Yakma atığı azot oksitlerini giderebilmek için dizel aracın egzost sistemine verilen siyanürik asidin etkisiyle azot oksitlerinin, azot, CO, CO ₂ ve H ₂ O'ya dönüştüğü tespit edilmiştir.	Dünya Gazetesi, 1987

Çizelge 3.2. Azot oksitlerinin sulu ortamlarda absorplanması ile ilgili önceki çalışmalar

Absorplanan gaz	Absorplandığı ortam	Absorplayıcı tipi	Açıklama	Kaynak
NO	KMnO ₄ içeren NaOH sulu çözeltisi	Karıştırılan hücre (stirred cell)	25 °C'da NO-KMnO ₄ ve NO-K ₂ MnO ₄ +KOH sistemleri için toplam ikinci mertebe hız sabitinin değerleri sırasıyla 3x10 ⁹ ve 4x10 ⁹ cm ³ /mols olarak bulunmuştur.	Teramoto, et al., 1976(a)
NO	NaClO ₂ içeren NaOH sulu çözeltisi	Karıştırılan hücre	NO'in absorpsiyon hızının sözde (pseudo) m. mertebeden olduğu belirtilmiştir.	Teramoto, et al., 1976(b)
NO	Sulu demir sülfat çözeltisi	Laminer su jeti	[Fe ²⁺]/[NO] oranının büyük olduğu durumda tepkime tersinmez, NO ve Fe ²⁺ ye göre birinci mertebe, toplam ikinci mertebe olan hız sabiti 25 °C'da 8x10 ⁸ cm ³ /mols, 30 °C'da 10x10 ⁸ cm ³ /mols olarak bulunmuştur.	Hikita, et al., 1977

Çizelge 3.2. (devam)

Absorplanan gaz	Absorplan- dığı ortam	Absorplayıcı tipi	Açıklama	Kaynak
NO	Fe(III) EDTA Na-Fe(SO ₄) ₃ içeren sod- yum sülfat sulu çözeltisi	-	NO'nin absorpsiyon kinetiğinin incelendiği çalışmada tepkimenin, NO'e göre birinci sodyum sülfat'e göre sıfırıncı merteye olduğu belirtilmiştir.	Hikita, et al., 1978
NO	Bazik sodyum hipoklorit çözeltisi	Karıştırılan hücre	NO'e göre birinci, sodyum hipoklorite göre sıfırıncı merteye olan tepkimenin hızlı tepkime rejimine (rejim 3) uyduğu belirtilmiştir. 20 °C'daki birinci merteye hız sabiti çözeltideki pH değişimine bağlı olarak $2 \times 10^3 - 3.17 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ aralığında değiştiği gözlenmiştir.	Baveja, 1979

Çizelge 3.2. (devam)

Absorplanan gaz	Absorplan- dığı ortam	Absorplayıcı tipi	Açıklama	Kaynak
NO	Bazik NaClO ₂ çözeltisi	-	NO derişiminin 2x10 ⁹ mol/cm ³ den büyük olma- sı halinde ikinci merteye kinetik, derişimin 5x10 ⁻¹⁰ dan küçük olması durumunda birinci merteye kinetiğın geçerli olduğı belirtil- miştir.	Sada, et al., 1979(a)
NO	Ca(OH) ₂ ve Mg(OH) ₂ içeren NaClO ₂ bu- lamacı	-	pH'in çok küçük değerlerinde hız sabitinin yüksek olduğı belirtilmiştir	Sada, et al., 1979(b)
NO	H ₂ O ₂ çözeltisi	-	NO ve H ₂ O ₂ 'e göre birinci mertebeden, toplam ikin- ci merteye olan tepkimenin hızlı tepkime reji- mi (rejim 3)'ne uyduğı belirtilmiştir	Baveja, et al., 1979

Çizelge 3.2. (devam)

Absorplanan gaz	Absorlandığı ortam	Absorplayıcı tipi	Açıklama	Kaynak
NO	Derişik (%60-80) HNO ₃ çözeltisi	Islak duvarlı kolon (wetted wall colum)	Kolonda absorpsiyon işlemi sırasında, oldukça derişik hale gelen HNO ₃ çözeltisinin buhar basıncı yüksek olduğundan gaz fazında NO ve HNO ₃ arasında bir tepkimenin meydana geldiği ve böylece HNO ₃ buharlaşma hızının azaldığı belirtilmiş, atık problemi bulunmadığından oldukça uygun bir sistem olarak gösterilmiştir.	Lefers, et al., 1980
NO	Bazik sodyum sülfite ve dithionit çözeltileri	-	Hızlı tepkime rejimine (rejim 3) uyduğu belirtilen tepkimelerden ilki, NO'e göre birinci, sodyum dithionite göre sıfırıncı mertebeden, ikincisi ise NO'e göre birinci, sodyum sülfite göre sıfırıncı mertebe olarak gözlenmiştir.	Lahiri, 1981

Çizelge 3.2. (devam)

Absorplanan gaz	Absorplandığı ortam	Absorplayıcı tipi	Açıklama	Kaynak
NO ₂	Sü	Islak düz duvarlı kolon	Laminer gaz ve sıvı akımlarıyla yaptıkları absorpsiyon çalışmasında düzgün bir hız profili gözlemişlerdir. NO ₂ -N ₂ O ₄ gaz karışımında, yalnızca N ₂ O ₄ 'in ara yüzeyde suda çözündüğü ve suyla N ₂ O ₄ arasındaki tepkimenin birinci mertebe olduğu varsayımını kullanarak, çalışmalarında penetrasyon teorisini esas almışlardır.	Dekker, et al., 1959
NO ₂	Sodyum sülfite ve sodyum bisülfite çözeltileri	-	İkinci mertebe hız sabitleri 25 °C'da sodyum sülfite kullanıldığı ortamda 6.6x10 ⁸ cm ³ /mols, sodyum bisülfite kullanıldığı ortamda 1.5x10 ⁷ cm ³ /mols olarak bulunmuştur. NO ₂ derişiminin % 2' den küçük olduğu durumda tepkimenin hızlı sözde (pseudo) birinci mertebe olduğu belirtilmiştir.	Takeuchi, et al., 1977

Çizelge 3.2. (devam)

Absorplanan gaz	Absorplanıldığı ortam	Absorplayıcı tipi	Açıklama	Kaynak
NO ₂	Bazik NaClO ₂ çözeltisi	-	NO ₂ derişiminin $1 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ den büyük olduğu durumda ClO ₂ ⁻ için birinci, NO ₂ için ikinci mertebe kinetiğın geçerli olduğu gözlenmiştir	Sada, et al., 1979(a)
NO ve NO ₂ karışımı	Sodyum hidroksit sodyum sülfıt ve karbonatlı amonyak çözeltisi	Paralel akımla çalışan dolgulu kolon	Fazla miktarlarda NO ve NO ₂ karışımları karbonatlı amonyak çözeltisinde absorplanarak, nitrat elde edilmeye çalışılmıştır. Her bir akış rejiminde [film akış, damlatmalı (trickle film flow) vurutulu akış (pulse flow), kabarcıklı akış (bubble flow) ve püskürtmeli akış (spray flow)] k _L ve a farklı olacağından nitrat üretiminin de akış rejimine bağılı olarak değışeceğı belirtilmiştir.	Ninomiya and Fuji, 1978
NO ₂ ve NO, NO ₂	Zayıf bazik çözeltiler	kabarcıklı (bubbling) tip ve düzgün yüzeyli (flat	NO _x derişiminin 5-5000 ppm aralığında değışen değıerleri için çalışma yapılmış, tepkime kinetiğının NO ₂ derişiminin 800 ppm' den büyük değıerlerinde NO ₂ derişiminin ikinci kuvvetiyle, 800 ppm'in altındaki derişimlerde NO ₂ derişiminin 3/2. kuvvetiyle, NO ve NO ₂ 'in	Komiyama and Inoue, 1980

Çizelge 3.2. (devam)

Absorplanan gaz	Absorplandığı ortam	Absorplayıcı tipi	Açıklama	Kaynak
$\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$	HNO_3 çözeltisi	surface) tip absorplayıcı kolon Akım(flow) reaktörü	absorplanması durumunda $3/4$. kuvvetiyle kütle aktarım katsayılarının büyük olduğu durumlarda ise NO_2 derişiminin birinci kuvvetiyle değiştiği belirtilmiştir. Çalışmacılar, yatışkın durumlar için film modelini esas almışlardır. Sıvı fazda olduğu kadar gaz fazında da gerçekleşen $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$ absorpsiyonuyla HNO_3 üretiminde, NO ve O_2 arasındaki tepkimenin önemli olduğu belirtilmiş, tepkime kinetiği üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda, tepkimenin NO'e göre ikinci, O_2'e göre birinci mertebeden olduğu $25\text{ }^\circ\text{C}$'da toplam üçüncü mertebe hız sabiti değerinin ise $8.8 \times 10^6 (\text{cm}^3/\text{mol})^2/\text{s}$ olduğu belirtilmiştir.	Pogrebnaya, et al., 1975

Çizelge 3.2. (devam)

Absorplanan gaz	Absorplandığı ortam	Absorplayıcı tipi	Açıklama	Kaynak
$\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$	Su ve H_2SO_4 , NaOH ve ve Na_2SO_3 sulu çözeltileri	Küresel (Beş adet küreli) absorplayıcı	25 °C ve 1 atm şartlarında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar, gaz karışımında denge halinde bulunan NO_2 ve N_2O_4 'den, N_2O_4 'in NO_2 'e göre daha hızlı çözündüğü ve suyla tepkimeye girdiğini göstermiştir. Çözeltideki tepkimenin N_2O_4 'e göre birinci mertebeden olduğu belirtilmiştir. Ayrıca H^+ ve OH^- iyonlarının absorpsiyon hızında çok az etkili olduğu, fakat 0.1 M Na_2SO_3 çözeltisindeki absorpsiyonun suya göre 2.5 katı daha hızlı olduğu belirtilmiştir. Çalışmada penetrasyon modeli esas alınmıştır.	Kameoka and Pigford, 1977
$\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$	Su	Delikli tep- sili kolon	Literatürden bulunan kinetik ve denge sabitleri kullanılarak, matematiksel bir model geliştirilmiştir. Gaz ve sıvı akım hızlarının ve besleme gaz derişiminin, sıvıda tutunma etkinliğine etkisi, üç plakalı bir kolonda deneysel olarak belirlenmiştir.	Counce and Perona, 1980

Çizelge 3.2. (devam)

Absorplanan gaz	Absorplan- dığı ortam	Absorplayıcı tipi	Açıklama	Kaynak
NO _x	Su	-	Azot oksitlerinin suda absorpsiyonunun incelendiği çalışmada sıcaklığın ve nitrik asit derişiminin etkileri üzerinde durulmuş, nitrik asit-NO-N ₂ O ₄ arasındasi denge- nin sıcaklıktan bağımsız olduğu ancak, nitrik asit derişimiyle değiştiği gözlenmiştir.	Carberry, 1959
NO _x	Su	Delikli tepsili kolon	NO _x lerin suda absorpsiyonunun dinamiği, tepkime mekanizması sonuçlarıyla açıklanmıştır. Temel kinetik ve denge sabitlerinden hesaplanan hız denklemleriyle, ölçülen absorpsiyon etkinlikleri iyi bir uyum göstermektedir.	Andrew and Hanson, 1961
NO _x	Bazik sodyum hipoklorit çözeltisi			Krueger and Schmitz, 1970

Çizelge 3.2. (devam)

Absorplanan gaz	Absorplandığı ortam	Absorplayıcı tipi	Açıklama	Kaynak
NO _x	Seyreltik HNO ₃ çözeltisi	Delikli tep-sili kolon	NO _x lerin, üç kademeli bir kolonda seyreltik HNO ₃ 'de absorpsiyonu, sıvı akım hızı, toplam gaz hızı, gaz akımındaki NO _x kısmi basıncı, asit molaritesi ve yoğunlaşabilen gaz (buhar), hızının etkisi göz önüne alınarak incelenmiştir.	Counce and Perona, 1979(a)
NO _x	Su	Dolgulu kolon	Intaloks eğreri (Intalox saddles) ile dolu bir kolonda NO _x 'leri için % 97'ye ulaşan giderme verimi gözlenmiştir. Atmosfer basıncında yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler, kütle aktarımı, kinetik ve denge verilerini esas alan matematiksel modelle hesaplanan giderme verimi iyi bir uyum göstermektedir.	Counce and Perona, 1983
NO	Su	-	HNO _x -NO _x -H ₂ O sisteminde, 40-60 °C sıcaklık aralığı ve 0.2-0.7 MP basınç aralığında IR spektrofometresi kullanılarak tepkime kinetiği çalışılmıştır.	Pinsker et al., 1987

Çizelge 3.2. (devam)

Absorplanan gaz	Absorplanıldığı ortam	Absorplayıcı tipi	Açıklama	Kaynak
N_2O_4	Su	Islak düz duvarlı kolon	25 ve 40°C larda NO_2 - N_2O_4 denge karışımının suda absorpsiyonu konusunda yapılan çalışmada, gaz fazındaki N_2O_4 derişimiyle ve ara yüzeyde aynı bileşğin kısmı basıncıyla doğrusal olarak değiştiği belirtilmiştir. Ayrıca absorpsiyon sırasında oluşan sisin meydana geliş sebepleri üzerinde durulmuştur.	Wendel and Pigford, 1958
N_2O_4	Su	Su jeti	NO_2 - N_2O_4 karışımı 0.06-0.3 atm basınç aralığında değişik uzunluklardaki su jetiyle temas ettirilerek yapılan absorpsiyon çalışmasında, N_2O_4 absorpsiyon hızının N_2O_4 kısmi basıncına ve jet uzunluğuna, bağlı olduğu gözlenmiştir. N_2O_4 ve su arasındaki tepkimenin birinci mertebe kinetiğe uyduğu belirtilerek, penetrasyon modeli esas alınmıştır.	Kramers, et al., 1961
NO_2 - SO_2 karışımı	NaOH ve Na_2SO_3	-	Sodyum sülfitin oluştuğu, SO_2 ile NaOH arasındaki tepkimenin, NO_2 ile NaOH arasındaki tepkimeye göre daha hızlı olduğu bulunmuştur. NO_2 ve SO_2 karışımının absorpsiyonu için, Na_2SO_3 çözeltisi kullanıldığında NO_2 'in absorpsiyon hızının	Takeuchi and Yamanaka, 1978

Çizelge 3.2. (devam)

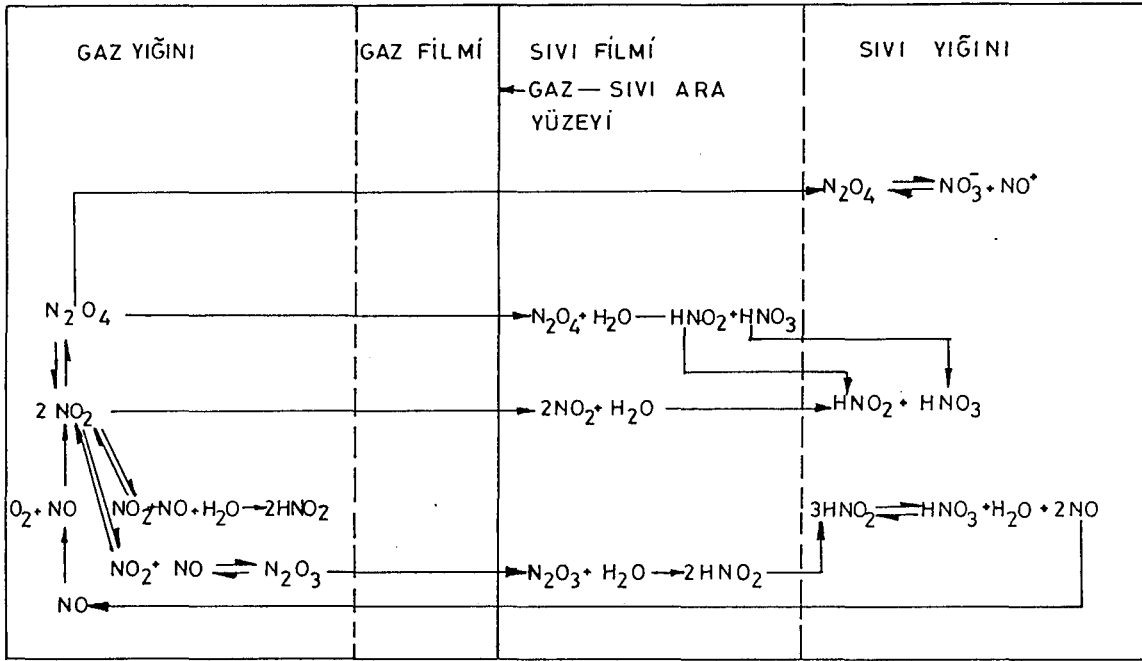
Absorplanan gaz	Absorplandığı ortam	Absorplayıcı tipi	Açıklama	Kaynak
NO-SO ₂ karışımı	Sodyum hipoklorit ve sodyum klorit çözeltileri	-	azaldığı gözlenmiş, bunun nedeni olarak da, son ürünün, HSO₃⁻ oluşturmak üzere SO₃²⁻ ile tepkimesinin, NO₂'in SO₃²⁻ ile tepkimesinden çok daha yavaş gerçekleşmesi gösterilmiştir. Ortamda SO₂'in bulunmasının, NO_x'in spesifik absorpsiyon hızını azalttığı belirtilmiştir.	Sada, et al., 1978 (c)
NO-SO ₂ karışımı	Fe ^{II} (EDTA) ve Fe ^{III} (EDTA) ilave edilmiş Mg(OH) ₂ sulu çözeltisi	-	Mg(OH) ₂ sulu çözeltisine, Fe ^{II} (EDTA) ve Fe ^{III} (EDTA) ilâvesiyle NO ve SO ₂ 'nin birlikte giderilmesinde, verimin arttığı belirtilmiştir.	Sada et al., 1982
N ₂ O ₅	Karbon (Charcoal) ve sulu charcoal	-	N ₂ O ₅ 'in sadece karbon üzerindeki absorpsiyonunun, NO'nin meydana geldiği redox tepkimesi eşliğinde gerçekleştiği ve ortama suyun da eklenmesi durumunda HNO ₃ oluşumunun da söz konusu olduğu belirtilmiştir.	Brauer, et al., 1986

Çizelge 3.2. (devam)

Absorplanan gaz	Absorplandığı ortam	Absorplayıcı tipi	Açıklama	Kaynak
NO ve SO ₂	FeSO ₄ ve Fe ^{II} (EDTA) içeren MgSO ₃ çözeltileri	-	NO'in FeSO ₄ ve Fe ^{II} (EDTA) ile kompleks vererek ürüne dönüştüğü tepkimeler için absorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu ve çözeltinin kolayca geri kazanıldığı belirtilmiştir.	Sada et al., 1978(b), 1980
NO	Fe ^{II} iyonunun sitrat(cit), nitrilo triasetat (NTA) EDTA ve imino diasetat (IDA) kompleks çözeltileri	-	NO'in belirtilen absorpsiyon ortamında pH'a ve sıcaklığa bağlı olarak verdiği tepkimenin denge sabiti, entalpi ve entropi değerleri belirlenmiştir. Fe ^{II} (EDTA), Fe ^{II} (IDA) ve Fe ^{II} (NTA) çözeltilerinin absorpsiyon kapasitesinin Fe ^{II} (cit) ilâvesiyle arttığı gözlenmiştir.	Griffiths and Chang, 1986
NO _x	Su	Delikli tepsilili absorpsiyon kolonu	7 atm ve 30°C şartlarında kolona giren gaz karışımında bulunan NO'in % 98'i absorplanarak, % 60'luk HNO ₃ çözeltisi oluşturacak şekilde tasarımı yapılan kolonda raf sayısı 9 olarak bulunmuştur.	Demir, 1983

Çizelge 3.2. (devam)

Absorplanan gaz	Absorplan- dığı ortam	Absorplayıcı tipi	Açıklama	Kaynak
NO _x	Sulu nit- rik asit	Kabarcık başlıklı (bubble cap) ve delikli tepsili kolon	Azot oksitlerinin sulu nitrik asit çözelti- lerinde absorpsiyonun incelendiği çalışmada kütle aktarım mekanizmasında yer alan ana bi- leşenin N ₂ O ₄ olduğu belirtilmiştir. Asit de- rişimi ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ak- tarım katsayıları için bağımlı tılar türetilmiş- tir.	Miller, 1987



Şekil 3.1. Azot oksitlerinin suda absorplanması ile ilgili kimyasal tepkime ve kütle aktarım olaylarını birleştiren mekanizma (Counce and Perona, 1983).

Azot oksitlerinin ıslak ortamlarda absorpsiyonu eşanlı homojen (gaz ve sıvı) ve heterojen (gaz-sıvı) kimyasal tepkimeli kütle aktarım süreçleri aracılığı ile gerçekleşir. Çok sayıda bileşenden oluşan böyle bir ortamda aynı bir bileşenin gaz-sıvı dengesi söz konusu olduğu gibi, bileşenlerin birbirlerine kimyasal dönüşümü ve fazlar arası kütle aktarımı da karmaşık mekanizmayı tamamlayan faktörlerdir.

Bu nedenle, gerçek bulgulara ulaşabilmek için çalışmalarda, yukarıda anılan tüm basamakların birlikte ele alınması gerekir. Ancak, günümüze dek yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar, çok sayıda basitleştirici varsayımlar neticesinde bulunan çelişkili verileri yansıtmakta ve çoğunlukla gerçekçi görünmemektedir.

Çizelge 3.3. NO_2 - N_2O_4 gazlarının sulu ortama aktarımı için kinetik ve aktarım katsayıları

Sistem	Sıcaklık (°C)	$H(k_1D)^{1/2} \times 10^3$ (kmol/m ² s.atm)	k_1 (s ⁻¹)	$D \times 10^9$ (m ² /s)	H atm/gmol N_2O_4 gmol çöz.	Kaynak
Islak duvarlı kolonda sulu ortama aktarım (iki fazlı sistem)	25	0.58	290	-	58	Wendel and Pigford, 1958
	40	0.54	1340	-	158	
Islak duvarlı kolonda sulu ortama aktarım (iki fazlı sistem)	25	1.10	-	-	-	Dekker, et al., 1959
	35	1.00	-	-	-	
Absorplayıcı sıvı su olduğunda deney sonuç- larından hesaplanan değerler (iki fazlı sistem)	25	1.10	-	-	-	Caudle and Denbigh, 1953
	35	2.50	-	-	-	
Delikli tepsili absorp- siyon kolonları (iki fazlı sistem)	25	-	50 (48)	-	-	Andrew and Hanson, 1961

Çizelge 3.3. (devam)

Sistem	Sıcaklık (°C)	$H(k_1 D)^{1/2} \times 10^3$	k_1 (s ⁻¹)	$D \times 10^9$ (m ² /s)	H	Kaynak
Su jetinde absorpsiyon (iki fazlı sistem)	20	0.77 ± 0.02	250±30	1.23	1.39±0.08 $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{atm}}$	Kramers, et al., 1961
	25	-	-	1.41	1.31 $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{atm}}$	
	30	0.89 ± 0.02	330±40	1.59	1.23 $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{atm}}$	
-	25	0.571	-	-	-	Corriveau and Pigford, 1971
Küresel absorplayıcı (iki fazlı sistem)	25	0.685	-	-	-	Kameoka and Pigford, 1977
Kısa Laminer su jeti (iki fazlı sistem)	10	0.80	-	-	-	Snoeck'in çalışması (Dekker, et al., 1959)
	20	0.77	-	-	-	
	30	0.82	-	-	-	
Düzgün yüzey(flat-surface) ve kabarcıklı (bubbling) absorplayıcılar (iki fazlı sistem)	15	-	554	0.9-1.0	-	Komiyama and Inoue, 1980

3.1.1. Azot oksitlerinin sulu ortamlarda oluşturduğu tepkimeler ve mekanizmaları

Şekil 3.1 ve önceki konularda verilen bilgilerden de anlaşılabilir olduğu gibi, yalnızca su, azot monoksit ve oksijenin birlikte bulunduğu ortamlarda oluşan çeşitli azot oksitlerinin, gaz fazında kendi aralarında, sıvı fazda su ile ve suda çözünen bileşenlerin kendi aralarında verdikleri çok sayıda tepkime ürünü vardır.

Düşük sıcaklıklarda ve normal atmosferik koşullarda azot monoksitin, ortamdaki oksijeni de kullanarak homojen gaz fazında denge tepkimesi ile önemli miktarda NO_2 oluşturduğu daha önce bahsedilmiştir. Bodenstein (1918), Greig and Hall (1967), Carberry (1959) tarafından yapılan çalışmalar, toplam tepkimenin (Çizelge 2.1, D.1)



basamaklarından oluşan bir mekanizma ile ifade edilebildiğini ve hızı kontrol eden basamağın son tepkime olduğunu göstermiştir.

Böylece hızı kontrol eden basamak için

$$r = k_3[\text{NO}_3][\text{NO}] \quad (3.1.2a)$$

yazılabilir. Ancak tepkimede oluşan kararsız ara ürün için Bodenstein yatışkın hal (quasi steady state) prensibinin geçerliliği varsayılabilir olduğundan (Hill, 1977)

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_1[\text{NO}][\text{O}_2] - k_2[\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}_3][\text{NO}] = 0 \quad (3.1.2b)$$

denkleminde, $[\text{NO}_3]$ ara madde derişimi çekilerek,

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1[\text{NO}][\text{O}_2]}{k_2+k_3[\text{NO}]} \quad (3.1.2.c)$$

3.1.2.a bağıntısında yerine konulursa, mekanizmayı belirleyen kinetik ifadenin (3.1.2a)

$$r = \frac{k_3k_1[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}{k_2+k_3[\text{NO}]} \quad (3.1.2.d)$$

şeklinde veya yavaş tepkimenin hız sabiti olan k_3 değerinin, k_2 yanında ihmal edilebileceği ($k_3 \ll k_2$) varsayılarak,

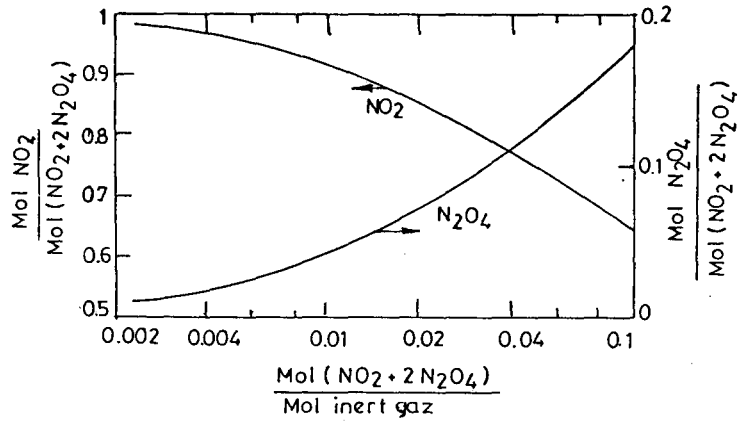
$$r = \frac{k_3k_1}{k_2} [\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad (3.1.2.e)$$

şeklinde toplam üçüncü mertebeden olduğu anlaşılır (bu çalışma). Toplam üçüncü mertebeden olan bu tepkimenin hızının, negatif sıcaklıklara bağlı olduğu bilinmektedir (Carberry, 1959).

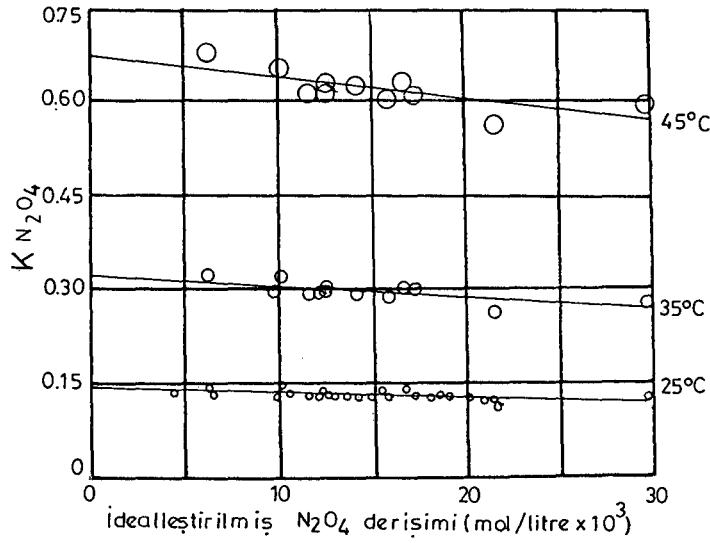
Böylece oluşan NO_2 , bir taraftan homojen gaz fazında gaz halindeki dimerine ve ortamda bulunan NO ile kararsız diazot trioksit bileşiğine dönüşürken (Verhoek and Daniels, 1931), diğer taraftan bu gazın oluşan dimerinin eşanlı gaz-sıvı dengesi (Counce and Perona, 1980, 1983) de söz konusudur (Ek Açıklamalar-A).

Azot dioksit gazının doğrudan suda çözünmesini belirleyen D.21 bağıntısına göre (Çizelge 2.1), NO_2 'in ancak % 50'si nitrit iyonlarına dönüşebilir. Ancak Morgan et al.(1967) bu dönüşümün % 63, NASN ise % 100 olduğunu bulmuşlardır (Moore and Moore, 1976).

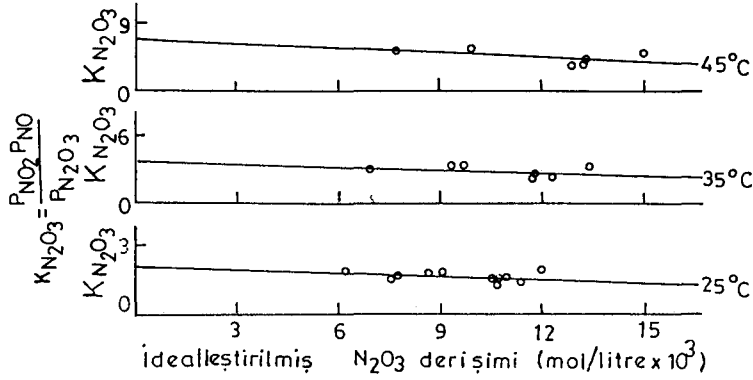
Gaz fazında azot dioksit ve dimeri arasındaki denge tepkimesi ile ilgili olarak bileşenlerin 1 atm ve 30°C koşullarında denge bileşimi ve bu tepkimenin denge sabitinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te gösterilmiş, N_2O_3 oluşumu yönündeki denge sabitinin sıcaklıkla değişimi ise Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Gaz fazında 1 atm ve 30 °C'da NO_2 ve N_2O_4 arasındaki denge (Sherwood et al., 1975).



Şekil 3.3. Gaz fazında $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ tepkimesi için denge sabitinin sıcaklıkla değişimi (Verhoek and Daniels, 1931).



Şekil 3.4. N_2O_3 oluşumu ile ilgili denge sabitinin sıcaklıkla değişimi (Verhoek and Daniels, 1931).

Oluşan dimerin (N_2O_4) bir kısmının, gaz fazındaki kısmi basıncına ve çalışılan sıcaklıktaki buhar basıncına bağlı olarak sıvılaşması, bu gazların absorplanmasında etkin olan en önemli basamaktır. Bu absorpsiyon işlemi, yalnız hava kirliliğini kontrol açısından değil, nitrik asit ve benzeri ürünlerin geri kazanılması ve çeşitli yan ürünlerin elde edilebilmesi açısından da önem taşır.

Gaz fazındaki NO_2 veya dimeri, 2.1.2 ve 2.1.3. basamakları veya bu basamakların toplamından oluşan 2.1.4 tepkimesi ($K_P = \frac{P_{NO}}{P_{NO_2}^3}$) aracılığı ile suda absorplanarak nitrik ve nitroz asitlerin ve azot monoksitin oluşmasına yol açar (Kramers, et al., 1961). Şekil 3.5, bu toplam tepkimenin denge sabitinin çeşitli sıcaklıklarda (0-75 °C), ortamdaki nitrik asit derişimiyle değişimini göstermektedir. Azot dioksit ve dimerinden oluşan bir karışımın suda absorplanma hızının, 2.1.2 bağıntısına göre, N_2O_4 derişiminin birinci,

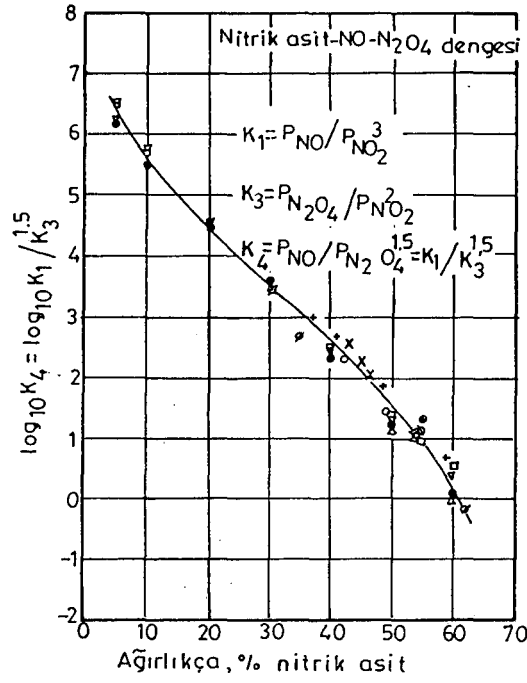
NO_2 derişiminin ikinci kuvvetine bağlı olduğu anlaşılabılır*. Bu bağımlılık, deneysel verilerle (şekil 3.6) de kanıtlanmıştır.

şekil 3.1 ve izelge 2.1'den de anlaşılacağı gibi NO ve NO_2 arasındaki tepkimeden (D.55) oluşan N_2O_3 , gaz fazında hızla NO ve NO_2 'e parçalandığı gibi (Bkz. Bölüm 2.1.4), hızlı bir şekilde su ile tepkiyerek de nitröz asit oluşturur (D.27). Kararsız HNO_2 , sıvı yığının da kolayca bozunarak tekrar NO oluşturur (D.22). Azot monoksit, sudaki çözünürlüğü çok az olduğundan, sıvı fazdan, gaz fazına desorbe olma eğilimi gösterir (Verhoek and Daniels, 1931). Bu nedenle NO 'in sıvı fazdaki, N_2O_3 'in ise gaz fazındaki derişimi genellikle oldukça düşük değerlerde bulunur.

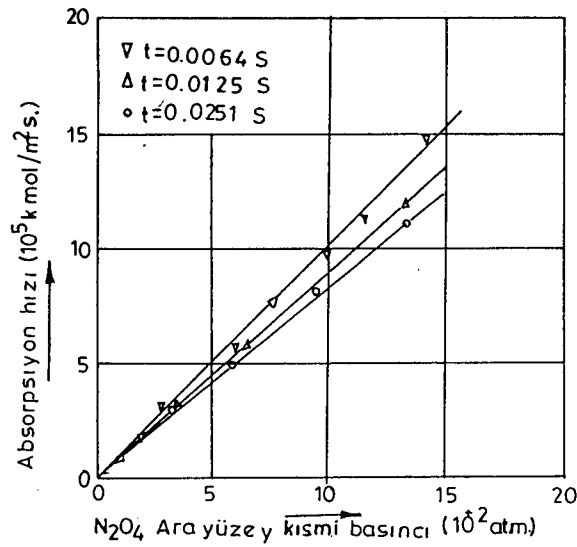
Özellikle sıvı filminde hızla absorplandığı bilinen (Komiya and Inoue, 1980; Counce and Perona, 1983; Sherwood, et al., 1975) N_2O_3 'in, oluşan nitröz asidin bozunmadığı varsayılarak hesaplanan, sudaki absorpsiyon hızları**, şekil 3.7'de arayüzeydeki N_2O_3 kısmi basıncına bağlı olarak gösterilmiştir. Corriveau (1971)'nın verileri arayüzeyde HNO_2 ve bunun suda çözünmesi sonucunda oluşan HNO_3 miktarının önemli olmadığını göstermektedir. Aksi halde ölçülen hızlar, N_2O_3 kısmi basıncının $\frac{1}{2}$ kuvvetiyle orantılı olan HNO_2 kısmi basıncı ile de doğrusal şekilde değişirdi . Diazot trioksitin absorpsiyon hızının bu bileşenin kısmi basıncı ile doğrusal olarak değişmesi, sulu ortama aktarılan üç değerlikli azot bileşiğinin N_2O_3 olduğunu göstermektedir (Sherwood, et al., 1975).

* Azot dioksit ve dimerinden oluşan bir karışımın sudaki absorpsiyon hızı, asiditedeki değişimi belirlemek üzere, asit-baz titrasyonu ile, sulu H_2SO_4 ve NaOH çözeltilerindeki absorpsiyon hızı ise (bu durumda asidite değişimi çok belirgin olamayacağından) yükseltgenme-indirgenme titrasyonları yardımıyla incelenebilir (Komiya and Inoue, 1980).

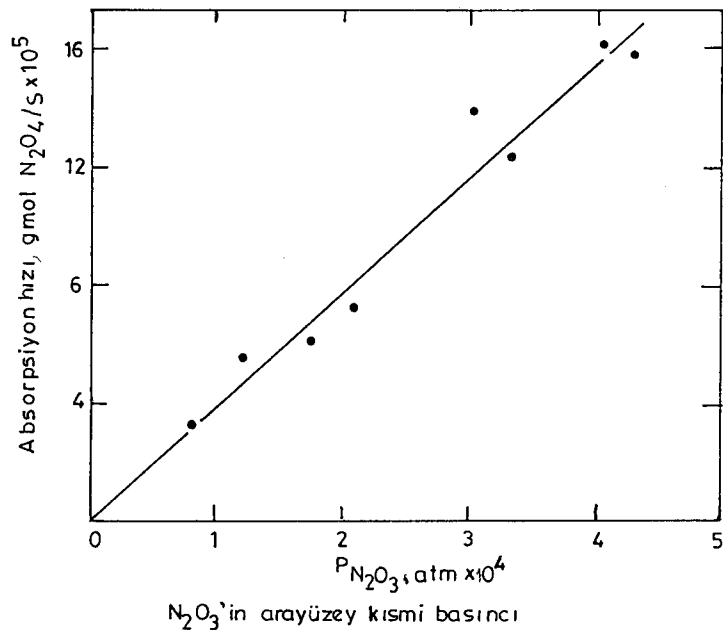
** Sıvı fazda NO_2^- ve NO_3^- iyonlarının kimyasal analizi yapılarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.5. $3/2 N_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + NO$ tepkimesinin denge sabitinin HNO_3 derişimiyle değişimi (Carberry, 1959) (Not: Semboller 0-75 °C arasındaki çeşitli sıcaklıklarda elde edilen verileri göstermektedir).



Şekli 3.6. 20 °C'da, laminer bir jet absorplayicisinde absorpsiyon hızının N_2O_4 arayüzey kısmi basıncına bağımlılığı (Kramers, et al., 1961).



Şekil 3.7. Diazot trioksitin absorpsiyon hızının arayüzey kısmi basıncına bağımlılığı (Sherwood, et al., 1975).

Bu bölümde özetle verilen kinetik mekanizmaların ve gaz-sıvı fiziksel faz dengeleri sonucunda oluşan bileşenlerin kütle aktarım hızları, önemli ölçüde çalışılan sistemin tasarımına ve çalışma parametrelerine bağlıdır. Bu

nedenle, takibeden bölümde, söz konusu absorpsiyon sürecine etki eden tasarım parametreleri ve kütle aktarım prensipleri hakkında kısa bilgi verilecektir.

3.1.2. Gaz absorpsiyonuna etki eden önemli tasarım parametreleri ve kütle aktarım prensipleri

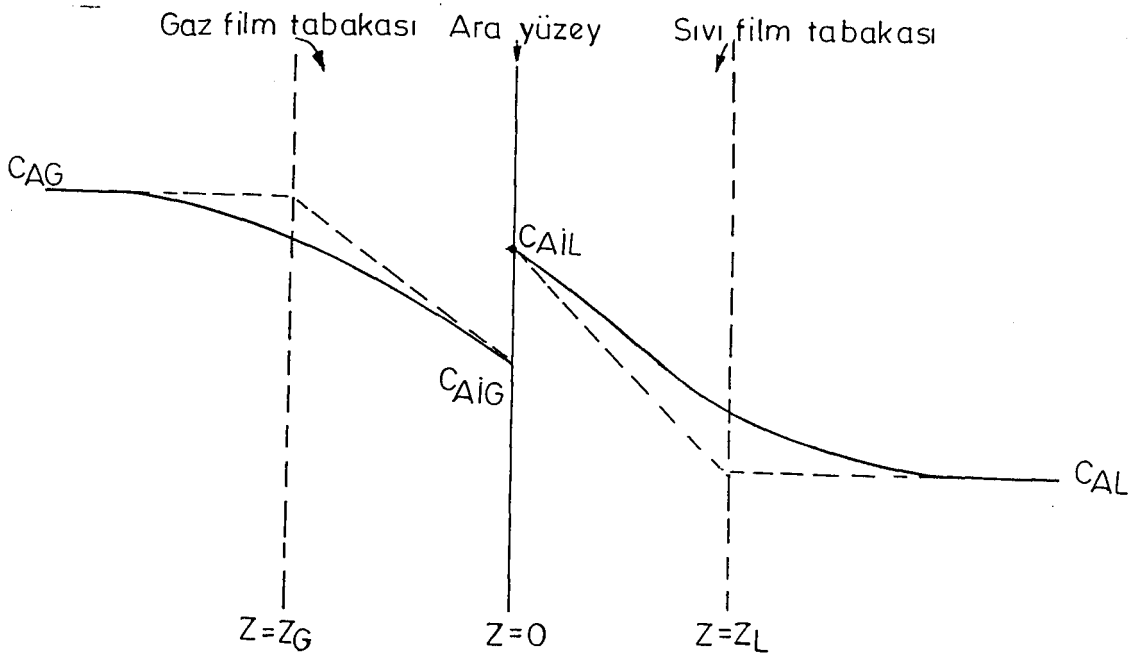
Bir gaz karışımını oluşturan bileşenlerden bir kısmının uygun bir sıvı ortamda absorplanarak tutulmasındaki etkinlik, bu gazların sıvıdaki çözünürlüğüne besleme akımlarındaki derişimlerine ve kısmi basınçlarına bağlı olduğu kadar, basınç ve sıcaklık gibi termodinamik işletme parametrelerine ve gaz-sıvı temas süresi, fazların akış hızı ve akış rejimleri, fazlararası temas yüzey alanı ve akım doğrultuları gibi absorplayıcı tipine bağlı tasarım parametreleriyle de değişim gösterir. Kimyasal tepkimeli sistemlerde bu etkinlik, sürece uygun kütle aktarım modelleri esas alınarak ve gerçekçi varsayımlar yapılarak hesaplanabilir. Varsayılan kütle aktarım modeline ve kinetik mekanizmaya bağlı olarak, yukarıda anılan parametrelerin, azot oksitlerinin absorpsiyonunda oynadığı rolü açıklamadan önce aşağıda genel kütle aktarım prensipleri hakkında kısa bilgi verilmesi yerinde olur.

3.1.2.1. Kütle aktarım kuramlarının genel açıklaması

Mevcut kütle aktarım kuramlarının hemen hiçbirisi tüm sistemler için geçerli ve pratik olmamakla birlikte, bazıları en azından özel hallerde, deney sonuçlarını açıklayabilecek niteliktedir. Bu bölümde, günümüzde en yaygın kullanılan üç farklı kütle aktarım kuramı kısaca açıklanacaktır.

a. İki film modeli: Akışkanlar arasındaki kütle aktarımını detaylı bir şekilde değerlendiren bu ilk model, aşağıda izah edilecek diğer iki modele kıyasla daha az gerçekçi olmakla beraber, deneysel verilere uygulanmasındaki kolaylık açısından günümüze dek kullanılagelmıştır (Ekinci, 1984; Treybal, 1981; Froment and Bischoff, 1979).

Genellikle yatışkın durumdaki süreçlere uygulanabilen bu modele göre, fazlar arası temas arayüzeyinin her iki tarafında iki ayrı faza ait birer laminar film tabakası mevcuttur. Şekil 3.8'de şematik olarak gösterilen bu tabakaların taşınım direnç gösterdiği ve taşınımın tamamen yayılım (diffusion) yoluyla gerçekleştiği ve bu laminar tabakalarda derişimin uzaklıkla doğrusal şekilde değiştiği varsayılır.



Şekil 3.8. İki film modelinin şematik gösterimi

Bu nedenle, film içinde yayınlırlıkla kütle aktarımı için verilen I. Fick kanunu,

$$J_A^* = N_{Az} = -D \frac{dC_A}{dz} \quad (3.1.3)$$

ifadesi, gaz filminde

$$N_{AG} = -D \frac{C_{AG} - C_{AiG}}{0 - z_G} = \frac{D}{z_G} (C_{AG} - C_{AiG}) = k_G (C_{AG} - C_{AiG}) \quad (3.1.4)$$

ve sıvı filminde $C_{AiG} \neq C_{AiL}$ olmak üzere (arayüzeyde denge, kimyasal potansiyellerin eşitliğine bağlıdır)

$$N_{AL} = -D \frac{C_{Ail} - C_{AL}}{z_L - 0} = \frac{D}{z_L} (C_{AL} - C_{Ail}) = k_L (C_{AL} - C_{Ail}) \quad (3.1.5)$$

bağıntılarına indirgenir.

Yatışkın durumda 3.1.4 ve 3.1.5 ifadeleri birbirine eşit olacağından,

$$\frac{k_L}{k_G} = \frac{(C_{AG} - C_{Aig})}{(C_{AL} - C_{Ail})} \quad (3.1.6)$$

bağıntısı geçerlidir. Gazların sıvılardaki düşük çözünürlüğü nedeniyle arayüzeydeki gaz ve sıvı derişimleri arasında genellikle Henry bağıntısının ($C_{AL} = H P_{Ai}$) geçerli olduğu varsayılır.

Sıvı filminde sözde (pseudo) birinci mertebeden kimyasal bir tepkimenin gerçekleştiği yatışkın halde çalışan bir sistem için, Ek açıklamalar-B'de türetilen diferansiyel kütle denkliği (B.7 denklemi)

$$D \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = k_1 C_A \quad (3.1.7)$$

şekline indirgenir. İkinci mertebeden, homojen ve lineer olan bu diferansiyel denklem

$$Z=0'da \quad C_A = C_{Ail} \quad \text{ve} \quad Z=z_L'de \quad C_A = C_{AL} \quad (3.1.8)$$

sınır koşullarına bağlı olarak çözülürse

$$\gamma = \sqrt{\frac{k_1}{D}} z_L = \frac{\sqrt{k_1 D}}{k_L} \quad (3.1.9)$$

bağıntısı, Hatta sayısı olarak tanımlanmak üzere, sıvı filminde derişim dağılımı için

$$C_A = \frac{C_{Ail} \sinh \gamma (1 - \frac{z}{z_L}) + C_{AL} \sinh \gamma \frac{z}{z_L}}{\sinh \gamma} \quad (3.1.10)$$

ve ara yüzeydeki absorpsiyon hızı için 3.1.3 denkleminin de yardımıyla,

$$N_{AZ} \Big|_{z=0} = \frac{\gamma D_{AZ}}{z_L} \frac{C_{AiL} \cosh \gamma - C_{AL}}{\sinh \gamma} \quad (3.1.11)$$

veya

$$N_{AZ} = \frac{\gamma}{\tanh \gamma} \left(1 - \frac{C_{AL}}{C_{AiL}} \frac{1}{\cosh \gamma} \right) k_L C_{AiL} \quad (3.1.12)$$

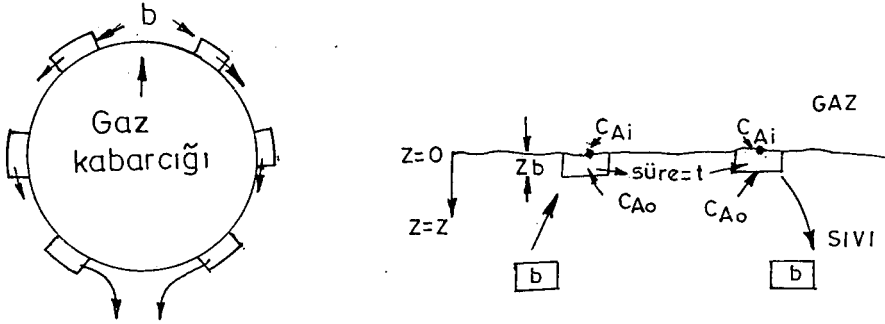
bağıntıları bulunur (Ek açıklamalar-C)(Froment and Bishoff, 1979, p.310).

İki film modeline kıyasla daha gerçekçi varsayımlara dayanan ve aşağıda izah edilecek olan penetrasyon ve yüzey yenileme modellerinde herhangi bir noktada yüzeyin, değişik yaşlara sahip elemanlardan oluşan bir mozaik şeklinde olduğu düşünülür. Bir eleman, belirli bir süre yüzeyde kalarak gazla temas eder. Elemanın kütle aktarımına elverişli bir hacim kapasitesi vardır ve yüzeyde kalışı sırasında durgun olup bazı araştırmacılara göre sonsuz derinlikte, diğer bazı araştırmalara göre ise belirli bir derinlikte olduğu varsayılır. Elemanlar yüzeyde iken, bu elemanlardan herbirinin, yaşına ve bu nedenle oluşan derişim profiline bağlı olarak, değişik hızda absorpsiyon gerçekleştirdiği düşünülür. Belirli bir temas süresi sonunda eleman, sıvı yığılmasından gelen başka bir elemanla yer değiştirir. Bu yer değiştirme mekanizması, türbülense veya cihazın akım karakteristiklerine bağlı olabilir. Örneğin, dolgulu bir absorptlayıcı yatağında sıvı, partiküller üzerinden laminar akımla akmakta, ancak, partiküller arasındaki temas noktalarında ve boşluklarda karışmakta ve böylece taze elemanları sıvı yüzeyine iletmektedir. Yüzey yenileme modelleri, filmdeki sıfır kapasite kısıtlamasını ortadan kaldırarak, yüzeyde elemanların yaşlarına bağlı bir profilin oluşmasını gözönüne alır. Bu nedenle, bu modeller, esasen yatışkın olmayan hal davranışını gösterir. Ayrıca yüzey elemanları için bir yaş dağılım fonksiyonunun ($f(t)$) varlığını gözönüne alır. Böylece ilgili noktada yüzeyin ortalama absorpsiyon hızının (N_{AZ})

$$N_{AZ} = \int_0^{\infty} N_{AZ}(t) f(t) dt \quad (3.1.13)$$

bağıntısı yardımıyla bulunması gerekir. Burada $N_{AZ}(t)$, yüzeyi oluşturan t yaşındaki bir mozaik elemanında absorpsiyon hızını simgelemektedir.

b. Penetrasyon modeli: İlk kez Higbie (1935) tarafından ileri sürülen bu modelde (Sherwood, et al., 1975; Demir, 1983; Ekinci, 1984; Treybal, 1981, Froment and Bischoff, 1979; Alpay, 1984) kütle aktarımı için gerekli temas süresinin, yatışkın halin gerçekleşmesine yetmeyecek kadar kısa olduğu varsayılır. Şekil 3.9'dan da anlaşılabilceği gibi sıvıda çözünebilen bir gaz kabarcığı, sıvı içinde yükselir-



Şekil 3.9. Penetrasyon teorisi

ken başlangıçta kabarcığın tepesinde bulunan sıvı elemanı (b), kabarcık yüzeyinden aşağıya doğru kayarak, kabarcık çapına eşit bir mesafe kadar yükseldiği süre (t) boyunca bu kabarcıkla temas eder ve tekrar sıvı kitlesi içine geri döner. Başlangıçta b sıvı paketi (eddy) içinde çözünmüş olan A gaz bileşeninin derişimi sıfırdır. Kendi içinde durgun olan bu paketçik arayüzeyde gaz ile temas ettiğinde, derişimi, arayüzeydeki denge değerine yükselir ve temas süresi boyunca çözünen A gaz bileşeni, yatışkın olmayan hal koşullarında şekilde gösterilen z doğrultusunda, sıvı elemanına aktarılır. Temas süresinin kısa olması nedeniyle sıvı derinliğinin sonsuz olduğu varsayılabilir. Herhangi bir anda sıvıda derişim farkının olduğu derinliğe "penetrasyon derinliği" ($\sqrt{D/k_1}$) adı verilir. Yatışkın olmayan durumda tüm

moleküllerin temas süresinin aynı olduğunun varsayıldığı bu model için Ek açıklamalar B.7 denklemi, tepkimenin olmadığı bir sistem için,

$$\frac{\partial C_A}{\partial k} = D \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (3.1.14)$$

şekline indirgenir. Çok hızlı tepkimelerin olduğu sistemlerde de aynı bağıntı elde edilir. (Froment and Bischoff, 1977, p.328). Bu denklem, boyutsuz hale getirilerek analitik yolla (Bird, et al., 1960) veya Laplace yöntemiyle

$$z=0 \text{ da } C_A = C_{Ail}; \quad z=\infty \text{ da } C_A = 0; \quad t=0 \text{ da } C_A = 0 \quad (3.1.15)$$

sınır ve başlangıç koşullarına bağlı olarak çözülürse ortalama temas süresi t_c olmak üzere derişim dağılımı için

$$C_A = C_{Ail} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt_c}} \quad (3.1.16)$$

ve ara yüzeydeki absorpsiyon hızı için

$$N_{AZ} \Big|_{z=0} = 2C_{Ail} \sqrt{\frac{D}{\pi t_c}} = k_L C_{Ail} \quad (3.1.17)$$

bağıntıları bulunur (Ek açıklamalar-C). Denklemden de görüldüğü gibi ortalama temas süresinin artması, aktarılan miktarın azalmasına yol açar. Ayrıca bu ortalama temas süresi, karışmanın fazlalaşması (turbulence) ile ters orantılı olduğundan karışma derecesinin artması, aktarılan miktarın artmasına yol açar (Ekinci, 1984).

Sıvı filminde sözde (pseudo) birinci mertebeden kimyasal bir tepkimenin gerçekleştiği yatışkın olmayan bir sistem için, Ek açıklamalar B.7 denkliği

$$D \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - k_1 C_A = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (3.1.18)$$

3.1.15 denkleminde verilen başlangıç ve sınır koşullarına bağlı olarak çözülürse, derişim dağılımı için

$$C_A = C_{Ail} \left[\frac{1}{2} \exp\left(-z\left(\frac{k_1}{D}\right)^{1/2} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} - (k_1 t)^{1/2}\right)\right) + \frac{1}{2} \exp\left(z\left(\frac{k_1}{D}\right)^{1/2} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} + (k_1 t)^{1/2}\right)\right) \right] \quad (3.1.19)$$

ve herhangi bir t anındaki absorpsiyon hızı için,

$$N_{A_z}(t) = (k_1 D)^{1/2} (C_{Ail}) \left[\operatorname{erf}(k_1 t)^{1/2} + \frac{e^{-k_1 t}}{(\pi k_1 t)^{1/2}} \right] \quad (3.1.20)$$

ortalama absorpsiyon hızı için ise

$$Q = \int_0^t N_{A_z}(t) dt \quad (3.1.21)$$

eşitliği yardımıyla

$$N_{A_z} = \frac{Q}{t} = (k_1 D)^{1/2} C_{Ail} \left[\left(1 + \frac{1}{2k_1 t}\right) \operatorname{erf}(k_1 t)^{1/2} + \frac{e^{-k_1 t}}{\sqrt{\pi k_1 t}} \right] \quad (3.1.22)$$

bağıntıları bulunur (Bkz. Ek Açıklamalar C.2)

c. Yüzey yenileme modeli: Yüzey yenileme modelinde sıvı yüzeyinin farklı yaşlardaki elemanlardan oluşan bir mozaik görünümüne sahip olduğu düşünülür. Bu durumda yüzeyde absorplanma hızı, her bir elemanın absorpsiyon hızlarının belirli bir dağılım fonksiyonuna göre ortalaması şeklinde tanımlanır. Higbie (1935)'nin, penetrasyon teorisi, yüzey yenileme teorisinin özel bir hali olup, her bir elemanın yer değiştirmeden önce, gazla aynı süre temasta olduğu varsayılır. Danckwerts (1951)'in yüzey elemanlarının tamamen rastgele yer değiştirmesine dayanan dağılım fonksiyonu yaklaşımı ise

$$f(t) = se^{-st} \quad (3.1.23)$$

tanımıyla başlar (Froment and Bischoff, 1979; Ekinci, 1984; Treybal, 1981). Dağılım fonksiyonunun tanımı gereği t ve $t+dt$ süresi arasında kalan zaman diliminde gazla temas eden yüzeyin kesri

$$f(t)dt = se^{-st} dt \quad (3.1.24)$$

şeklinde verilir. Aynı zamanda kesirlerle ilgilenildiği için, dağılım normalize edilerek

$$\int_0^{\infty} f(t)dt = 1 \quad (3.1.25)$$

yazılabilir. Böyle bir yaş dağılım fonksiyonu, yüzey elemanlarının yer değiştirme hızının

$$-\frac{df(t)}{dt} = sf(t) \quad (3.1.26)$$

şeklinde, t yaşına sahip yüzey elemanlarının sayısı ile veya kesri ile orantılı olduğu durumlarda ortaya çıkar. Bu denklemin integrasyonu sonucu, normalizasyon fonksiyonu da kullanılarak (3.1.23) denklemi elde edilir. Bu modelin parametresi olan s, yüzey elemanının yerdeğiştirmesi ile ilgili bir katsayıdır. Sonuçta f(t) için verilen bu bağıntı kullanıldığında 3.1.13 denklemiyle verilen ortalama absorpsiyon hızı

$$N_{AZ} = s \int_0^{\infty} N_{AZ}(t)e^{-st} dt \quad (3.1.27)$$

şeklinde bulunur.

Higbie (1935)'nin modelinde, tepkimesiz veya çok hızlı tepkimenin meydana geldiği sistemler için elde edilen (3.1.17) ifadesi, bu modelde öngörülen yaş dağılım fonksiyonu yardımıyla

$$N_{AZ} = 2 C_{AiL} \int_0^{\infty} \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} f(t) dt \quad (3.1.28)$$

şeklinde yazılarak, bu modele uygun hale getirilmiş ve absorpsiyon hızı için

$$N_{AZ} = C_{AiL} (Ds)^{1/2} = C_{AiL} k_L \quad (3.1.29)$$

ifadesi bulunmuştur.

Eğer bu model, 3.1.18 denkleminin, 3.1.15'te verilen sınır ve başlangıç koşullarında çözümü için kullanılırsa, derişim dağılımı için 3.1.19 denklemi, t yüzey yaşına sahip bir elemanın ani absorpsiyon hızı için 3.1.20 denklemleri elde edilir. Ortalama absorpsiyon hızı için 3.1.27 denklemi kullanılarak,

$$N_{AZ} = C_{Ail} (Dk_1 + k_L^2 / D)^{1/2} = k_L (C_{Ail} - C_{AL}) (1 + D k_1 / k_L) \quad (3.1.30)$$

bağıntıları bulunur (Froment and Bischoff, 1979, p.333; Counce and Perona, 1979b) (Bkz. Ek Açıklamalar C.3).

3.1.2.2. Azot oksitlerinin cihaz tasarımına bağlı olarak sulu ortamlarda absorplanma süreçlerinin kinetik ve kütle aktarım mekanizmaları eşliğinde incelenmesi

Daha önce debahsedildiği gibi, gaz fazında mevcut bulunan çeşitli azot oksitlerinin, aynı fazdaki oksijen ve su-buharı etkisiyle gaz fazında birtakım tepkimeleri oluşturdıkları ve bazı fiziksel denge süreçlerinde bulundukları açıktır. Böyle bir gaz karışımındaki bileşenlerin, sulu ortama aktarılarak tutulması sonucunda, çeşitli nedenlerle istenmeyen gazlar uzaklaştırılırken, nitrik asit gibi bazı endüstriyel ürünlerin üretimi de gerçekleştirilebilir.

Azot oksitlerinin absorplanması amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan ve Çizelge 3.2'de toplu halde gösterilen çeşitli absorplayıcı tipleri, gazı-sıvı temas süresi; akış hızı ve yüzey boyutları gibi parametrelerin kolaylıkla hesaplanabileceği tarzda tasarlanmıştır. Delikli tepsili kolon (Andrew and Hanson, 1961; Counce and Perona, 1979a, 1980), jet (Kramers, et al., 1961), ıslak düz duvarlı (Wendel and Pigford, 1958; Dekker, et al., 1959; Chambers and Sherwood, 1937; Eagleton, et al., 1948), ıslak küresel duvarlı (Kameoka and Pigford, 1977) ve dolgulu tip (Counce and Perona, 1983) absorplayıcıların kullanıldığı bu çalışmalarda, gaz ve sıvı fazlarının karışma (turbulence) olmaksızın, laminar akımla hareket ettiği, bu durumda düzgün

geometrik şekilli gaz-sıvı arayüzeyine dik olan yayınımla aktarım yönünde, sıvı yığınının ulaşım (convection) aktarımının önemli olmadığı varsayılmıştır.

Daha önce de belirtildiği gibi (Bölüm 3.1) çeşitli tipte absorplayıcılar kullanılarak gerçekleştirilen absorpsiyon işlemleri sırasında, eşanlı homojen ve heterojen kimyasal tepkimeli kütle aktarım süreçleri aracılığı ile gerçekleşen tepkimeler dizisinde, hızı kontrol eden basamak henüz kesin olarak aydınlatılamamıştır. Konu ile ilgili çalışmaların çoğunda gaz fazı direncinin ihmal edilmesine karşın, bu hususta literatürde birtakım çelişkiler göze çarpmaktadır (Wendel and Pigford, 1958). Örneğin Chambers and Sherwood (1937), uzun ıslak duvarlı kolonlarda nitrik asit ve sodyum hidroksitin sulu çözeltilerinde NO_2 absorpsiyonunun gaz filmi direnci ile kontrol edildiğini belirtirken, Eagleton, et al. (1948), aynı tip kolonlarda, derişik NaOH çözeltisinde, NO_2 absorpsiyon hızının, sıvı su ve çözünmüş NO_2 arasındaki yavaş tepkime ile sınırlandığını belirtmişlerdir. Ayrıca Peters and Holman (1955), uzun ıslak duvarlı kolonlarda NaOH ve NaCl sulu çözeltilerinde NO_2 - N_2O_4 absorpsiyonunun, N_2O_4 ve su arasındaki gaz-sıvı tepkimesi ile kontrol edildiğini öne sürmüşlerdir.

Gaz fazında NO ve NO_2 'in bulunduğu ortamlarda absorpsiyonun, gaz fazında N_2O_4 ve N_2O_3 bileşiklerinin oluşması, bunların suda çözünmesi ve sıvıda tepkimesi ile gerçekleştiği birçok çalışmacı tarafından kanıtlanmıştır (Komiya and Inoue, 1980; Counce and Perona, 1983; Andrew and Hanson, 1961). Bu nedenle azot oksitlerinin suda veya sulu çözeltilerde absorpsiyonu, kimyasal tepkime eşliğinde gerçekleşen bir kütle aktarım süreci olup, bu konuda yapılan çalışmalarda absorpsiyon hızları genellikle penetrasyon modeli esas alınarak bulunmuştur. Ancak bazı hallerde, yatışkın durumlar için, iki film (Bolshakof, 1934; Chambers and Sherwood, 1937; Eagleton, et al., 1948) ve gaz fazı direncinin ihmal edildiği tek film (sıvı filmi) modelinin

(Komiya and Inoue, 1980) kullanımına da rastlanmaktadır.

Birinci mertebeden kimyasal tepkimeli kütle aktarım süreçlerinde ortalama absorpsiyon hızları, penetrasyon modeline dayanan 3.1.22 denklemi yardımıyla analitik olarak bulunabilir (Ek Açıklamalar-C).

NO_2 ve N_2O_4 karışımlarının sulu ortamlardaki absorpsiyon hızlarının da gaz fazındaki (veya ara yüzeydeki) N_2O_4 derişiminin (kısmi basıncının) birinci kuvvetiyle doğrusal olarak değiştiği bilindiğinden (Bölüm 3.1), bu azot oksitlerinin sudaki absorpsiyon hızları, Kameoka and Pigford (1977), Kramers, et al. (1961), Wendel and Pigford (1958), Dekker, et al., (1959) ve Counce and Perona (1980)'nın çalışmalarında olduğu şekilde, penetrasyon teorisi kullanılarak

$$N_{AZ} = P_{Ai} H(Dk_1)^{1/2} \left[\left(1 + \frac{1}{2k_1 t}\right) \text{erf}(k_1 t)^{1/2} + \left(\frac{1}{k_1 t \pi}\right) e^{-k_1^2 t} \right] \quad (3.1.31)$$

veya

$$k_1 t > 1 \text{ için } N_{AZ} = P_{Ai} H(Dk_1)^{1/2} \left[1 + \frac{1}{2k_1 t} \right] \quad (3.1.32)$$

$$k_1 t > 10 \text{ için } N_{AZ} = P_{Ai} H(Dk_1)^{1/2} \quad (3.1.33)$$

bağıntıları yardımıyla incelenebilir.

Bölüm 3.1.2.1'de verilen 3.1.22 denkleminden başlayarak oluşturulmuş olan bu bağıntılarda absorplanan gazın derişiminin (C_{AL}), sıvının sonsuz derinliklerinde sıfır olduğu ve gaz-sıvı arayüzeyinde Henry denge bağıntısının geçerli olduğu varsayımları kullanılmıştır.

Yukarıdaki bağıntılarda yer alan $H(Dk_1)^{1/2}$ terimi, arayüzeyin ve arayüzeydeki kısmi basıncın birim değeri başına absorpsiyon hızını belirlemekte olup, absorplanan gazın (N_2O_4 , N_2O_3) arayüzeydeki kısmi basınçlarının ve absorpsiyon hızlarının deneysel tayini sonucunda hazırlanan doğruların eğimleri yardımıyla, analitik olarak kolayca bulunabilir (Şekil 3.6 ve Şekil 3.7) (Kameoka and Pigford, 1977; Wendel and Pigford, 1958). Farklı çalışmalarda bulunan

$H(Dk_1)^{1/2}$ değerlerinin Çizelge 3.3'te gösterildiği şekilde birbirlerine yakın oluşu, bu grubun, deneylerle ayrı ayrı belirlenen H ve k_1 değerlerine kıyasla daha güvenilir olduğunu gösterir. Ancak gaz fazı direncinin önemli olduğu durumlarda, bu terimin pek güvenilir olmadığı bilinmektedir (Kramers, et al., 1961).

Kramers, et al.(1961) Çizelge 3.2'de belirtilen koşullarda $NO_2-N_2O_4$ karışımının sulu ortamlarda absorpsiyonu ile ilgili olarak, $k_1 t > 1$ olduğu durumlarda ($t_1 < 0.03s$), P_{Ai} ve t parametrelerini ayrı ayrı ölçmüş, 3.1.32 bağıntısı yardımıyla Şekil 3.6'da verilen grafiği ve yukarıda bahsedilen grafiksel yöntem yardımıyla da Çizelge 3.3'te belirtilen $H(Dk_1)^{1/2}$ ve k_1 değerlerini bulmuşlardır.

Bir karşılaştırma yapabilmek amacıyla N_2O_3 ve N_2O_4 için bulunan benzer parametreler Çizelge 3.4'te toplu halde gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. Diazot trioksit ve diazot tetraoksit için penetrasyon model sabitlerinin karşılaştırılması

Absorplanan Bileşen	$k_1 (s^{-1})$	H (gmol/(ltatm))	$H(Dk_1)^{1/2}$ (gmol/cm ² .s.atm)
N_2O_4	300	1.39	0.57×10^{-4}
N_2O_3	12000	0.39	$1.59 \times 10^{-4} (*)$
* Şekil 3.7'deki doğrunun eğiminden (N_2O_3 'in absorpsiyon hızı ile ilgili toplam yüzey alanı Şekil 3.7 yardımıyla yaklaşık $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ olarak bulunmuştur).			

Bu çizelgeden de anlaşılabileceği gibi, diazot trioksit, suda, diazot tetraoksite kıyasla % 70 daha az çözüldüğü halde, Çizelge 3.3'te N_2O_4 için verilen k_1 ve H değerleri, N_2O_3 için yine literatürden (Sherwood, et al., 1975) bulunan değerlerle karşılaştırıldığında, su ile 40

kez daha hızlı birinci merdebeden bir tepkime vermektedir. Azot dioksit ve dimerinden oluşan karışımın ve azot monoksitin kısmi basınçlarının yaklaşık eşit olduğu durumlarda, N_2O_4 'in arayüzeydeki kısmi basıncının, N_2O_3 'in kısmi basıncına kıyasla 4 kat fazla olmasına karşın, N_2O_4 ve N_2O_3 'in absorpsiyon hızlarının eşit olması (Sherwood, et al., 1975) bunun bir kanıtıdır.

Bu çalışmanın kapsamı içinde yapılan literatür araştırması sırasında, diğer azot oksitlerinin absorpsiyon hızlarının benzer şekilde incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Aşağıda, gaz ve sıvı akım hızlarının, faz derişimlerinin, sıcaklık ve basıncın, çözünürlüğün, gaz fazına eklenen su buharının ve çeşitli absorplayıcı tiplerinin, NO_x giderme etkinliğine etkileri incelenmiştir.

Azot dioksit ve dimerinin sudaki absorpsiyon hızının gaz ve sıvı akım hızlarından çok az etkilendiği, ancak çok düşük akım hızlarında absorpsiyon hızının akım hızındaki az bir değişimle etkilenebildiği anlaşılmıştır (Denbigh and Prince, 1947; Wendel and Pigford, 1958). Buna karşılık Counce and Perona (1980), kademeli tip kolonlarda yaptıkları çalışmalarda, absorpsiyon hızının artan gaz akım hızıyla azaldığını, bu azalmanın kolondaki kalış süresindeki azalmayla ilişkili olduğunu açıklamışlar, sıvı hızındaki değişimin gaz-sıvı arayüzey alanını ve fazlar arası kütle aktarım katsayılarını etkilemesi açısından önem taşıdığını vurgulamışlardır.

Azot dioksit ve dimerinden oluşan gaz karışımının sulu HNO_3 ve $NaOH$ çözeltilerinde absorplanması sırasında, buhar fazında meydana geldiği gözlenen asit sisi de bazı çalışmacılara konu olmuştur (Chambers and Sherwood, 1937; Eagleton, et al., 1948; Peters, et al., 1955; Wendel and Pigford, 1958; Caudle and Denbigh, 1953; Harris, 1951; Simon, 1948). Bu sisin, homojen gaz fazında, NO_2 - N_2O_4 gaz karışımının ortamdaki su buharı ile tepkimesinden oluşan nitrik asitin

yoğunlaşması sonucunda meydana geldiği anlaşılmıştır. Ancak, sisin gözleendiği ve gözlenmediği çalışmalarda bulunan absorpsiyon hızlarının, aynı olduğu, dolayısıyla sisin varlığının absorpsiyon hızlarını etkilemediği kanıtlanmıştır. Ayrıca sisin gözleendiği durumlarda, kolonu terkeden gaz akımında NO'in de gözlenmesi, temas eden gaz ve sıvı fazları arasındaki sıcaklık farklarının sis oluşumunda rol oynadığını göstermiştir (Wendel and Pigford, 1958; Kramers, et al., 1961; Chambers and Sherwood, 1937).

Çözünürlüğü yüksek olan bir gaz (N_2O_4 gibi), suda absorplandığında, sudaki yüksek çözünme ve tepkime ısısı nedeniyle su yüzeyinin sıcaklığı artacağından, suyun bir kısmı buharlaşır. Bu su buharı, daha soğuk olan gaz akımına doğru yayınarak küçük damlacıklar halinde (fog veya mist), yoğunlaşır. Bu damlacıklarda absorplanan gaz (N_2O_4), damlacık içinde nitrik asit oluşturur.

Sisteme verilen gaz ve sıvı fazlarının sıcaklıklarında kasıtlı olarak farklılığın yaratıldığı çalışmalarda (Wendel and Pigford, 1958), önce yoğun bir sisin meydana geldiği, gaz sıcaklığı arttırıldıkça sis miktarının azaldığı ve sonuçta gaz ve sıvı sıcaklıkları aynı olduğu zaman, ortamda yalnızca gözlenebilen eser miktarda sisin kaldığı anlaşılmıştır. Beklendiği gibi, gaz sıcaklığı arttırıldıkça, sis oluşturmak üzere yoğunlaşacak olan su buharı miktarı da azalacaktır.

Azot dioksit-diazot tetraoksit gaz karışımının bu su damlacıklarında absorpsiyonu sonucunda, NO oluşacak ve nitrik asit çözeltilerindeki düşük çözünürlüğü nedeniyle bu azot monoksit, gaz akımına geçmeğe meyledecek ve çıkış gaz akımlarında NO gözlenmesinin nedeni olacaktır.

Azot dioksit-diazot tetraoksit gaz karışımı ve su veya NaOH çözeltileri arasındaki tepkime ısısı, yukarıda izah edildiği gibi bir kısım suyun buharlaşmasına, gaz fazına geçerek yoğunlaşmasına, gaz fazındaki NO_2 'i absorplamasına ve NO'i desorplamasına yol açar. NO_2 ve su damlacıkları arasındaki tepkime ısısı, gaz fazında sıcaklık yükselmesi-

ne neden olur. Sis oluşturan damlacıklar, çıkış gaz akımıyla birlikte kolonu terk edebileceğinden, sıvı fazın alkali olduğu durumlarda dahi asidik özellik gösterirler. Bu nedenle, literatürün benzer sistemlerde, sisin gözlenip gözlenmediğini yansıtan çelişkili sonuçlarına ve bu absorpsiyon işleminde homojen gaz fazı tepkimesinin var olup olmadığı tartışmalarına rağmen, ne sis oluşumu, ne de bir absorplayıcıdan çıkan gaz akımında NO'nin varlığı, NO₂ ve su arasında buhar fazı tepkimesinin söz konusu olduğunun bir kanıtı olarak kullanılabilir.

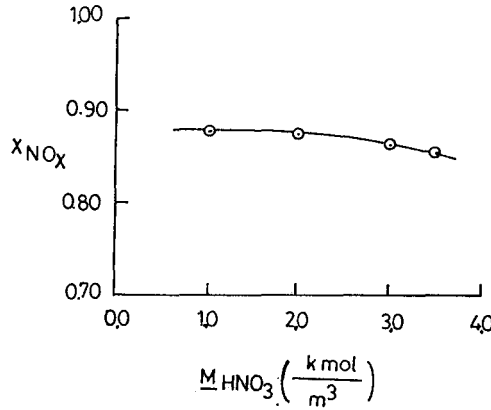
Jet absorplayıcılarda yapılan çalışmalar (Kramers, et al., 1961), NO₂ ve su arasındaki tepkimede açığa çıkan ısı miktarına bağlı olarak, jet absorplayıcıların sıvı yüzeyinde, genellikle en yüksek basınç ve en uzun kalış süresinde, en fazla 0.3 °C kadar bir sıcaklık yükselmesi olduğunu göstermiştir.

Azot oksit gazlarının su veya sulu ortamlarda absorpsiyonunun egzotermik karakterli oluşu ve ortamın asidik özellik göstermesi nedeniyle uygun malzeme seçimi ve soğutucu tasarımı da ilgilenilmesi gereken ayrı bir konudur (Sherwood, et al., 1975).

Absorpsiyon etkinliğindeki değişimi incelemek üzere, gaz fazına belirli oranlarda su buharının eklendiği çalışmalar da mevcuttur (Counce and Perona, 1979a; 1980). Çalışma sonuçları, sıvı çözeltide bulunan HNO₃ derişimleriyle bağdaştırılabilir. Şekil 3.10'dan da görüldüğü gibi, sıvı çözeltisindeki HNO₃ derişimi arttıkça, NO_x (NO+NO₂+2N₂O₄) gaz karışımının absorpsiyon etkinliği azalır. Düşük HNO₃ derişimlerinde, NO₂*(1) absorpsiyonuyla ilgili tepkimenin tersinirliği ihmal edilebilir. Ancak, N₂O₄'in Henry sabitinin, iyonik kuvvetle ters orantılı olduğu bilindiğinden (Hoftyzer and Kwanten, 1972), çözeltideki asit molaritesi

(1) NO₂*, NO₂+2N₂O₄ karışımını simgelemektedir."

arttıkça toplam NO_x absorpsiyonundaki azalma, beklenen bir sonuçtur. Çünkü asit kuvvetindeki artış, N_2O_4 'in çözünürlüğünün azalmasına neden olacaktır (Hill, 1977). Bu açıdan, besleme gaz akımına eklenen su buharı, bir taraftan sıvı ortamının HNO_3 açısından seyrelmesini, gaz basıncının ve gaz-sıvı arayüzeyinin artmasını sağlayarak absorplanma etkinliğini arttırırken, diğer taraftan ortam sıcaklığını arttırması nedeniyle NO gazının oksidasyon hızında azalmaya yol açar. Ancak, $3.5 \text{ kg su buharı/m}^3(\text{NO}_2^* + \text{hava})$ oranından daha fazla miktar su buharı beslenmesinin NO_x dönüşümünü azalttığı anlaşılmıştır (Counce and Perona, 1979a).

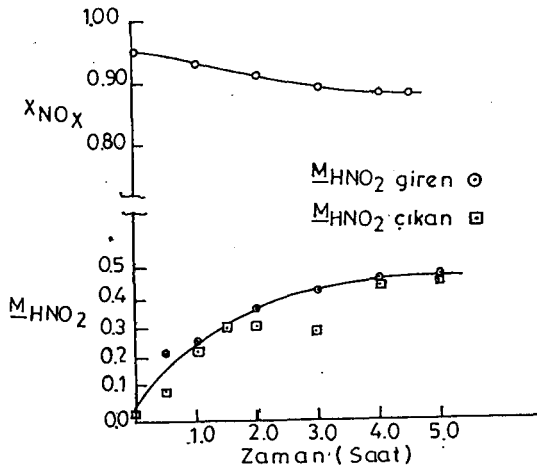


Şekil 3.10. Delikli üç tepsi içeren bir kolonda sıvı fazdaki HNO_3 derişimiyle NO_x absorpsiyonu arasındaki ilişki (Counce and Perona, 1979a).

Absorpsiyon etkinliğinin incelendiği çalışmalarda karşılaşılan bir başka ilginç konu da, ortamda nitroz asit (HNO_2) oluşumudur. Bilindiği gibi, NO_x gazlarının uzaklaştırılması yalnızca NO_2^* 'in absorpsiyonuna bağlı olmayıp, aynı zamanda NO 'in desorpsiyonuna ve daha sonra gaz fazında oksitlenmesine de bağlıdır. Böylece sistemde NO_2^* absorpsiyonu yanında N_2O_3 veya HNO_2 absorpsiyonu da söz konusu olacaktır. Çalışmalar, sıvıda HNO_2 birikiminin, NO_x uzaklaştırılma verimini azalttığını (Şekil 3.11), bu durumun, özellikle, kademeli ve dolgulu tip kolonlarda ve gaz fazında yüksek oranda su buharı bulunduğu hallerde söz konusu

olduğunu göstermiştir (Counce and Perona, 1979a, 1980, 1983; Andrew and Hanson, 1961). Bu tip kolonlarda HNO_2 birikimi, sıvı fazda, sıvının NO tutma kapasitesinin zamanla azalmasıyla bağdaştırılabilir.

Buna karşın jet ve ıslak düz duvarlı tip absorplayıcı-larda yapılan çalışmalar (Kramers, et al., 1961; Sherwood, et al., 1975), Bölüm 3.1'de de belirtildiği gibi, NO_2 - N_2O_4 karışımının suda absorpsiyonu sırasında, ortamda mevcut NO gazından kaynaklanan ve özellikle sıvı filminde hızla absorplandığı bilinen N_2O_3 'ün de aynı anda absorplanması nedeniyle, NO_2 - N_2O_4 karışımının gözlenen absorplanan miktarının, modelde N_2O_3 varlığı gözönüne alınmaksızın hesaplanandan fazla olduğunu göstermiştir. Ancak, NO_2 - N_2O_4 karışımından oluşan gaz beslemesinin, absorpsiyon sırasında NO gazı ile temasının önlenmediği tipte absorplayıcı tasarımı yapıldığında, (N_2O_3 oluşumu ve absorpsiyonu söz konusu olmadığından), aşırı absorpsiyonun gözlenmediği anlaşılmıştır.



Şekil 3.11. Delikli üç tepsi içeren bir kolonda, toplam NO_x dönüşümü ve sıvı fazdaki HNO_2 değişiminin yatışkın duruma erişmesi (Counce and Perona, 1979a, 1980)

Gaz fazındaki azot oksitlerinin uzaklaştırılması amacıyla tasarımı yapılan tüm absorplayıcılarda sıcaklık ve basıncın etkisi, genel gaz absorpsiyon işlemlerinde beklenen

yöndedir. Örneğin, nitrik asit üretim tesislerinde yapılan denemeler, nitrik asit üretimiyle sonuçlanan 2.1.4 tepkimesinin hızının, sıcaklıktaki düşme ve basınçtaki yükselmeye paralel olarak arttığını göstermiştir (Sherwood, et al., 1975). Sıcaklığın düşmesi, nitrik asitin üretildiği tepsil kolondaki kademeler arası boşlukta mevcut azot monoksitin oksitlenme hızını arttıracığından, azot dioksit üretim hızının artması, beklenen bir sonuçtur. Böylece ortamda N_2O_4 derişimi de artacağından (Sherwood, et al., 1975), absorpsiyon hızının artması doğaldır. Ayrıca mol sayısında azalma olan 2.1.4 tepkimesinin denge durumu basınçla da ilişkilidir. Basınç arttıkça, bu dengenin sağa kayacağı, NO_2 'in dimerine dönüşümünü hızlandıracağı ve NO 'in gazı fazında oksitlenme hızını arttıracacağı, böylece arayüzey yakınında yayınma ve tepkime hızının birlikte artacağı beklenir. Çalışmalar, böyle bir süreç için uygun olan minimum basıncın 7 atm. olduğunu göstermiştir (Ünal, 1985; Sherwood, et al., 1975; Carberry, 1976).

Ancak, bu amaçla tasarlanan cihazların kademe etkinlikleri hakkında çok az bilgi mevcuttur. Denge verileri ve kimyasal tepkime ve yayınma ile ilgili mevcut bilgileri, kademe etkinliği ile bağdaştırma konusunda ilk çalışmayı yapan Andrew and Hanson (1961), etkinliği (η), bir kademede absorplanan toplam yüksek oksitlerin (NO_2^* veya $NO_2 + 2N_2O_4 + N_2O_3 + \frac{1}{2}HNO_2$), kademeye giren toplam yüksek oksitlere oranı şeklinde tanımlamışlardır. Bu çalışmacılar, Şekil 3.12'de gösterildiği gibi, yüksek azot oksitlerinin suda absorpsiyonu sırasında dört farklı mekanizmanın var olduğunu ve bunlardan her birine ait bir kademe etkinliğinin söz konusu olduğunu belirtmişlerdir:

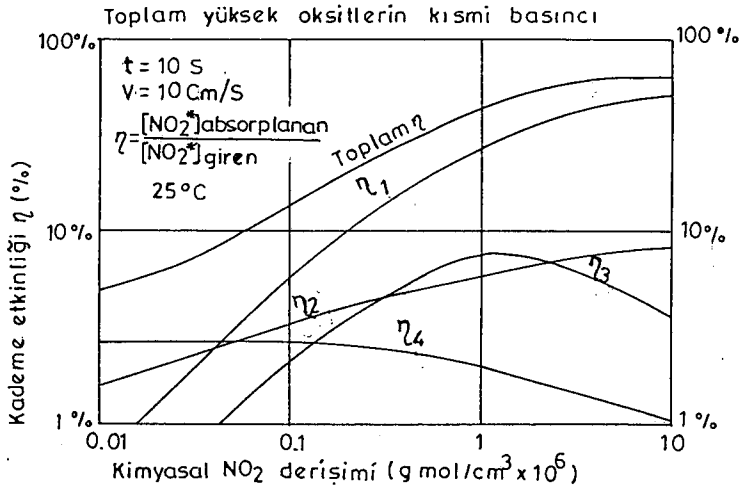
1. N_2O_4 'in absorpsiyonu ve sıvı filminde H_2O ile hızlı tepkimesi (η_1)

2. N_2O_3 veya HNO_2 absorpsiyonu ve sıvı filminde H_2O ile hızlı tepkimeleri (η_2)

3. Gaz yığnında muhtemelen asit sisi oluşturmak üzere N_2O_4 ve su arasındaki homojen tepkime ve oluşan nitrik asitin suda absorplanması (η_3)

4. NO_2 'in gaz ve sıvı filmleri arasında kütle aktarımı ve sıvı yığnında su ile yavaş tepkimesi (η_4)

Suyun üstten, azot dioksit gazının alttan verildiği dikey, tepsili kolonlarda gerçekleştirilen HNO_3 üretimi sırasında, 2.1.2, 2.1.3 ve 2.1.4 denklemlerinden de anlaşılacağı gibi, derişimin NO açısından yüksek olduğu ve en üst kademedede , etkinliklerin (kuramsal kademe performansı) en fazla olduğu, NO_2 derişiminin yüksek olduğu en alt kademe- de ise, N_2O_4 'in yayınma ve tepkime hızının ve dolayısıyla



Şekil 3.12. Kademe etkinliğinin tepkime mekanizmalarına göre değişimi (Andrew and Hanson, 1961; Sherwood, et al., 1975).

etkinliğin yüksek olduğu anlaşılmıştır. Ancak, N_2O_4 kısmi basıncının düşük olduğu daha seyreltik gaz karışımları için, N_2O_4 absorpsiyonunu içeren ikinci tepkime basamağı (η_2), nitrik asit oluşumunda daha etkindir. Homojen gaz fazı tepkimesiyle, nitrik asit oluşumunu gösteren eğri (η_3), çift moleküllü homojen tepkimenin hız sabitinin 4×10^{-4} cm³/gmol.s olarak alındığı değere dayanır. Bu değer, gaz karışımı absorplayıcıya girmeden önce, bu gaz tepkimesi için elverişli kalış süresinin, gözlenen etkisinden yararlanılarak

hesaplanmıştır. Dördüncü mekanizma (η_4), NO_2^* 'in en düşük kısmi basınçlarında önem kazanır ve tepkime olmaksızın NO_2 'in gaz ve sıvı filmleri arasındaki fiziksel yayılımını, bunu takiben de tepsideki sıvı hacminin tamamında oluşan yavaş tepkimeyi içerir. Bu eğriler için yapılan hesaplamalar, N_2O_4 ve su arasında sıvı yığınınındaki bilinen homojen tepkime hızlarının ve 25 °C'da NO_2 'in sudaki 0.0021 g/mol/lt atm değerindeki çözünürlük tahminlerine dayanmaktadır. Dördüncü mekanizmanın gözönüne alınmadığı durumda Andrew and Hanson (1961) tarafından hesaplanan kademe etkinliklerinin azalan $P_{\text{NO}_2}^*$ ile sürekli olarak düşmeye devam edeceği belirtilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmanın deneysel bölümünde, çevre sağlığına ve dolayısıyla hava kirliliğine katkılarının, önceki bölümlerde vurgulandığı azot oksitlerinin, gaz fazındaki, havadaki ve bacalardaki emisyon ve imisyon derişimleri, bazı endüstri merkezlerinde ve laboratuvarında ölçülmüş ve değişik faktörlerin ölçüm sonuçlarına etkileri incelenmiştir.

4.1. Materyal ve Metod

Ölçüm amacıyla kullanılan deney düzeneği Şekil 4.1'de de gösterilen aşağıdaki kısımlardan oluşmuştur:

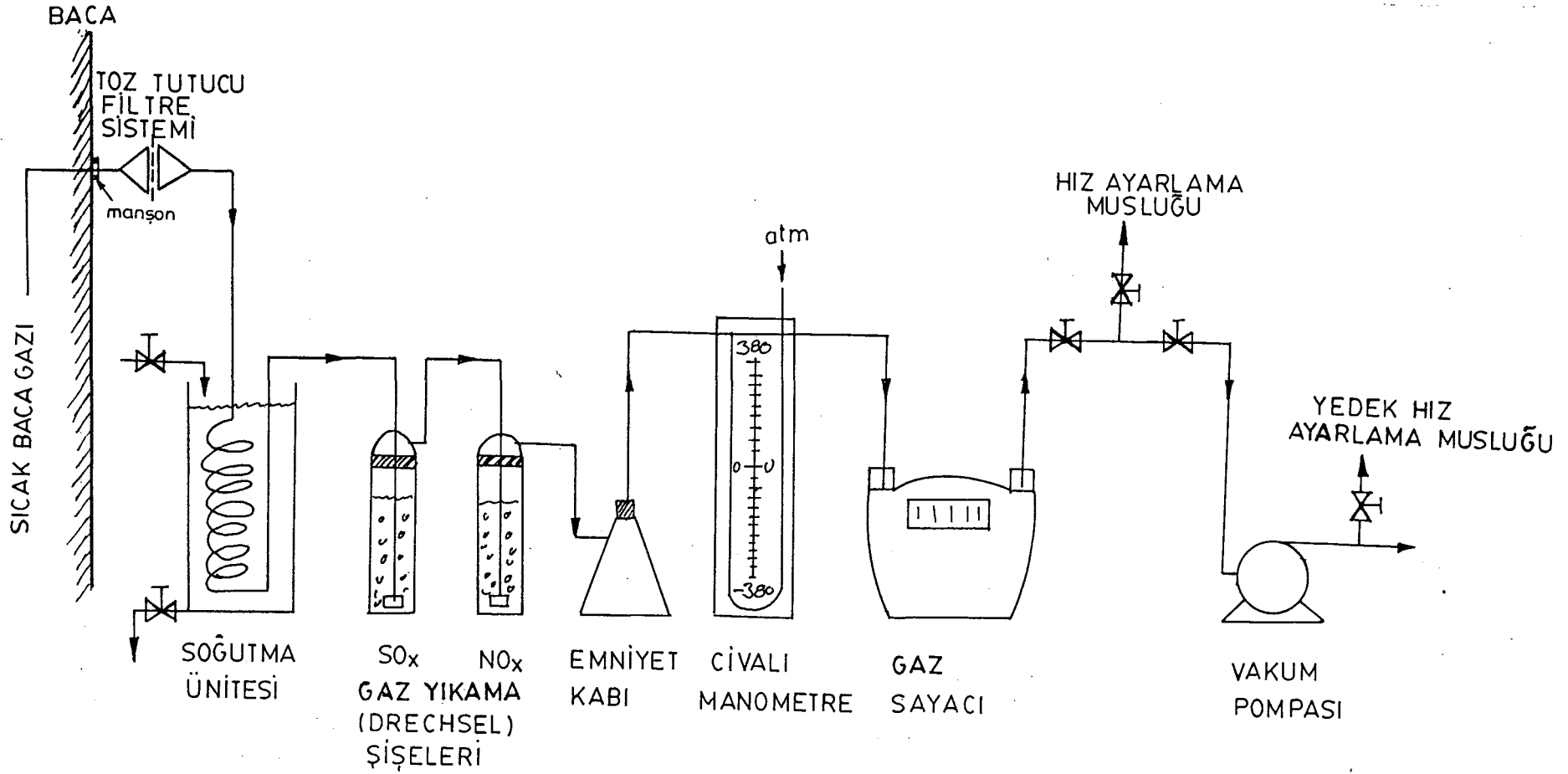
- a. Örnek alınan noktaya veya manşona yerleştirilen örneklemme borusu (50 cm uzunluğunda, 0.6 cm iç çaplı, 1.5 mm et kalınlığındaki bükülebilir alüminyum boru),
- b. Gaz karışımında bulunan partiküllerin tutulmasını sağlayan filtre,
- c. Gaz soğutma ünitesi,
- ç. Gaz karışımındaki kükürt ve azot oksitlerinin tutulmasını sağlayan uygun absorplayıcı çözeltilerini içeren seri bağlı 100 cc'lik gaz yıkama (Drechsel) şişeleri,
- d. Vakum ve ani hız değişimi etkisiyle, gaz yıkama şişelerindeki çözeltilerin, sistemin sonraki bölümlerine aktarılmasını önlemek üzere kullanılan bir emniyet kabı,
- e. Sayaçtaki akım hızının ayarlanmasında bir gösterge olarak kullanılan civalı manometre,
- f. Sisteme çekilen gazın debisini gösteren gaz sayacı,
- g. Gaz debisini ayarlama da kullanılan üç adet vana
- ğ. Speedivac marka BS.2408.G B56A tipi vakum pompası

Emisyon ve imisyon ölçümleri sırasında azot oksit derişimleri yanında, kükürt dioksit, karbon dioksit, oksijen, karbon monoksit ve partiküller de, derişimleri en sık ölçülen bileşenler olmuştur.

Gaz karışımlarında O_2 , CO ve CO_2 derişimlerinin ölçümü için Orsat cihazından yararlanılmış, SO_x derişimleri, gaz yıkama şişelerine konan yükseltgeyici çözelti yardımıyla SO_2 'i sülfürik asit haline dönüştürmek ve sonra bu asidi BDH indikatörü eşliğinde bazla titre etmek suretiyle belirlenmiş; NO_2 derişimleri ise, bu gazı, yine bir gaz yıkama şişesine konan Saltzman ayıracında tutup, oluşan renk şiddetini 550 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak (Shimadzu UV-120-01) ölçmek suretiyle saptanmıştır.

Şekil 4.1'de gösterilen filtre sistemi, en geniş noktadaki çapı 6 cm paslanmaz çelik malzemeden yapılmış olan iki huni ve önceden boş tartımı (darası) alınarak bu huniler arasına yerleştirilmiş bir filtre kağıdından (Whatman 1; 7 cm ϕ) ibarettir. Metal hunilerle filtre kağıdı arasında kalan boşluklardan gaz kaçaıklarını önlemek için, filtre kağıdının her iki tarafında birer adet olmak üzere, hunilerin ağız çaplarına uygun iki lastik conta yerleştirilmiş ve sonra huniler bir kelepçe ile sıkıştırılmıştır. Gaz örnek alma işlemleri sonunda filtrede tutulan partikül miktarları, gravimetrik yolla ağırlık farklarından belirlenmiş, bilinen gaz akım hızları yardımıyla, birim hacim gaz karışımındaki ağırlık değerlerine dönüştürülmüştür. Bazı endüstriyel metalurjik işlemlerde, Cu, Zn, Pb gibi metallerin, gerek yüksek işlem sıcaklıklarında buharlaşarak ve gerekse toz halinde gaza karışmalarının söz konusu olabileceği düşünülerek, filtrede tutulan partiküllerde atomik absorpsiyon ve dithizon (Ateşoğlu ve Güler, 1987) gibi yöntemler yardımıyla bazı ağır metallerin de derişimleri ölçülmüştür.

Orsat analizinde ve kükürt ve azot oksitlerinin derişimlerinin belirlenmesinde kullanılan çözeltilerin hazırlanması ve uygulanması ile ilgili bilgi "Ek Açıklamalar-D"



Şekil 4.1. Gaz ve partikül derişimlerinin belirlenmesi için kullanılan ölçüm düzeneği.

bölümünde verilmiştir. Aynı ekte, adı geçen bileşenlerin alternatif ölçüm yöntemleri ve özellikle azot oksitlerinin Saltzman yöntemiyle ölçümü sırasında girişim yapabilen diğer bileşenlerin etkileri hakkında da kısa bilgi verilmiştir.

4.2. İmisyon ve Emisyon Ölçümleri

4.2.1. İmisyon Ölçümleri

Eskişehir il merkezinde, Ankara'daki Refik Saydam Hıfzısıhha Enstitüsü'ne bağlı Sağlık ve Sosyal Yardım Müdürlüğü, Gıda ve Çevre Kontrol Şube Müdürlüğü'nde 24 Mart ve 31 Temmuz 1987 tarihleri arasında, 24 saatlik NO₂ ve partikül ölçümleri yapılmıştır. Eskişehir'in Porsuk Bulvarı, Köprübaşı adresinde yer alan bu nokta, trafiğin oldukça yoğun olduğu bir bölgedir. Ölçümler BULAB 2D1/8 Model yarıotomatik SO₂ ve duman örnekleyici ve Model 43 Duman ölçüm reflektometresi (BURÇ, Ankara) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

NO₂ ölçümleri, toplam 115 ölçümden 8'inin 91.65-40.93 µg/m³ arasında, 10'unun ise 0-7,84 µg/m³ derişimler arasında değiştiğini; en çok rastlanan derişimin 20-40 µg/m³ arasında olduğunu ve toplam ölçüm sayısının % 65'ini oluşturduğunu göstermiştir (Kara ve Kaytakoğlu, 1987; Kara, 1987(a)). En düşük derişimler genellikle Mayıs ayında görüldüğü halde, en yüksek derişimler aylar arasında düzgün şekilde dağılım göstermektedir. En yüksek değerler, genellikle tatil günlerinin başlangıcı olan Cuma günleri ile Cumartesi ve Pazar günlerinde görülmekte, düşük değerlere iş günlerinde rastlanmaktadır.

Aynı noktada, havada asılı partikül maddeler için imisyon derişimleri ise 105.39-14.90 µg/m³ değerleri arasında değişmekte, bu derişimler Mart ayından Temmuz ayına doğru düzgün bir azalma göstermektedir.

2 Kasım 1986 tarihli Resmi Gazete'de yayınlanan Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği, atmosferde müsaade edilebilir NO_2 derişimlerinin $100-300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında, havada asılı partikül madde derişimlerinin ise $150-300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında olması gerektiğini belirtmektedir. Buna göre Eskişehir il merkezinde yapılan ölçüm sonuçları, Eskişehir'deki hava kirliliğinin, ölçüm yapılan aylarda, tespit edilen standartların altında kaldığını göstermektedir.

4.2.2. Emisyon ölçümleri

Bu çalışmanın yapıldığı süre içinde, çok çeşitli karakterdeki endüstriyel iş yerlerinde, diğer bir grup kimyasal madde yanında, baca gazlarında ve süreçlerin çeşitli ünitelelerinde özellikle NO_x , SO_x , partikül, CO_2 , CO ve O_2 ölçümleri de yapılmıştır*. Azot ve kükürt oksitleriyle partikül ölçümleri Şekil 4.1'de gösterilen düzenek yardımıyla; CO_2 , CO ve O_2 ölçümleri ise Orsat Analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca bazı noktalardaki ölçümler, elektrokimyasal yöntemle dayalı MSI 2000 P(TİTAŞ, Ankara) cihazıyla yapılan ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.1).

Sonuçlarla ilgili yorumlar Bölüm 4.4'te ayrıntılı olarak yapılacaktır.

4.3. Diğer Deneysel Çalışmalar

4.3.1. Adsorpsiyon sistemi

Azot dioksit gazlarının çeşitli katılarda (perlit, silikajel, selüloz, aktif kömür, soda-kireç ve zeolit) adsorp-

* 2 Kasım 1986 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan "Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği" uyarınca bu çalışmanın kapsamı içinde, emisyon ölçümlerinin yapıldığı çok sayıda endüstri merkezinin açık kimlikleri, gizlilik anlaşmaları gereği burada açıklanamamıştır. Ayrıca birçok ölçüm sonuçları da verilememiş, ancak, örnek teşkil etmesi açısından bazı ölçüm sonuçları, karşılaştırma yapabilmek amacıyla verilmiştir.

Çizelge 4.1. Değişik metodlarla ölçülen endüstriyel emisyon değerlerinin karşılaştırılması

Ölçüm no	Nokta sıcak- lığı (°C)	MSI 2000 P ile ölçülen					Bu çalışmada ölçülen					Partikül mg/m ³
		CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO(ppm)	SO _x (ppm)	NO _x (ppm)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO(%)	SO _x (ppm)	NO _x (ppm)	
1	180	2.8	16.7	0	0	39	2.8	17.0	0	0.72	0.071	92.98
2	180	3.1	16.3	94	0	78	3.1	16.3	0	36.70	0.454	79.51
3	150	2.1	17.8	40	0	17	4.8	18.2	0.1	0.49	0.064	18.87
4	200	1.6	18.6	4	0	39	2.8	19.1	0	0.18	0.055	5.75
5	250	2.3	17.5	81	5	40	2.3	18.0	0	234.60	0.256	52.56

lanmasının karşılaştırıldığı çalışmada (Döğeroğlu, 1985; Kara ve Döğeroğlu, 1986) bazı katı-gaz sistemleri için, kısmi basınç ölçümlerinden yararlanarak, tasarıma temel oluşturan denge eğrileri de hazırlanmış, denenen katı maddeler içinde adsorplama kapasitesi en yüksek olan katının perlit olduğu sonucuna varılmıştır. Ölçümlerin hacimsal metodla ve kesikli bir sistemde yapıldığı bu çalışmada gerekli NO_x gaz karışımı bakır-nitrik asit tepkimesinden (Çizelge 2.1, D.5 ve D.31) elde edilmiştir.

Üretilen gazın tümüyle NO_2 'den oluştuğu düşünülerek hazırlanan denge eğrileri, literatür verileri (Foster and Daniels, 1951) ile karşılaştırıldığında oldukça düşük değerler aldığı görülmüştür. Azot dioksit gazının saflık derecesi, deneylerin yapıldığı süre içinde ölçülememiş olduğundan, denge verileri yardımıyla yapılan bir geri hesaplama sonucunda gaz karışımının saf olmayıp yaklaşık % 4-5 oranında NO_2 içerdiği anlaşılmıştır. Bu açıdan, adsorplanan gaz karışımındaki NO_2 derişimini belirleyebilmek üzere bakır-nitrik asit tepkime kinetiğinin yakından incelenmesine, oluşan azot oksitlerinin davranışının izlenmesine gerek duyulmuştur.

4.3.2. Bakır ve nitrik asit arasındaki tepkimenin incelenmesi

Çalışmanın bu bölümünde, kapalı kesikli bir sistemde derişimleri farklı sulu nitrik asit çözeltileriyle metalik toz bakır (Merck, % 99.5) arasındaki tepkimelerden oluşan azot oksit gazlarının tepkimenin gidişine bağlı olarak oluşturduğu toplam basınç derişimleri, zamana karşı ölçülmüş ve sonuçlar kalitatif olarak yorumlanmıştır.

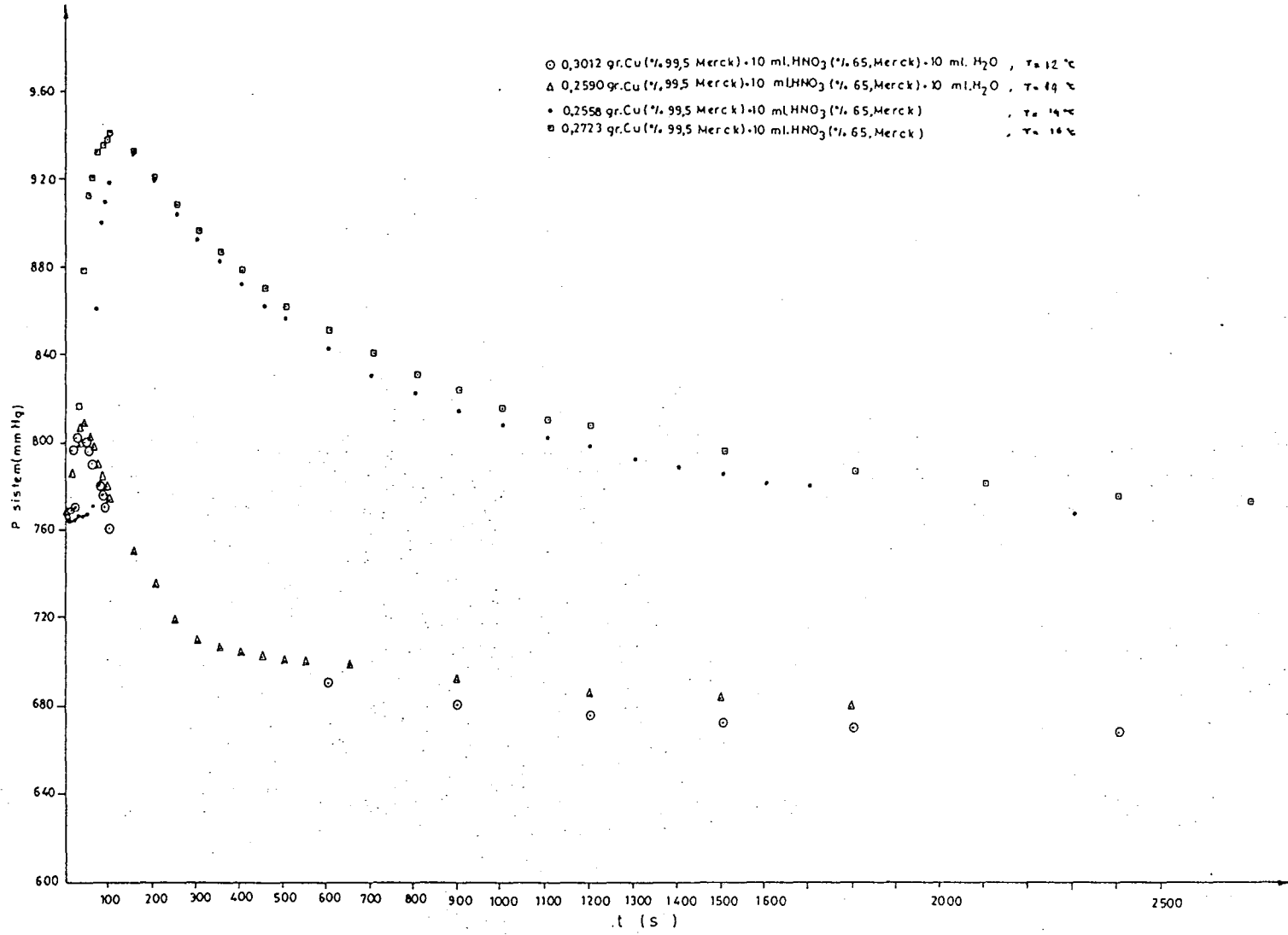
Bu amaçla kullanılan deneysel ölçüm düzeneği

- a. Bakır ve nitrik asit arasındaki gaz-sıvı tepkimesinin gerçekleştirildiği, ağzı delinmiş mantarla kapatılmış olan 100 ml'lik cam balon reaktör;

- b. Reaktördeki çözeltinin karıştırılmasını sağlayan magnetik karıştırıcı;
- c. Sistemdeki basınç değişimlerinin izlendiği civalı U manometresi;
- d. Manometre ile reaktör arasında plastik bağlantı borusu;
- e. Tepkimede katı girdi olarak kullanılan bakır tozlarının asitle karışmaya başladığı sıfır anını tespit edebilmek üzere kullanılan ve içine tozun tartılı miktarlarının bulunduğu, asitte kolay çözünen renksiz ilaç kapsüllerinden oluşmuştur.

Deneylerde öncelikle bakır tozları 0.25-0.3 gram aralığında tartılmış ve kapsüllere konulmuştur. Bu kapsüller (a) 10 ml derişik (% 65'lik ve (b) 20 ml seyreltik HNO_3 (10 ml % 65'lik HNO_3 +10 ml su) çözeltilerine atılıp reaktörün ağızı manometre koluna lastik hortumla bağlı mantarla kapatılmış ve karıştırıcı çalıştırılmaya başlanmıştır. İşlemler sırasında kapsülün çözünmeye başladığı anda sarımsı kahverengi gaz çıkışı bakırın da tepkimeye girmeye başladığını kanıtlamıştır. Bu andan itibaren kronometre ve manometre yardımıyla zamana karşı ölçülen basınç değerleri, iki ayrı grup deney için Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Şekilden de anlaşılabileceği gibi başlangıç anlarında toplam basınç, hızlı bir şekilde artış göstererek bir maksimuma eriştikten sonra daha yavaş bir hızla düşme göstermekte ve yeterince uzun süre sonunda denge konumunu temsil eden bir değerde sabit kalmaktadır. Seyreltik asitle yapılan deneylerde basıncın maksimumdan sonraki düşme hızının derişik nitrik asit kullanımına kıyasla daha fazla olduğu gözlenmektedir. Ayrıca, seyreltik nitrik asitin kullanıldığı durumda sistemin eriştiği son basınç değerinin deney başlangıcındaki basıncın da altına düştüğü görülmektedir. Ancak, derişik asitle yapılan deneylerde, işlem basıncının



Şekil 4.2. Bakır-nitrik asit tepkimesinde p-t ilişkisi.

daima üstünde kaldığı anlaşılmıştır. Bu davranışın kalitatif yorumu, Bölüm 4.4'te geniş şekilde yapılacaktır.

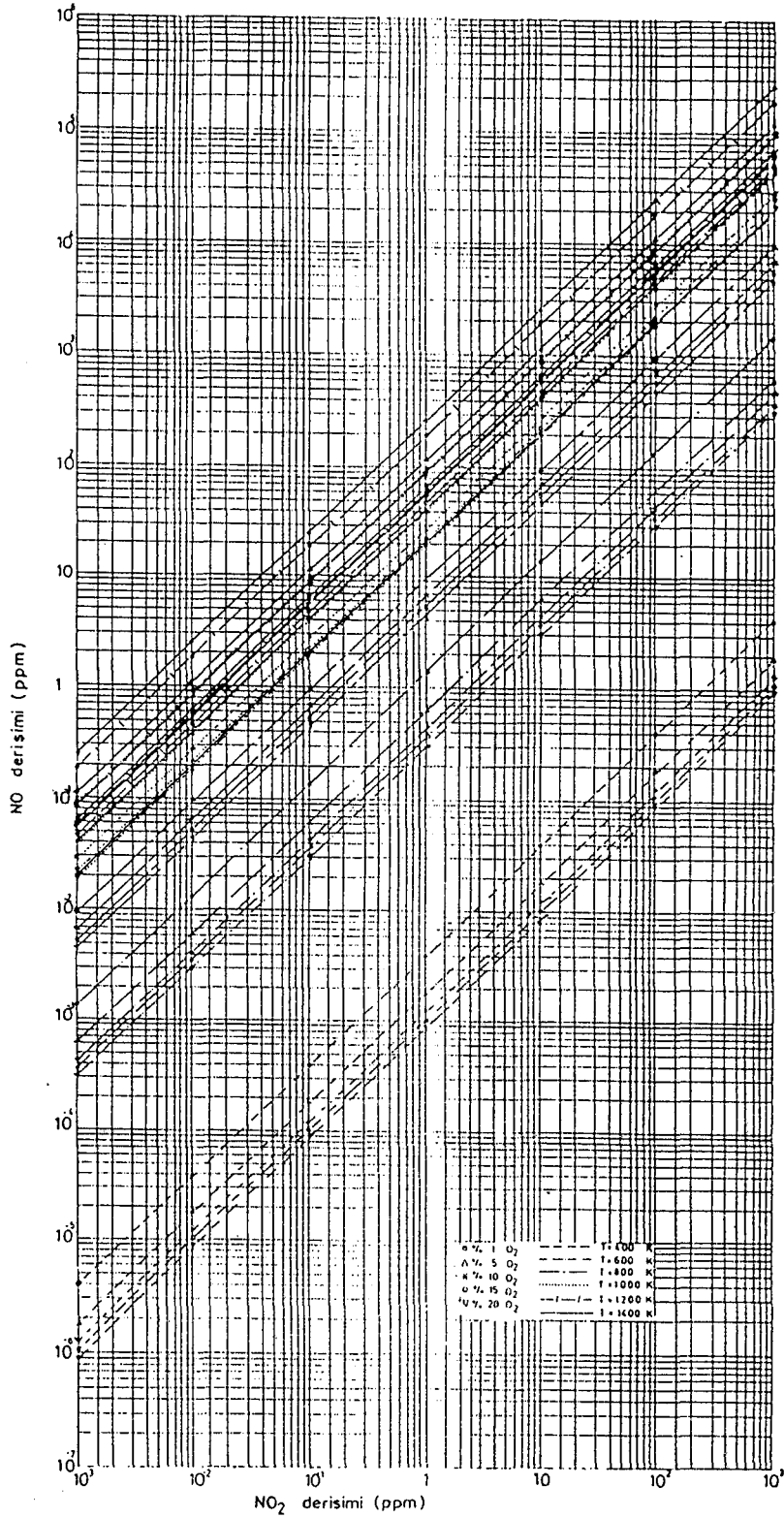
4.4. Deneysel Bulgular

Endüstriyel tesislerde, CO_2 , O_2 ve CO emisyon analizlerinin gerçekleştirildiği Orsat Analiz Cihazında, gaz numunesinin alınıp şeklinin ölçüm sonuçlarında önemli farklılıklar yarattığı gözlenmiştir. Gaz, bir akvaryum pompası yardımıyla üflenerek belirli bir süre seviye şişesindeki çözeltilerden kabarcıklar halinde geçirildiğinde, çok düşük ve hatta negatif hacim yüzdelerinin okunduğu görülmüştür. Seviye gösterge çözeltilerinde gözle görülebilen veya görülemeyen bu kabarcıklar, renkli gösterge sıvısının aşırı doymasına ve sıfırlama sonrası ölçüm sırasında seviye kolu hareket ettirildikçe, muhtemelen başlangıçta alınan 100 ml gaz karışımına geri dönerek gaz hacminin daha da artmasına ve dolayısıyla daha düşük derişim değerlerinin okunmasına neden olmaktadır. Pompa kullanılmaksızın seviye şişesinin aşağı-yukarı hareketiyle cihaza gaz alınmasının daha sağlıklı ve güvenilir sonuçlar verdiği anlaşılmıştır. Çizelge 4.1'de belirtilen iki ayrı sistemle ölçülen CO_2 , O_2 ve CO derişimlerinin birbirine yakın bulunması Orsat ölçümlerinin güvenilir olduğunu göstermiştir (MSI 2000 P. cihazında CO_2 hesapla bulunmaktadır).

Havada asılı partikül madde emisyon miktarlarını belirlemek üzere örnek toplama işlemleri sırasında nem oranının yüksek olduğu yerlerde (alçı taşı kavurma fırınları veya kurutuculardan emiş yapılan kısımlar), aşırı nem nedeniyle filtre kağıdında delinme ve yırtılma olduğu, kükürt dioksit oranının yüksek olduğu yerlerde ise filtre kağıdının kurutulmasından sonra kağıdın kırılma hale geldiği ve renginde sararma olduğu görülmüştür. Bu sorunu önlemek üzere, özellikle nem yüzdelerinin yüksek olduğu noktalarda, partikül miktarı, gaz karışımını, tartılı silikajelle doldurulmuş bir kaptan geçirerek ve böylece nemini tutup, kurutarak, gravimetrik yolla belirlenmiştir.

Emisyon ölçümleri sırasında karşılaşılan bir başka sorun, özellikle kükürt dioksit derişimlerinin yüksek olduğunun anlaşıldığı bölgelerde, NO_2 gazının tutulduğu absorplayıcı ayıraç çözeltisinde oluşan kırmızımsı-mor rengin belirli bir süre (en fazla bir gün) sonra kaybolması, hatta sarı-turuncu renge dönmesidir. Bu durum, 550 nm dalga boyunda okunan absorbans değerlerinde önemli farklılıklar göstermiştir. Ölçümler sırasında, gaz akımı, NO_x absorplayıcı ayıraç çözeltisine ulaşmadan önce, SO_2 gazı, hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltisinde tutulmuş, ancak SO_2 derişiminin fazla olduğu ortamlarda, NO_2 absorplayıcı ayıraç çözeltisinde oluşan kırmızımsı-mor rengin belirli bir sürede kaybolması önlenememiştir.

İki ayrı sistemle ölçülen ve Çizelge 4.1'de karşılaştırması yapılan kirletici emisyon (özellikle SO_2 ve NO_x) derişimlerinde farklılıklar görülmektedir. Elektrokimyasal yöntemle göre ölçüm yapabilen MSI 2000P cihazında NO cinsinden verilen NO_x derişimleri Saltzman yönteminde NO_2 için bulunan değerlerden 100-700 kat fazladır. Çalışmada bu farklılığın önemli ölçüde donma (fixation) olayına dayandığı düşünülmüştür. Genellikle 1200-1300 °C sıcaklığında gerçekleşen yanma olayları sonucunda ortamda fazla miktarda NO bulunması, bacanın çıkış ucunda (150-200 °C'da) ise fazla miktarda NO_2 bulunması beklenir (Bkz. Çizelge 2.5). Ancak, bu yüksek sıcaklıklarda oluşan NO , çok kısa bir süre içinde çok daha düşük sıcaklıklardaki baca çıkışına ulaştığında henüz NO_2 haline dönüşmeye fırsat bulamayacağı için bu noktada NO 'in yüksek derişimlerde sabitleştiği bilinmektedir (Bölüm 2.3). Bu nedenle baca çıkışında NO miktarının da bilinmesi gerektiğinden, sabit sıcaklık ve sabit oksijen derişimlerinde farklı NO_2 derişimleriyle dengede bulunan NO derişimleri, NO ve NO_2 arasındaki denge bağıntısı ($K_p = P_{\text{NO}_2} / P_{\text{NO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}$) yardımıyla belirlenerek Şekil 4.3'de gösterilen grafik hazırlanmış ve bu çalışmada ölçülen sıcaklık, oksijen derişimleri ve azot dioksit derişimleri yardımıyla, grafikte NO derişimleri bulunmuştur (Çizelge 4.2).



Şekil 4.3. Azot monoksit derişimlerinin oksijen ve azot dioksit derişimi ve sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.2. Bu çalışmada Saltzman yöntemiyle bulunan NO₂ derişimleriyle dengede bulunan NO miktarları ve MSI 2000P cihazıyla yapılan ölçümlerin karşılaştırılması

Bu çalışmada Saltzman yöntemiyle bulunan NO ₂ derişimi (ppm)	Şekil 4.3'deki nomogram yardımıyla belirlenen NO derişimi (ppm)				Toplam NO _x (NO ₂ +NO) derişimi (ppm)	MSI 2000 P cihazıyla ölçülen NO derişimi(ppm)
	Ölçüm noktasındaki sıcaklık (°C)	Kaynak sıcaklığı(K)	O ₂ (%)	NO derişimi (ppm)		
7.10x10 ⁻²	180	1400	17.0	4.2	4.271	39
4.54x10 ⁻¹	180	1400	16.3	29.0	29.454	78
6.40x10 ⁻²	150	1400	18.2	3.8	3.864	17
5.50x10 ⁻²	200	1400	19.1	3.4	3.455	39
2.56x10 ⁻¹	250	1400	18.0	15.0	15.256	40

Bu çalışmada test çözeltisinde redoks yöntemiyle bulunan SO_2 derişimlerinin, MSI 2000 P cihazıyla ölçülen SO_2 'den daha yüksek olması, SO_2 absorplayıcı hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltisinin bir miktar da NO_x absorpladığı düşüncesini doğurmuştur. Gerçekten, kükürt dioksit gazının absorplandığı çözeltinin, azot oksit gazlarının da bir kısmını tutması söz konusudur (Baveja, et al., 1979). Ancak MSI 2000 P cihazının SO_2 ölçüm aralığının geniş (0-4000 ppm) olması da bu farklılığa neden olabilir.

Bakır ve nitrik asit arasındaki katı-sıvı tepkimesinin kinetiğini incelemek üzere yapılan deneysel çalışma sonucunda elde edilen basınç-zaman ilişkisi Şekil 4.2'de gösterilmiştir. İşlem başlangıcında D.5 veya D.31 hızlı tepkimelelerine göre gaz ürünler meydana geldikçe basınç yükselmektedir. Deneylerde çoğunlukla aşırı miktarda nitrik asit kullanıldığından, bu artış bakırın tümüyle harcandığı ana kadar devam etmektedir. Eğrinin en yüksek noktaya ulaşabilmesi için yaklaşık 20-200 sn'lik bir süre geçmektedir. Bu kısa sürede oluşan NO 'in ortamda mevcut O_2 ile ve NO_2 'in diğer bileşenlerle tepkime vermeye fırsat bulamayacağı varsayılarak, eğrinin en yüksek noktaya erişmesi için geçen süre boyunca, başlangıçta ortamda bulunan O_2 ve N_2 'un mol sayılarının sabit kaldığı, bu yüzden sistemde gaz hacminde görülen hızlı artışın sadece katı-sıvı tepkimesinde NO (seyreltik HNO_3 kullanıldığında) veya NO_2 (derişik nitrik asit kullanıldığında) oluşumundan kaynaklandığı söylenebilir.

Eğrinin maksimumdan sonraki kısmında, Şekil 3.1'de de gösterildiği gibi, eşanlı tepkimelerin yer aldığı karmaşık bir absorpsiyon mekanizması söz konusudur. Eğrinin bu kısmını yorumlayabilmek için bazı tepkimelerin varlığının ihmal edilebileceği ve sadece D.1, D.2 ve D.23 tepkimelerinin eşanlı olarak gerçekleştiği gözönüne alınarak, azalmanın O_2 , NO , NO_2 ve N_2O_4 gazlarının mol sayısındaki değişimini yansıttığı düşünülmüştür. Derişik nitrik asitin kullanıl-

dığı hallerde eğrideki artış kısmı açığa çıkan NO_2 (D.31) mol sayısındaki artışa karşı gelmektedir. Eğrinin en yüksek noktasından sonraki kısmında yalnızca eşanlı D.2 ve D.23 tepkimelerinin gerçekleştiği düşünülürse, bu düşüş absorpsiyon nedeniyle gaz fazındaki NO_2 , N_2O_4 ve NO mol sayılarının azalmasına paralel olacaktır. Seyrelik veya derişik nitrik asitin kullanıldığı durumlarda sıvı fazda mol sayısı değişiminin önemli olmadığı ve bu değişiminin sistem basıncını etkileyemeyecek kadar az olduğu varsayılmıştır.

Farklı nitrik asit ve bakır miktarlarının kullanıldığı iki ayrı deney sonucunun kantitatif olarak değerlendirilebilmesi için başlatılan hesaplamalar aşağıda özetlenmiştir.

- a. 0.3012 gr Cu (Merck, % 99.5) ve 10 ml % 65'lik HNO_3 + 10 ml su tepkimeye girdiğinde D.5 stokiyometrik denklemine göre 3.1873×10^{-3} gmol NO açığa çıkacağı hesaplanabilir. Başlangıçta sisteme hapsedilen havanın hacmi (reaktörde sıvı seviyesinin üzerinde kalan ve manometrenin sol kolundaki civa seviyesine kadar olan kısmın hacmi) yaklaşık 0.15 litre olduğundan ideal gaz denklemine göre, toplam mol sayısı ve oksijen ve azotun mol sayıları bulunabilir.

$$n_T = 6.418 \times 10^{-3} \text{ gmol}$$

$$n_{\text{N}_2} = 5.0706 \times 10^{-3} \text{ gmol}$$

$$n_{\text{O}_2} = 1.347 \times 10^{-3} \text{ gmol}$$

Eğrinin en yüksek noktasına erişilinceye kadar geçen kısa süre içinde, sistemde hapsedilen havanın bileşiminde bulunan N_2 ve O_2 mol sayılarının sabit kaldığı, NO 'in, O_2 ile tepkimeye girerek NO_2 haline dönüşmeye fırsat bulamayacağı varsayılırsa, deneysel verilere göre değişik anlarda ortamdaki bileşenlerin mol sayıları,

$t(s)$	$n_{N_2} \times 10^3$	$n_{O_2} \times 10^3$	$n_{NO} \times 10^5$	$n_I \times 10^3$
0	5.07	1.348	0	6.42
10	5.07	1.348	5	6.47
20	5.07	1.348	6	6.48
30	5.07	1.348	6	6.48

olarak bulunur.

Eğrinin pik noktasından itibaren azalma gösterdiği kısımda gerçekleşen (D.1, D.2 ve D.23) tepkimelerinin K_A (Çizelge 2.5 yardımıyla), K_B (oluşum entalpileri ve Gibbs Serbest Enerjileri kullanılarak, denge sabitini standart Gibbs serbest enerjisine ve sıcaklığa bağlayan ifadeler yardımıyla) ve K_C (diazot tetraoksit-su tepkimesinin denge sabitinin HNO_3 derişimiyle değişimini veren Şekil 3.5 yardımıyla) denge sabitlerinin değerleri

$$K_A = 3.5 \times 10^6, K_B = 19.58, K_C = 562.341$$

olarak bulunur. Başlangıçta gaz fazındaki N_2 , O_2 ve NO için yukarıda hesaplanan mol sayıları ve sıvı fazında H_2O ve HNO_3 'in başlangıç hacimlerinden bulunan mol sayıları esas alınarak, adı geçen tepkimeler için ξ_A , ξ_B ve ξ_C tepkime ilerleme dereceleri cinsinden aşağıdaki mol tablosu hazırlanabilir.

Bileşen	Başlangıç mol sayıları	Dengedeki mol sayıları
$NO(g)$	6×10^{-3}	$6 \times 10^{-3} - 2\xi_A + \xi_C$
$O_2(g)$	1.348×10^{-3}	$1.348 \times 10^{-3} - \xi_A$
$NO_2(g)$	0	$2\xi_A - 2\xi_B$
$N_2O_4(g)$	0	$\xi_B - \frac{3}{2}\xi_C$
$N_2(g)$	5.07×10^{-3}	5.07×10^{-3}
Toplam	6.478×10^{-3}	$6.478 \times 10^{-3} - \xi_A - \xi_B - \frac{1}{2}\xi_C$

Gaz fazı

Sıvı faz	H ₂ O (s)	0.828	0.828-	ξ_C
	HNO ₃ (s)	0.144	0.144+	$2\xi_C$
	Toplam	0.972	0.972+	ξ_C
Genel Toplam		0.978	$0.978 - \xi_A - \xi_B + \frac{1}{2}\xi_C$	

Sıvı bileşenlerin aktiviteleri "1" alınarak, tepkimelerin denge sabitleri, gaz bileşenlere göre ideal gaz karışımındaki kısmi basınçlar veya toplam basınç ve mol kesirleri cinsinden,

$$K_A = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{O_2} P_{NO}^2} = \frac{y_{NO_2}^2}{y_{O_2} y_{NO}^2 P_T} = 3.5 \times 10^6$$

$$K_B = \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2} = \frac{y_{N_2O_4}}{y_{NO_2}^2 P_T} = 19.58$$

$$K_C = \frac{P_{NO}}{P_{N_2O_4}^{3/2}} = \frac{y_{NO}}{y_{N_2O_4}^{3/2} P_T^{1/2}} = 562.341$$

şeklinde ifade edilerek, tepkime ilerleme dereceleri cinsinden yazılabilir.

$$K_A = \frac{\left(\frac{2\xi_A - 2\xi_B}{6.478 \times 10^{-3} - \xi_A - \xi_B - \frac{1}{2}\xi_C} \right)^2}{\left(\frac{1.348 \times 10^{-3} - \xi_B}{6.478 \times 10^{-3} - \xi_A - \xi_B - \frac{1}{2}\xi_C} \right) \left(\frac{6.10^{-5} - 2\xi_A + \xi_C}{6.478 \times 10^{-3} - \xi_A - \xi_B - \frac{1}{2}\xi_C} \right)^2}$$

$$K_B = \frac{\left(\frac{\xi_B - \frac{3}{2}\xi_C}{6.478 \times 10^{-3} - \xi_A - \xi_B - \frac{1}{2}\xi_C} \right)}{\left(\frac{2\xi_A - 2\xi_B}{6.478 \times 10^{-3} - \xi_A - \xi_B - \frac{1}{2}\xi_C} \right)^2}$$

$$K_c = \frac{\left(\frac{6 \times 10^{-5} - 2\xi_A + \xi_C}{6.478 \times 10^{-3} - \xi_A - \xi_B - \frac{1}{2}\xi_C} \right)}{\left(\frac{\xi_B - \frac{3}{2}\xi_C}{6.478 \times 10^{-3} - \xi_A - \xi_B - \frac{1}{2}\xi_C} \right)^{3/2}}$$

bu denklemler düzenlenerek,

$$\begin{aligned} & -14 \times 10^6 \xi_A^3 + 4 \xi_B^3 + 19712.025 \xi_A^2 - 0.0259 \xi_B^2 + 4718 \xi_C^2 + \\ & 3.5 \times 10^6 \xi_A \xi_C^2 - 4 \xi_A^2 \xi_B - 4 \xi_B^2 \xi_A + 14 \times 10^6 \xi_A^2 \xi_C + 2 \xi_B^2 \xi_C - 4 \xi_A \xi_B \xi_C + \\ & 0.0518 \xi_A \xi_B + 19292 \xi_A \xi_C - 1.14485 \xi_A + 0.56616 \xi_C + 1.698 \times 10^{-5} = 0 \end{aligned}$$

$$78.32 \xi_A^2 + 79.32 \xi_B^2 - 0.75 \xi_C^2 - 155.64 \xi_A \xi_B - \xi_B \xi_C -$$

$$1.5 \xi_A \xi_C - 6.478 \times 10^{-3} \xi_B + 9.717 \times 10^{-3} \xi_C = 0$$

$$4 \xi_A^3 + 316227.4 \xi_B^3 - 1067266.9 \xi_C^3 - 0.02614 \xi_A^2 - 6.418 \times 10^{-3} \xi_C^2 -$$

$$1423023.3 \xi_B^2 \xi_C + 2134535.9 \xi_B \xi_C^2 + 4 \xi_A^2 \xi_B - 2 \xi_A^2 \xi_C - 2 \xi_A \xi_C^2 + 0.0259 \xi_B^2 -$$

$$2.4 \times 10^{-4} \xi_A \xi_B + 1.2 \times 10^{-4} \xi_B \xi_C + 1.5576 \times 10^{-6} \xi_A + 3.6 \times 10^{-9} \xi_B + 7.752 \times 10^{-7} \xi_C -$$

$$4 \xi_A \xi_B \xi_C - 2.332 \times 10^{-11} = 0$$

şeklinde lineer olmayan üç bilinmeyenli üç denkleme dönüştürülebilir. Eşanlı çözüm gerektiren bu denklemlerden ξ_A , ξ_B ve ξ_C değerleri elde edilir.

- b. 0.2558 gr Cu (Merck, % 99.5) ve 10 ml % 65'lik HNO_3 tepkimeye girdiğinde D.31 stokiyometrik denklemine göre 8.12×10^{-3} gmol NO_2 açığa çıkar. Başlangıçta sisteme hapsedilen havanın hacmi yine yaklaşık 0.15 litre olduğundan, ideal gaz denklemine göre, toplam mol sayısı ve oksijen ve azotun mol sayıları bulunabilir.

$$n_T = 6.374 \times 10^{-3} \text{ gmol}$$

$$n_{N_2} = 5.0353 \times 10^{-3} \text{ gmol}$$

$$n_{O_2} = 1.339 \times 10^{-3} \text{ gmol}$$

Eğrinin en yüksek noktasına ulaşınca kadar geçen sürede N_2 ve O_2 'nin mol sayılarının sabit kaldığı ve oluşan NO_2 'in bir başka bileşiğe dönüşmediği varsayılırsa, deneysel verilere göre değişik anlarda ortamdaki bileşenlerin mol sayıları

$t(s)$	$n_{N_2} \times 10^3$	$n_{O_2} \times 10^3$	n_{NO_2}	n_T
0	5.035	1.339	0	6.374×10^{-3}
50	5.035	1.339	9.97×10^{-6}	6.384×10^{-3}
100	5.035	1.339	2.64×10^{-4}	6.638×10^{-3}
150	5.035	1.339	6.657×10^{-3}	1.303×10^{-2}

olarak hesaplanabilir.

Eğrinin pik noktasından sonra azalma gösterdiği kısımda gerçekleştiği varsayılan D.2 ve D.23 tepkimelerinin denge sabitleri a şıkında belirtilen yolla K'_A (oluşum entalpileri ve Gibbs serbest enerjileri kullanılarak, denge sabitini standart Gibbs serbest enerjisine ve sıcaklığa bağlayan ifadeler yardımıyla) ve K'_B (diazot tetraoksit-su tepkimesinin denge sabitinin HNO_3 derişimiyle değişimini veren Şekil 3.5 yardımıyla) sırasıyla,

$$K'_A = 19.58 \quad \text{ve} \quad K'_B = 0.501$$

olarak bulunur. Başlangıçta gaz ve sıvı fazlarında bulunan bileşenlerin mol sayıları yardımıyla, her bir tepkimenin ξ_A ve ξ_B ilerleme dereceleri cinsinden aşağıda gösterilen mol tablosu hazırlanabilir.

	Bileşen	Başlangıçtaki mol sayıları	Dengedeki mol sayıları
Gaz fazı	$O_2(g)$	1.3385×10^{-3}	1.3385×10^{-3}
	$NO_2(g)$	0.2832×10^{-3}	$0.2832 \times 10^{-3} - 2\xi_A$
	$N_2O_4(g)$	0	$\xi_A - \frac{3}{2}\xi_B$
	$NO(g)$	0	ξ_B
	$N_2(g)$	5.0353×10^{-3}	5.0353×10^{-3}
Sıvı fazı	Toplam	6.657×10^{-3}	$6.657 \times 10^{-3} - \xi_A - \frac{1}{2}\xi_B$
	$HNO_3(s)$	0.144	$0.144 + 2\xi_B$
	$H_2O(s)$	0.272	$0.272 - \xi_B$
	Toplam	0.416	$0.416 + \xi_B$
	Genel toplam	0.423	$0.423 - \xi_A + \frac{1}{2}\xi_B$

Sıvı bileşenlerin aktiviteleri "1" alınarak, tepkimelerin denge sabitleri, ideal gaz karışımındaki kısmi basınçlar veya toplam basınç ve mol kesirleri cinsinden,

$$K'_A = \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2} = \frac{y_{N_2O_4}}{y_{NO_2}^2 P_T} = 19.58$$

$$K'_B = \frac{P_{NO}}{P_{N_2O_4}^{3/2}} = \frac{y_{NO}}{y_{N_2O_4}^{3/2} P_T^{1/2}} = 0.501$$

veya tepkime ilerleme dereceleri cinsinden

$$K_A' = \frac{\left(\frac{\xi_A - \frac{3}{2}\xi_B}{6.657 \times 10^{-3} - \xi_A - \frac{1}{2}\xi_B} \right)}{\left(\frac{0.2832 \times 10^{-3} - \xi_A}{6.657 \times 10^{-3} - \xi_A - \frac{1}{2}\xi_B} \right)^2}$$

$$K_B' = \frac{\left(\frac{\xi_B}{6.657 \times 10^{-3} - \xi_A - \frac{1}{2}\xi_B} \right)}{\left(\frac{\xi_A - \frac{3}{2}\xi_B}{6.657 \times 10^{-3} - \xi_A - \frac{1}{2}\xi_B} \right)^{3/2}}$$

bağıntıları yazılabilir. Bu denklemlerin düzenlenmesi sonucunda

$$79.32\xi_A^2 - 0.75\xi_B^2 - \xi_A\xi_B - 0.0288\xi_A + 9.9855 \times 10^{-3}\xi_B + 1.57 \times 10^{-6} = 0$$

$$0.251\xi_A^3 - 0.3471\xi_B^3 + 2.69425\xi_A\xi_B^2 - 1.1295\xi_A^2\xi_B - 6.657 \times 10^{-3}\xi_B^2 = 0$$

şeklinde lineer olmayan iki bilinmeyenli iki denklem elde edilir. Bu iki denklem yardımıyla ξ_A ve ξ_B değerleri bulunabilir. Ancak a ve b şıklarında hesaplanmasının gerektiği belirtilen ilerleme derecelerinin çözümü ileride planlanan bir başka çalışmanın konusu olacaktır.

5. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Evrenin doğal kalitesi, çok çeşitli doğal olaylara ek olarak, yapay etkenlerle de bozulmaktadır. Daha konforlu bir yaşam özlemini tatmin etmeye yönelik olduğu kadar, solumsuzca gerçekleştirilen işlemler sonucunda da oluşan çeşitli katı, sıvı ve gaz atıkların canlı ve cansız yaşamı olumsuz yönde hızla etkilediği açıktır.

Çevre kalitesini bozan etkenler arasında, menzili çok uzun olabilen hava kirliliğinin payı ihmal edilemez. Doğaya salınan tüm hava kirleticileri ayrılmaz ve karmaşık bir bütün oluşturmakta, atmosferin yeryüzüne yakın tabakalarında yatay doğrultudaki girişimlerle birlikte dikey yönde uzaya kadar ulaşabilmektedir. Bu açıdan hava kalitesinin kontrolü ile ilgili modellerin geliştirilmesinde, ülkelerin, kendi altyapısal sorunları ile birlikte, sorunun uluslararası boyutlarını da gözönünde bulundurmaları gereklidir. Dünya'nın çeşitli ülkelerinde geliştirilen yasal düzenlemeler ve istatistikler oldukça eski yıllara dayanmakta, ancak ülkemizde bu konuya yönelik faaliyetler henüz geliştirilme safhasında bulunmaktadır. Konunun karmaşıklığı, pratik olduğu kadar kuramsal çalışmaları ve araştırmaları da gerektirdiğinden, sıkı bir üniversite-endüstri işbirliğini zorunlu kılmaktadır. Dağılımın çokboyutluluğu nedeniyle, fabrika ve diğer yerel merkezlerin gaz ve partikül atıklarının girişimlerinin belirlenmesi için, uçak, helikopter gibi vasıtalarla atmosferin yüksek tabakalarında ve değişik yüksekliklerde kirlilik profillerinin ölçüm ve analizine acil gereksinim vardır.

Hava kirliliğini oluşturan çeşitli birincil ve ikincil kirletici miktarları, yalnız proseslerde kullanılan kimyasal girdilerden kaynaklanmayıp, bu işlemlerde uygulanan sıcaklık, basınç, hız gibi fiziksel çalışma koşullarına da bağlıdır. İşlemlerde uygulanan bu koşulları ve cihaz tasarımını uygun tarzda ayarlayarak kirlilik oluşumunu baştan en aza indirmek (kontrol) mümkün görünmekteyse de, ekonomik açıdan ancak yeni kurulacak tesisler için tavsiye edi-

lebilir. Kirlilik yarattığı tespit edilen kurulu tesislerde ise genellikle ikincil yöntemlerle gidermenin daha pratik ve ekonomik olduğu öngörülmektedir (Bölüm 2.5 ve Bölüm. 3).

Günümüzde imisyon ve emisyon şeklinde havaya salınan gaz, partikül, aerosol, organik ve inorganik çeşitli katı ve sıvı maddelerin buharları için çok çeşitli prensiplere dayanan ölçüm yöntemleri mevcut olup, bu hususta dünya genelinde bir standartlaşma olduğu söylenemez (Ek Açıklamalar-D). Ancak kontrol ve giderme konusunda alınabilecek önlem alternatifleri çok daha kısıtlıdır. Ayrıca, giderilen tüm kirleticilerin işletmelerde yeniden değerlendirilerek, atık birikiminin giderek artmasının önlenmesi hususunda yapılan çalışmalar da yok denecek kadar azdır.

Mevcut ikincil giderme sistemlerinin çoğu ancak partikül madde ve SO_2 gazı için endüstriyel çapta uygulanabilir niteliktedir. Hava kirliliğinde önemli bir payı olduğu bu çalışmada özellikle vurgulanan azot oksitleri konusunda endüstriyel ölçekte uygulanabilen teknik bir sistem henüz kabul görmemiştir (Çizelge 3.1; C.E., 1986; Lefers, et al., 1980; Myerson and Sandy, 1981; Sunderasan, et al., 1967; Kerns, 1965; Andersen, et al., 1961). Azot oksitlerinin giderilmesine yönelik çalışmalar, genellikle laboratuvar veya pilot ölçekli bir araştırma niteliğinde olup, kütle aktarımının, kinetik hız ve mekanizmaların ve çeşitli termodinamik parametrelerin tayini üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Katalitik olan veya olmayan çeşitli yaş ve kuru tekniklerin denendiği bu çalışmalar, gübre ve nitrik asit üretiminde uygun olduğu önerilen bir kaç haricinde henüz endüstriyel boyutta uygulanmaya hazır olmadığı gibi, diğer kirletici etkilerini birlikte giderme olasılıkları da gözönünde bulundurulmamıştır.

Bu çalışmada, hava kirliliğini oluşturan çok sayıda bileşenden yalnız azot oksit gazlarının sulu ortamlarda tutulmalarına ilişkin mevcut kuramsal temeller tartışılmış

ve Eskişehir il merkezinde ve çevresindeki bazı endüstri merkezlerinde emisyon ve imisyon ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sırasında diğer bazı gazların ve partiküllerin de derişimleri belirlenmiş ve elde mevcut farklı tekniklerle yapılan ölçümler karşılaştırılmıştır. Ayrıca literatürde mevcut alternatif ölçüm teknikleri ve azot oksit ölçümleri sırasında girişim yapabilen diğer gaz bileşenler konusunda da kısa bilgi verilmiştir. Laboratuvarda üretilen azot oksitlerinin kapalı bir sistemde kinetik ve absorpsiyon davranışını belirlemek üzere yapılan ayrı bir çalışmada elde edilen sonuçlar ancak kalitatif olarak yorumlanabilmiş, absorplayıcı çözeltide bulunan nitrik asit derişimi arttıkça, absorplanan azot oksit miktarlarının da Bölüm 3.1.2.2'de belirtildiği gibi gerçekten azaldığını göstermiştir. Çalışmada, ayrıca, termodinamik denge verilerinden yararlanarak, çeşitli sıcaklıklarda ve oksijen derişimlerinde, ortamda mevcut ölçülebilen NO_2 derişimleriyle dengede bulunan NO derişimlerinin belirlenmesinde kullanılabilen bir nomogram hazırlanmış, bu nomogram, farklı cihazlarla ölçülen azot oksit miktarları arasındaki önemli farklılıkları yorumlayabilmek amacı ile kullanılmıştır. Sonuçlar, donma (fixation) olayının, yapılan endüstriyel ölçümler sırasında özel önem taşıdığını, yalnız ölçülen noktaların sıcaklığına bakarak NO_2 bulma olasılığının gözönüne alınmasının yeterli olmayıp, bu gaz karışımının oluştuğu kaynak koşullarının da dikkate alınması gerektiği gerçeğini ortaya koymuştur. Ayrıca ölçümlerde kullanılan deney düzeneğinde yer alan absorplayıcı sistemdeki SO_2 girişiminin etkisi de bu farklılığı yaratan bir ek faktör olabilir.

Eskişehir il merkezinde yapılan beş aylık imisyon ölçümleri, bu noktada NO_2 ve partikül kirliliğinin 2 Kasım 1986 tarih ve 19269 sayılı Resmi Gazete'de belirtilen sınırların altında kaldığını göstermiştir. Ancak Eskişehir il merkezi ve çevresinde, özellikle sonbahar ve kış aylarını temsil eden sürelerde birden fazla noktada (en az 5),

SO_x ve partikül ölçümleri yanında, NO_x imisyon ölçümüne de acilen ihtiyaç vardır.

Çeşitli hava kirleticilerin oluşumları, yalnızca ölçüm alınan noktadaki koşullara bağlı olmayıp, kaynak koşullarına ve ayrıca yan tepkimeler ve daha ileri seviyede seri tepkimeler sonucunda yeni ve zararlı ürünler oluşturabilmeleri açısından (Bölüm 2.3 ve Bölüm 2.4), nem, rüzgâr hızı, rüzgarın yönü gibi çeşitli atmosferik koşullara da bağlıdır (Bölüm 1). Bu açıdan, bu çalışmada kazanılan deneyimler, özellikle gazlar konusunda yerinde ölçüm yapılmasının şart olduğunu ve bu amaçla gereken taşınabilir ölçüm sistemlerinin acilen sağlanması gerektiğini kanıtlamıştır. Zira yerinde alınan örnekler, ikincil analizlerin (UV'de NO₂, atomik absorpsiyon cihazında metaller gibi) yapılması amacıyla laboratuvara getirilinceye kadar geçen süre içinde, birtakım yeni tepkimeler oluşabilmekte ve sıcaklık ve basınç gibi fiziksel özellikler de önemli değişmelere uğrayabilmektedir (Bölüm 4.4, Bölüm 2.1 ve Bölüm 2.3).

Yerinde yapılan gaz ve partikül ölçümleri için o noktadaki koşullarda gaz veya baca debilerinin ve nem miktarının hassas olarak ölçülebileceği anemometre, pitot tüpü, orifismetrev ve higrometre gibi cihazlara gereksinim vardır. Bu ölçümlerde yerel özellikler kadar, bu yerel özelliklerden oluşturulan profillerin ortalama özelliklerinin de belirtilmesi gerekmektedir.

Hava kirliliği içinde önemli bir paya sahip olan partikül maddelerin, içinde bulundukları gaz karışımının özelliklerine ve özellikle nem miktarına bağlı olarak uygun tarzda tayin edilmesi gerektiği, bu tayinde de baca gazı debisi, kaynak sıcaklığı, kaynakta işlenen madde türleri, partikül boyutu ve boyut dağılımı ve meteorolojik koşulların mutlaka bilinmesinin gerekli olduğu anlaşılmıştır. Bu çalışmada nemin yüksek olduğu noktalarda filtre kağıdı kullanılarak yapılan partikül ölçümlerinin, filtre

kağıdının dayanıksızlığı (muhtemelen SO_2 nedeniyle renk sararması, kağıdın kırılğan hale gelmesi ve nem nedeniyle yırtılma) yüzünden uygun sonuç vermediği anlaşıldığı için partiküllerin, silikajel gibi nem tutucu ortamlarda tutulması denenmiş, ancak yine de tatmin edici bir sonuç henüz alınamamıştır (Bölüm 4.4). Ayrıca, özellikle metallerin ergitildiği kaynaklardan çıkan gaz karışımlarında bulunan partiküllerin laboratuvarında yapılan ikincil analizlerinde metal buharlarının soğumasından oluşan kurşun, çinko, nikel, bakır gibi metal tozlarının önemli oranlarda bulunduğu saptanmıştır. Bu tür metalürjik işlemlerin ve birçok yanma olaylarının gerçekleştiği yüksek kaynak sıcaklıklarının ($\sim 2000^\circ C$) hassas olarak ölçülebileceği pirometre ve benzeri tip cihazlara acil ihtiyaç duyulmuştur.

Bu çalışmanın yürütüldüğü sırada endüstriyel tesislerde genellikle ölçülen azot oksitleri, kükürt oksitleri, partikül, karbon monoksit, karbon dioksit, oksijen derişimleri yanında bazı endüstriyel kuruluşların spesifik atıkları arasında yer alan, asbest, islilik, kromik asit, siyanürik asit, fosforik asit ve benzeri fosforlu bileşikler, hidrojen sülfür amonyak, ozon, PAN ve diğer oksitleyiciler, çeşitli klorlu ve florlu bileşikler (freon, HCl , Cl_2 , HF), hidrojen, metan ve benzeri yanıcı bileşikler, yağların yanmasından açığa çıkan gaz kirleticiler, lehim ve kaynaklar sırasında oluşabilen zehirli bileşikler, çeşitli metal elektroliz ve metal banyolarında oluşabilen ve köpürmelerden kaynaklanabilen aerosol tipi maddeler, tiner, triklor etilen, perklor etilen gibi elbise temizlemede ve metalürjik işlemlerde yağ gidermede kullanılan çözücülerin gaz fazındaki derişimleri ve yine metallerden yağ giderme ve diğer pek çok amaçla kullanılan bazik deterjan banyolarından kaynaklanan kirliliğin de belirlenmesi gerekmiş, ancak elde mevcut imkânlar, bu tayinler için kesin bir sonuç elde edilmesini henüz mümkün kılmamıştır. Zira, bu bileşenlerin sıvı faz analizleri için önerilen tayin yöntemleri, seyreltik

gaz akımları ve böylece tutulduğu çözeltideki seyreltik derişimleri nedeniyle gaz analizleri için cevap vermemektedir.

Ölçüm yapılan endüstriyel merkezlerin çoğunda gürültü ve vibrasyonun da önemli bir çevre kirliliği sorunu yarattığı ve ölçülmesi gerektiği anlaşılmıştır.

Bu araştırmada yapılan literatür taraması, azot oksitlerinin sulu sistemlerde giderilmesinde kimyasal tepkimeli çok karmaşık kütle aktarım mekanizmalarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen laboratuvar çapındaki çalışmalarda genellikle uzun, kısa ve küresel ıslak duvarlı (wetted-wall) reaktörlerin, daha az oranda da delikli-tepsili (sieve-plate), jet, sabit yataklı (dolgulu), kabarcık başlıklı (bubble-cap), kabarcıklı kolon (absorpsiyonla gaz yıkama amacıyla kullanılan Drechsel şişeleri gibi) ve her fazın kendi içinde ayrı karıştırıldığı düzgün arayüzeyli tip reaktörlerin kullanıldığını göstermiştir (Bölüm 3.1). Ancak her çalışmacının yaptığı varsayımlar ve çalışma koşulları farklı olduğundan, bu çalışmalar arasında genel bir korelasyon yapmak mümkün değildir. Kimyasal tepkimeli kütle aktarım süreçlerinin iyi anlaşılmasını gerektiren bu konu, yukarıda belirtilen reaktör tipleriyle karşılaştırılabilecek bir çalışmanın gerçekleştirilmesine ve ayrıca akışkan yatak, katalitik olan veya olmayan kuru sistemler ve rejenerasyonları ve üç fazlı sistemlerin denenmesine yönelik araştırmalara hala açıktır. Ayrıca konu, ilgili fiziksel (yayınırılık katsayısı, debi, kütle aktarım katsayıları, arayüzey alanı), kimyasal (mekanizma, hız sabiti, hızı kontrol eden basamak) ve termodinamik (Henry sabiti, denge sabitleri, sıcaklık, basınç) mekanizmaların araştırılmasını gerektirmekte, çözünme ve tepkime ısılarının yarattığı ısı etkilerinin de göz önüne alınmasını şart koştaktadır.

Azot oksitlerinin üretiminde kullanılan bakır-nitrik asit arasındaki tepkimenin ve aynı zamanda gazların bula-
maç (slurry) ortamlarda tutulması sırasında gerçekleşmesi

muhtemel katı-sıvı tepkimelerinin mekanizmalarını aydınlatabilmek amacıyla henüz fazla bilinmeyen bu konudaki çalışmalara (Smolyaninov and Voronezhsk, 1964(a),(b),(c), Corwell, et al., 1974; Aksel'rud, et al., 1975(a),(b); Chay, 1980; Sasakura and Toshisuke, 1979; Fusco, et al., 1980; Milyutin and Shultin, 1957; Filimonova and Falin, 1985; Blasinski and Pyk, 1973; Bernard, et al., 1974; Naboichenko, 1975; Molodov and Yahov 1978; Karmazsin and Murat 1979; Gorichev and Kipriyanov 1984; Danilov, et al., 1978; Gumnitskii, 1985; Nagypal and Debreczeni, 1984) ağırlık verilmesinin gerekli olduğu anlaşılmıştır.

Sürecin büyük ölçeğe aktarılması (scale-up), optimizasyonu ve ekonomik analizi, uzaklaştırılan ürünlerin değerlendirilebilme alternatiflerine de bağlıdır. Hava kirliliğini azaltmak amacıyla uygulanan yağ ve kuru giderme yöntemlerinde kullanılan çeşitli sıvı ve katı maddeler, işlem sonrasında yeni bir çevre kirliliği sorunu yaratmaktadır. Bu nedenle, giderme yöntemi seçilirken, sonuçta doğabilecek atık problemi de beraberinde düşünülmeli ve meydana gelen atığın en yararlı ve çevreye en az zarar verecek şekilde değerlendirilmesine çalışılmalıdır.

Azot oksitleri arasında en fazla kirletici özelliğe sahip ve giderilmesi istenen NO_2 ve dimerinin, başlangıç hammaddesi veya ara maddesi olarak kullanıldığı pek çok endüstriyel alan vardır. Örneğin çözücü (Bell and Lott, 1966), organik boyar madde (Saltzman, 1954; Shreve and Brink, 1985), ilaç, dezenfektan ve patlayıcı madde olarak kullanılabilen pek çok nitroparafinik veya nitroaromatik bileşiğin ve bu nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile elde edilen aminlerin üretiminde, dumanlı derişik ve sulu nitrat asitleri ve nitrik asitin sülfürik asit, asit anhidritleri, asetik asit, fosforik asit ve kloroformla vermiş olduğu karışımlar yerine, azot pentaoksit (N_2O_5) ve diazot tetraoksit (N_2O_4) de kullanılabılır (Groggins 1977; Shreve and Brink, 1985; Bell and Lott, 1966; Bilimler Ansiklopedisi, 1977). Böylece, pikrik asit (Shreve and Brink, 1985;

Groggins, 1977), susuz metal nitratlar (Bell and Lott, 1966), nitroselüloz (Shreve and Brink, 1985; Bilimler Ansiklopedisi, 1977) gibi çeşitli değerli fakat az miktarda kullanılan maddelerin üretimi mümkündür.

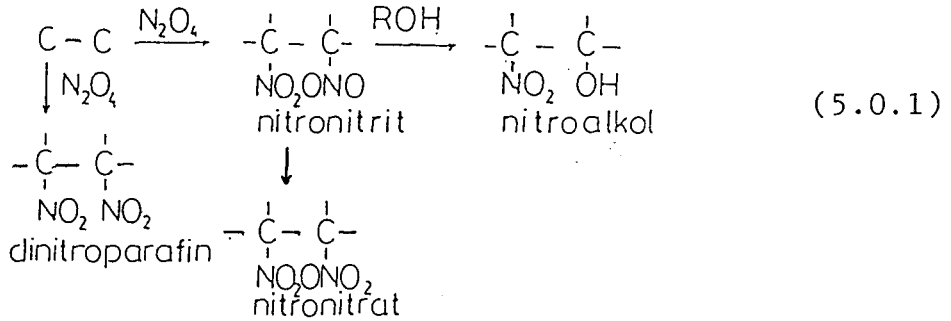
Bir örnek oluşturmaları açısından azot dioksit veya nitrik asitin nitrolama tepkimelerinde kullanımından doğan kalitatif sonuçlar Çizelge 5.1'de karşılaştırılmıştır. Kaynak taraması, sikloheksanın nitrolama sırasındaki oksidasyonu sonucunda nitrosikloheksan yanında adipik asit ve az miktarda glutarik ve süksinik asit elde edildiğini ve ortama azot dioksit ilâvesinin bu nitrolama tepkimesini hızlandırdığını göstermiştir (Groggins, 1977).

Azot dioksit kullanılarak propanın nitrolanması sırasında (Groggins, 1977) sıcaklığın 325 °C, temas süresinin 1.9 dakika, propan/NO₂ oranının 4.2 olduğu durum için NO₂'in dönüşüm yüzdesinin % 16.6 ve hidrokarbon mol sayısının esas alındığı verimin % 51 olduğu anlaşılmıştır. Bu ortama oksijen ilâve edilmesinin optimum sıcaklığı azaltarak dönüşüm verimini yükselttiği bulunmuştur. Sıcaklığın 285 °C, temas süresinin 3 dakika, O₂/NO₂ oranının 0.75 olduğu durumda dönüşümün % 29, verimin % 71'e çıktığı anlaşılmıştır.

Olefinlerin sıvı fazda nitrolanması sırasında nitrolama aracı olarak azot monoksitin hava ile yükseltgenmesinden elde edilen NO₂ ve dimeri kullanılır. Başlangıç ürünleri, dinitroparafin ile nitronitrittir. İkinci aşamada daha kararlı nitronitrat elde edilir. Geride kalan nitronitrit, distilasyondan önce, tepkime ürünleri su veya etanol ile muamele edilerek nitroalkole dönüştürülür.

Çizelge 5.1. Nitrolama tepkimelerinde azot dioksit ve nitrik asit relatif etkileri (Groggins, 1977)

	NO ₂	HNO ₃
Hidrokarbonu esas alan verim	Artar	Azalır
Azotu esas alan verim	Azalır	Artar
Optimum sıcaklık	Azalır	Artar
Optimum temas süresi	Uzar	Kısalır
Yan ürünler		
CO+CO ₃	Artar	Azalır
Olefinler	Azalır	Artar
Aldehit ve ketonlar ...	Azalır	Artar
Azot	Azalır	Artar
Ekonomi	Küçülür	Büyür



Tepkimeler, -10 °C - +25 °C aralığındaki sıcaklıklarda azot monoksit içerisine yavaş yavaş olefin ilâvesiyle gerçekleştirilir. Ortama, çözücü olarak eter ilâve edilmesi, oksidasyon tipindeki iyonik tepkimelerin hızını minimum seviyelere indirir. Etilenin tepkime hızı çok düşük olduğu halde yüksek olefinler daha hızlı tepkime verirler ve bu tepkimelerin büyük çoğunluğu 1-2 saat içerisinde tamamlanır. Ayrılan ürünlerin toplam verimi ise % 65-85 arasında değişim gösterir (Groggins, 1977).

Sonuçlar, topluca özetlenecek olursa, yerel, bölgesel, kentsel ve ülkesel kuvvet santralleri, taşıtlar, diğer yakma kaynakları ve endüstriyel ünitelerden çıkan çok çeşitli ve karmaşık yapıdaki gaz ve partikül atıkların henüz standartlaştırılmamış çeşitli prensiplere dayalı ölçüm teknikleriyle ölçülüp karşılaştırılması, bileşenlerin karşılıklı etkilerinin minimuma indirileceği ölçüm sistemlerinin kesinleştirilmesi ve bu ölçümler sonucunda standartların üstünde olduğu belirlenen bileşenlerin en aza indirilmesi ve değerlendirilebilmesi amacıyla önerilen giderme sistemlerinin optimum ve ekonomik tasarımı için pilot ve endüstriyel ölçekte hazırlık yapma zamanı çoktan gelmiştir.

Hava kirliliğinin önlenmesinde önemli rol oynayacağı umulan ve 1988 yılında yurdumuzda geniş çapta kullanıma girecek olan doğal gazın, kükürt ve partikül emisyonunun önemli oranlarda azalmasını sağlamasına karşın (Bkz. Çizelge 1.4) büyük oranda NO_x kirliliği yaratacağı söz konusudur (Kara, 1987(b)).

"EK AÇIKLAMALAR-A"

AZOT DİOKSİT VE DİMERİ ARASINDAKİ DENGİ TEPKİMESİ İÇİN DENGİ SABİTİNİN BULUNMASI

Gaz fazında bir mol N_2O_4 'in α kadarlık bir kesrinin ayrıştığı varsayılırsa toplam mol sayısının

$$n_T = 1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha \quad (A.1)$$

olduğu bir ortamda NO_2 ve N_2O_4 'in kısmi basınçları için

$$P_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}}{n_T} \cdot P_T = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P_T \quad (A.2)$$

$$P_{N_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4}}{n_T} \cdot P_T = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P_T \quad (A.3)$$

bağıntıları ve denge sabiti için

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2 P_T^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right) P_T} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P_T \quad (A.4)$$

bağıntıları yazılabilir. Burada ayrışma derecesi

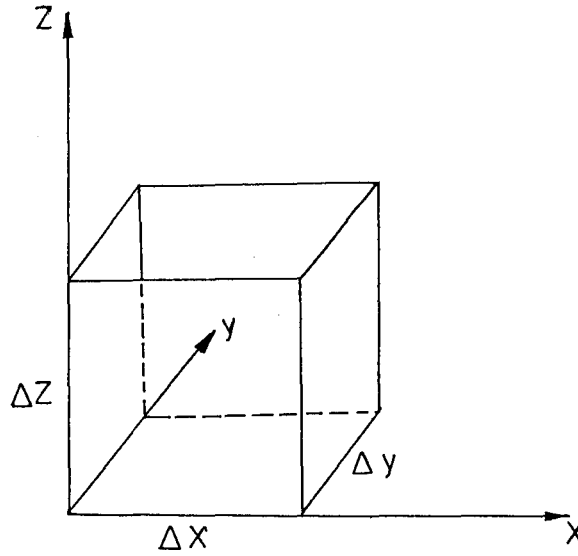
$$\alpha = \frac{P_T - P_{N_2O_4}^0}{P_{N_2O_4}^0} \quad (A.5)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Gaz fazında ayrışmayan N_2O_4 'in kısmi basıncı ($P_{N_2O_4}^0$), bilinen ideal gaz denkliği yardımıyla bulunabilir (Verhoek and Daniels, 1931).

"EK AÇIKLAMALAR-B"

BİR BİLEŞEN (A) İÇİN MOLAR KÜTLE DENKLİĞİ

Kartezyen koordinat sistemi esas alınarak sıvı fazda tepkimenin gerçekleştiği, yatışkın olmayan bir sistemin, $\Delta x \Delta y \Delta z$ diferansiyel hacim elemanında A bileşeni için molar kütle denkliği



Şekil B.1. Kartezyen koordinat sisteminde hacim elemanının görünümü

$$\begin{aligned}
 & \left[\begin{array}{l} \Delta t \text{ süresi içinde} \\ \text{konvektif sıvı} \\ \text{akımıyla } x \text{ yönün-} \\ \text{de hacim elema-} \\ \text{nına giren A mol} \\ \text{sayısı} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \Delta t \text{ süresi içinde} \\ \text{konvektif sıvı} \\ \text{akımıyla } x \text{ yönün-} \\ \text{de hacim elema-} \\ \text{nından çıkan A} \\ \text{mol sayısı} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \Delta t \text{ süresi içinde} \\ \text{konvektif sıvı} \\ \text{akımıyla } y \text{ yönün-} \\ \text{de hacim elema-} \\ \text{nına giren A mol} \\ \text{sayısı} \end{array} \right] - \\
 & \left[\begin{array}{l} \Delta t \text{ süresi içinde} \\ \text{konvektif sıvı} \\ \text{akımıyla } y \text{ yönün-} \\ \text{de hacim elema-} \\ \text{nından çıkan A} \\ \text{mol sayısı} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \Delta t \text{ süresi içinde} \\ \text{konvektif sıvı} \\ \text{akımıyla } z \text{ yönün-} \\ \text{de hacim elema-} \\ \text{nına giren A mol} \\ \text{sayısı} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \Delta t \text{ süresi içinde} \\ \text{konvektif sıvı} \\ \text{akımıyla } z \text{ yönün-} \\ \text{de hacim elema-} \\ \text{nından çıkan A} \\ \text{mol sayısı} \end{array} \right] +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left[\begin{array}{l} \Delta t \text{ süresi içinde} \\ \text{sıvı fazda } x \text{ yö-} \\ \text{nünde yayılım} \\ \text{veya dağılım} \\ \text{yolu ile hacim} \\ \text{elemanına giren} \\ A \text{ mol sayısı} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \Delta t \text{ süresi içinde} \\ \text{sıvı fazda } x \text{ yö-} \\ \text{nünde yayılım} \\ \text{veya dağılım} \\ \text{yolu ile hacim} \\ \text{elemanından çıkan} \\ A \text{ mol sayısı} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \Delta t \text{ süresi içinde} \\ \text{sıvı fazda } y \text{ yö-} \\ \text{nünde yayılım} \\ \text{veya dağılım} \\ \text{yolu ile hacim} \\ \text{elemanına giren} \\ A \text{ mol sayısı} \end{array} \right] \\
& + \left[\begin{array}{l} \Delta t \text{ süresi içinde} \\ \text{sıvı fazda } y \text{ yö-} \\ \text{nünde yayılım} \\ \text{veya dağılım yo-} \\ \text{lu ile hacim e-} \\ \text{lemanından çıkan} \\ A \text{ mol sayısı} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \Delta t \text{ süresi içinde} \\ \text{sıvı fazda } z \text{ yö-} \\ \text{nünde yayılım} \\ \text{veya dağılım yo-} \\ \text{lu ile hacim e-} \\ \text{lemanından çıkan} \\ A \text{ mol sayısı} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \Delta t \text{ süresi içinde} \\ \text{sıvı fazdaki ha-} \\ \text{cim elemanında} \\ \text{başka bir bile-} \\ \text{şiğe dönüşen } A \\ \text{mol sayısı} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Sıvı fazındaki} \\ \text{hacim elemanın-} \\ \text{da } \Delta t \text{ süresi} \\ \text{içinde biriken} \\ A \text{ mol sayısı} \end{array} \right] \quad (B.1)
\end{aligned}$$

veya

$$\begin{aligned}
& V_L (\Delta y \Delta z) (\epsilon_L) (C_{AL}) \Delta t \Big|_x - V_L (\Delta y \Delta z) (\epsilon_L) (C_{AL}) \Delta t \Big|_{x+\Delta x} + \\
& V_L (\Delta x \Delta z) (\epsilon_L) (C_{AL}) \Delta t \Big|_y - V_L (\Delta x \Delta z) (\epsilon_L) (C_{AL}) \Delta t \Big|_{y+\Delta y} + \\
& V_L (\Delta x \Delta y) (\epsilon_L) (C_{AL}) \Delta t \Big|_z - V_L (\Delta x \Delta y) (\epsilon_L) (C_{AL}) \Delta t \Big|_{z+\Delta z} + \\
& (-D_{Ax} \frac{\partial C_A}{\partial x} (\Delta y \Delta z) (\epsilon_L) (\Delta t)) \Big|_x - (-D_{Ax} \frac{\partial C_A}{\partial x} (\Delta y \Delta z) (\epsilon_L) (\Delta t)) \Big|_{x+\Delta x} + \\
& (-D_{Ay} \frac{\partial C_A}{\partial y} (\Delta x \Delta z) (\epsilon_L) (\Delta t)) \Big|_y - (-D_{Ay} \frac{\partial C_A}{\partial y} (\Delta x \Delta z) (\epsilon_L) (\Delta t)) \Big|_{y+\Delta y} +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left(-D_{AZ} \frac{\partial C_A}{\partial z} (\Delta x \Delta y) (\epsilon_L) (\Delta t) \right) \Big|_z - \left(-D_{AZ} \frac{\partial C_A}{\partial z} (\Delta x \Delta y) (\epsilon_L) (\Delta t) \right) \Big|_{z+\Delta z} + \\
& N_A \cdot a (\Delta x \Delta y \Delta z) \Delta t - [(-r_{AL}) (\Delta x \Delta y \Delta z) (\epsilon_L) \Delta t] = \\
& C_{AL} (\Delta x \Delta y \Delta z) (\epsilon_L) \Big|_{t+\Delta t} - C_{AL} (\Delta x \Delta y \Delta z) (\epsilon_L) \Big|_t \quad (B.2)
\end{aligned}$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu denklemin heriki tarafı $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta t$ ile bölünüp, Δx , Δy , Δz ve Δt değerleri sıfıra yaklaşırken limit alınır:

$$\begin{aligned}
& - \frac{\partial (V_L \epsilon_L C_{AL})}{\partial x} - \frac{\partial (V_L \epsilon_L C_{AL})}{\partial y} - \frac{\partial (V_L \epsilon_L C_{AL})}{\partial z} + \\
& \frac{\partial (D_{Ax} \epsilon_L \frac{\partial C_{AL}}{\partial x})}{\partial x} + \frac{\partial (D_{Ay} \epsilon_L \frac{\partial C_{AL}}{\partial y})}{\partial y} + \frac{\partial (D_{Az} \epsilon_L \frac{\partial C_{AL}}{\partial z})}{\partial z} + \\
& N_A a + \epsilon_L r_{AL} = \frac{\partial (\epsilon_L C_{AL})}{\partial t} \quad (B.3)
\end{aligned}$$

bulunur.

Gerçekte, $\epsilon_L + \epsilon_g = 1$ 'dir. Sıvı içinde dağılmış gaz kabarcıklarının sıvı faza göre çok az olduğu durumda ϵ_g ihmal edilecek kadar küçüktür ve $\epsilon_L = 1$ alınabilir.

Her üç yöndeki (x, y ve z yönlerinde) konvektif akış terimleri bu çalışmanın kapsadığı sistemler için ihmal edilebilir. Bu durumda, ilk üç terim ortadan kalkar (Bu ihmal, sıvı akımı durgunsa veya düşen film modelindeki gibi veya jet sisteminde olduğu gibi çok yavaş laminar bir tabaka halinde akıyorsa yapılabilir).

A bileşeninin yalnız z yönünde yayındığı kabul edilirse 4. ve 5. terimler ortadan kalkar.

Kütle denkliğinin kurulduğu sıvı hacmi içinde dağılmış kabarcıkların bulunmadığı ve bu nedenle fazlararası

yüzeyden aktarımın bir sınır koşulu olarak kullanılabileceği söylenebilir.

Böylece elde edilen denklemin son şekli için,

$$\frac{\partial (D_{AZ} \frac{\partial C_{AL}}{\partial Z})}{\partial Z} + r_{AL} = \frac{\partial C_{AL}}{\partial t} \quad (B.4)$$

yazılabilir.

Denkliğin kurulduğu sıvı ortamının izotropik olduğu ve D_{AZ} 'in her noktada sabit kaldığı varsayımı yapılarak

$$D_{AZ} \frac{\partial^2 C_{AL}}{\partial Z^2} + r_{AL} = \frac{\partial C_{AL}}{\partial t} \quad (B.5)$$

bağıntısı bulunur. Birinci mertebeden bir tepkimenin sıvı fazda gerçekleştiği durumda,

$$r_{AL} = -k_1 C_{AL} \quad (B.6)$$

alınarak,

$$D_{AZ} \frac{\partial^2 C_{AL}}{\partial Z^2} - k_1 C_{AL} = \frac{\partial C_{AL}}{\partial t} \quad (B.7)$$

yazılabilir. Bu denklem için iki sınır, birde başlangıç koşulu kullanılarak kütle aktarım modellerine uygun çözümler elde edilebilir (Bkz. EK AÇIKLAMALAR-C).

"EK AÇIKLAMALAR-C"

C.1. İki Film Modeli Kullanılarak Derişim Dağılımının ve Absorpsiyon Hızının Bulunması

İki film modeline göre yatışkın durum varsayımı yapıldığında B.7 denklemi

$$D_{AZ} \frac{d^2 C_A}{dz^2} = k_1 C_A \quad (C.1.1)$$

şekline indirgenecektir. Lineer, homojen diferansiyel denklemin operatör yöntemiyle çözümü için,

$$z=0 \text{ da } C_A = C_{Ail} ; z=z_L \text{ de } C_A = C_{AL} \quad (C.1.2)$$

sınır koşulları kullanılacaktır.

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{k_1}{D_{AZ}} = 0 \quad (C.1.3)$$

$$m^2 - \frac{k_1}{D_{AZ}} = 0, \quad m_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{k_1}{D_{AZ}}} \quad (C.1.4)$$

olduğundan, derişim dağılımı için,

$$C_A = B_1 e^{\sqrt{\frac{k_1}{D_{AZ}}} z} + B_2 e^{-\sqrt{\frac{k_1}{D_{AZ}}} z} \quad (C.1.5)$$

bağıntısı bulunur. Bu eşitlik

$$C_A = A_1 \cosh \sqrt{\frac{k_1}{D_{AZ}}} z + A_2 \sinh \sqrt{\frac{k_1}{D_{AZ}}} z \quad (C.1.6)$$

şeklinde de yazılabilir. Hatta sayısı,

$$\gamma = \sqrt{\frac{k_1}{D_{AZ}}} \quad z_L = \frac{\sqrt{k_1 D_{AZ}}}{k_L} \quad (C.1.7)$$

olmak üzere, C.1.6 denklemi,

$$C_A = A_1 \cosh \gamma \frac{z}{z_L} + A_2 \sinh \gamma \frac{z}{z_L}$$

şeklinde yazılabilir. Sınır koşulları kullanılarak A_1 ve A_2 sabitleri bulunursa:

$$C_{AiL} = A_1 \cosh 0 + A_2 \sinh 0 ; A_1 = C_{AiL} \quad (C.1.8)$$

$$C_{AL} = A_1 \cosh \gamma + A_2 \sinh \gamma ; A_2 = \frac{C_{AL} - C_{AiL} \cosh \gamma}{\sinh \gamma} \quad (C.1.9)$$

Değişim dağılımı,

$$C_A = C_{AiL} \cosh \gamma \frac{z}{z_L} + \frac{C_{AL} - C_{AiL} \cosh \gamma}{\sinh \gamma} \sinh \gamma \frac{z}{z_L} \quad (C.1.10)$$

$$C_A = \frac{(C_{AiL} \cosh \gamma \frac{z}{z_L})(\sinh \gamma) + (C_{AL} - C_{AiL} \cosh \gamma)(\sinh \gamma \frac{z}{z_L})}{\sinh \gamma} \quad (C.1.11)$$

veya

$$C_A = \frac{C_{AiL} \cosh \gamma \frac{z}{z_L} \sinh \gamma + C_{AL} \sinh \gamma \frac{z}{z_L} - C_{AiL} \cosh \gamma \sinh \gamma \frac{z}{z_L}}{\sinh \gamma} \quad (C.1.12)$$

hiperbolik fonksiyonların özelliği kullanılarak,

$$(\sinh(x \pm y) = \sinh x \cosh y \pm \cosh x \sinh y)$$

C.1.12 denklemi,

$$C_A = \frac{C_{AiL} \sinh \gamma (1 - \frac{z}{z_L}) + C_{AL} \sinh \gamma \frac{z}{z_L}}{\sinh \gamma} \quad (C.1.13)$$

şeklinde yazılır. Absorpsiyon hızını bulabilmek için,

$$\frac{dC_A}{dz} = \frac{-\frac{C_{AiL}}{z_L} \cosh \gamma (1 - \frac{z}{z_L}) + \frac{C_{AL}}{z_L} \cosh \gamma \frac{z}{z_L}}{\sinh \gamma} \quad (C.1.14)$$

$$\left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=0} = \left(\frac{-\gamma}{z_L} \right) \frac{C_{AiL} \cosh \gamma - C_{AL}}{\sinh \gamma} \quad (C.1.15)$$

ifadeleri yardımıyla,

$$N_{AZ} \big|_{z=0} = -D_{AZ} \left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=0} \quad (C.1.16)$$

$N_{AZ} \big|_{z=0}$ değeri bulunacaktır:

$$N_{AZ} \big|_{z=0} = \frac{\gamma D_{AZ}}{z_L} \frac{C_{AiL} \cosh \gamma - C_{AL}}{\sinh \gamma} \quad (C.1.17)$$

$$N_{AZ} = \frac{\gamma D_{AZ}}{z_L} C_{AiL} \frac{1}{\tanh \gamma} - \frac{C_{AL}}{\sinh \gamma} \quad (C.1.18)$$

$$N_{AZ} = \frac{\gamma}{\tanh \gamma} \left[1 - \frac{C_{AL}}{C_{AiL}} \frac{1}{\cosh \gamma} \right] k_L C_{AiL} \quad (C.1.19)$$

C.2. Penetrasyon Modeli Kullanılarak Derişim Dağılımının ve Anlık ve Ortalama Absorpsiyon Hızının Bulunması

Birinci mertebeden kimyasal tepkimeli kütle aktarımı için türetilmiş

$$D \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} + k_1 C_A \quad (C.2.1)$$

denkleminin

$$z=0 \text{ 'da } C_A = C_{Ai}; \quad z=\infty \text{ 'da } C_A = 0, \quad t=0 \text{ 'da } C_A = 0 \quad (C.2.2)$$

sınır ve başlangıç koşullarında çözümü için,

$$C_A = V e^{-k_1 t}$$

dönüşümü yapılırsa,

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{\partial V}{\partial z} e^{-k_1 t} \quad (C.2.3)$$

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} e^{-k_1 t} \quad (C.2.4)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial V}{\partial t} e^{-k_1 t} - k_1 V e^{-k_1 t} \quad (C.2.5)$$

ifadeleri yazılabilir. Bu değerler, C.2.1 denkleminde yerine konulursa,

$$D \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} e^{-k_1 t} = \frac{\partial V}{\partial t} e^{-k_1 t} - k_1 V e^{-k_1 t} + k_1 V e^{-k_1 t} \quad (C.2.6)$$

veya

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial V}{\partial t} \quad (C.2.7)$$

ifadeleri elde edilecektir. Bu durumda sınır koşulları yeniden düzenlenirse,

$$z=0 \text{ 'da } V=C_{Ai} e^{k_1 t} ; \quad z=\infty \text{ 'da } V=0 \quad (C.2.8)$$

şekline dönüşecektir. İlk sınır koşulu zamana bağlı olduğu için DUHAMEL'in çözümünü kullanmak gerekir. Bu durumda,

$$V = \frac{z}{2\sqrt{\pi D}} \int_0^t C_{Ai} e^{k_1 \lambda} \frac{e^{-z^2/4D(t-\lambda)}}{(t-\lambda)^{3/2}} d\lambda \quad (C.2.9)$$

integralini çözmek için önce FOLTUNG INVERSİYON (Yer değiştirme) yöntemi kullanılır:

$$\int_0^t F_1(t) F_2(t-\lambda) d\lambda = \int_0^t F_1(t-\lambda) F_2(t) d\lambda \quad (C.2.10)$$

Bu denklem, (C.2.9) bağıntısına uygulanırsa,

$$V = \frac{z}{2\sqrt{\pi D}} \int_0^t C_{Ai} e^{k_1(t-\lambda)} \frac{e^{-\kappa^2/4D\lambda}}{\lambda^{3/2}} d\lambda \quad (C.2.11)$$

yazılabilir.

$$\kappa = \frac{1}{\lambda^{1/2}} ; \quad d\kappa = \frac{-d\lambda}{2\lambda^{3/2}} \quad (C.2.12)$$

dönüşümleri kullanılırsa C.2.11 bağıntısı,

$$V = \frac{z C_{Ai}}{\sqrt{\pi D}} e^{k_1 t} \int_{1/\sqrt{t}}^{\infty} e^{-(z^2 \kappa^2 / 4D) + (k_1 / \kappa^2)} d\kappa \quad (C.2.13)$$

şekline dönüşecektir. Bu denklemin çözülebilmesi için aşağıdaki eşitliklerin karşılıkları yazılırsa:

$$\frac{z^2 \kappa^2}{4D} + \frac{k_1}{\kappa^2} = \left(\frac{z \kappa}{2\sqrt{D}} + \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa} \right)^2 - z \sqrt{\frac{k_1}{D}} \quad (C.2.14a)$$

veya

$$\frac{z^2 \kappa^2}{4D} = \frac{k_1}{\kappa^2} = \left(\frac{z\kappa}{2\sqrt{D}} - \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa} \right)^2 + z\sqrt{\frac{k_1}{D}} \quad (C.2.14b)$$

$$\frac{d}{d\kappa} \left(\frac{z\kappa}{2\sqrt{D}} + \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa} \right) = \frac{z}{2\sqrt{D}} - \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa^2} \quad (C.2.15a)$$

$$\frac{d}{d\kappa} \left(\frac{z\kappa}{2\sqrt{D}} - \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa} \right) = \frac{z}{2\sqrt{D}} + \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa^2} \quad (C.2.15b)$$

elde edilecektir.

C.2.13 denklemi

$$\frac{\sqrt{D}}{z} \left(\left(\frac{z}{2\sqrt{D}} - \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa^2} \right) + \left(\frac{z}{2\sqrt{D}} + \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa^2} \right) \right) = 1 \quad (C.2.16)$$

ifadesi ile çarpılırsa

$$V = \frac{C_{Ai} e^{k_1 t}}{\sqrt{\pi}} \int_{1/\sqrt{t}}^{\infty} e^{-\left(\frac{z^2 \kappa^2}{4D} + \frac{k_1}{\kappa^2}\right)} \left[\left(\frac{z}{2\sqrt{D}} - \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa^2} \right) + \left(\frac{z}{2\sqrt{D}} + \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa^2} \right) \right] d\kappa \quad (C.2.17)$$

denklemi elde edilir. Eğer bu integral iki kısma ayrılırsa,

$$V = \frac{C_{Ai} e^{k_1 t}}{\sqrt{\pi}} \left[\int_{1/\sqrt{t}}^{\infty} e^{-\left(\frac{z^2 \kappa^2}{4D} + \frac{k_1}{\kappa^2}\right)} \left(\frac{z}{2\sqrt{D}} + \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa^2} \right) d\kappa + \int_{1/\sqrt{t}}^{\infty} e^{-\left(\frac{z^2 \kappa^2}{4D} + \frac{k_1}{\kappa^2}\right)} \left(\frac{z}{2\sqrt{D}} - \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa^2} \right) d\kappa \right] \quad (C.2.18)$$

veya

veya

$$V = \frac{C_{Ai} e^{k_1 t}}{\sqrt{\pi}} \left[\int_{1/\sqrt{t}}^{\infty} e^{-\left(\frac{z\kappa}{2\sqrt{D}} - \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa}\right)^2 - z\sqrt{\frac{k_1}{D}}} \left(\frac{z}{2\sqrt{D}} + \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa^2}\right) d\kappa + \int_{1/\sqrt{t}}^{\infty} e^{-\left(\frac{z\kappa}{2\sqrt{D}} + \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa}\right)^2 - z\sqrt{\frac{k_1}{D}}} \left(\frac{z}{2\sqrt{D}} - \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa^2}\right) d\kappa \right] \quad (C.2.19)$$

$$V = \frac{C_{Ai} e^{k_1 t}}{2} \left[\frac{2e^{-z\sqrt{k_1/D}}}{\sqrt{\pi}} \int_{1/\sqrt{t}}^{\infty} e^{-\left(\frac{z\kappa}{2\sqrt{D}} - \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa}\right)^2} \left(\frac{z}{2\sqrt{D}} + \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa^2}\right) d\kappa + \frac{2e^{-z\sqrt{k_1/D}}}{\sqrt{\pi}} \int_{1/\sqrt{t}}^{\infty} e^{-\left(\frac{z\kappa}{2\sqrt{D}} + \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa}\right)^2} \left(\frac{z}{2\sqrt{D}} - \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa^2}\right) d\kappa \right] \quad (C.2.20)$$

denklemleri elde edilir.

$$p = \frac{z\kappa}{2\sqrt{D}} - \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa} \quad \text{ve} \quad s = \frac{z\kappa}{2\sqrt{D}} + \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa} \quad (C.2.21)$$

olmak üzere C.2.15a,b ve C.2.16a,b denklemlerinden,

$$dp = \left(\frac{z}{2\sqrt{D}} + \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa^2}\right) d\kappa \quad \text{ve} \quad ds = \left(\frac{z}{2\sqrt{D}} - \frac{\sqrt{k_1}}{\kappa^2}\right) d\kappa \quad (C.2.22)$$

elde edilir. Bu ifadeler, C.2.20 nolu integralde yerine konulursa,

$$V = \frac{C_{Ai} e^{k_1 t}}{2} \left[\frac{2e^{-z\sqrt{k_1/D}}}{\sqrt{\pi}} \int_{z/2\sqrt{Dt} - \sqrt{k_1 t}}^{\infty} e^{-p^2} dp + \frac{2e^{z\sqrt{k_1/D}}}{\sqrt{\pi}} \int_{z/2\sqrt{Dt} + \sqrt{k_1 t}}^{\infty} e^{-s^2} ds \right] \quad (C.2.23)$$

veya

$$V = \frac{C_{Ai} e^{k_1 t}}{2} \left[e^{-z\sqrt{k_1/D}} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{k_1 t}\right) + e^{z\sqrt{k_1/D}} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{k_1 t}\right) \right] \quad (C.2.24)$$

ifadesi elde edilir. Eğer $V e^{-k_1 t}$ yerine C_A değeri yazılırsa, derişim dağılımı için,

$$C_A = \frac{C_{Ai}}{2} \left[e^{-z\sqrt{k_1/D}} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{k_1 t}\right) + e^{z\sqrt{k_1/D}} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{k_1 t}\right) \right] \quad (C.2.25)$$

bağıntısı bulunur. Herhangi bir t anındaki absorpsiyon hızını bulabilmek için,

$$N_{Az} = -D \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (C.2.26)$$

ifadesi kullanılarak, C.2.25 denkleminde,

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{C_{Ai}}{2} \left(e^{-z\sqrt{k_1/D}} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{k_1 t}\right) + e^{z\sqrt{k_1/D}} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{k_1 t}\right) \right) \right] \quad (C.2.27)$$

veya

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{C_{Ai}}{2} \left[-\sqrt{\frac{k_1}{D}} e^{-z\sqrt{k_1/D}} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{k_1 t}\right) - \right. \\ \left. \frac{e^{-z\sqrt{k_1/D}}}{\sqrt{Dt\pi}} e^{-\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{k_1 t}\right)^2} + \sqrt{\frac{k_1}{D}} e^{z\sqrt{k_1/D}} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{k_1 t}\right) - \right. \\ \left. \frac{e^{z\sqrt{k_1/D}}}{\sqrt{Dt\pi}} e^{-\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{k_1 t}\right)^2} \right] \quad (C.2.28) \end{aligned}$$

ifadeleri elde edilir. $z=0$ da C.2.28 denklemi,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_{z=0} = \frac{C_{Ai}}{2} \left[-\sqrt{\frac{k_1}{D}} \operatorname{erf}(-\sqrt{k_1 t}) - \frac{e^{-k_1 t}}{\sqrt{Dt\pi}} + \right. \\ \left. \sqrt{\frac{k_1}{D}} \operatorname{erf}(\sqrt{k_1 t}) - \frac{e^{-k_1 t}}{\sqrt{Dt\pi}} \right] \quad (C.2.29) \end{aligned}$$

şeklinde yazılacaktır.

$$\operatorname{erfc}(-\kappa)=1-\operatorname{erf}(-\kappa)=1+\operatorname{erf} \quad (\text{C.2.30a})$$

$$\operatorname{erfc}(\kappa)=1-\operatorname{erf}(\kappa) \quad (\text{C.2.30b})$$

olduğu için, C.2.29 denklemi

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial z}\right)_{z=0} = -\frac{C_{Ai}}{2} \left[-\sqrt{\frac{k_1}{D}} - \sqrt{\frac{k_1}{D}} \operatorname{erf}(\sqrt{k_1 t}) - \frac{2}{\sqrt{Dt\pi}} e^{-k_1 t} + \sqrt{\frac{k_1}{D}} - \sqrt{\frac{k_1}{D}} \operatorname{erf}(k_1 t) \right] \quad (\text{C.2.31})$$

veya

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial z}\right)_{z=0} = -C_{Ai} \left(\operatorname{erf}(\sqrt{k_1 t}) + \frac{e^{-k_1 t}}{\sqrt{Dt\pi}} \right)$$

şekline dönüşecektir. Bulunan bu bağıntı, C.2.26 denklemi-
minde yerine koyulursa, absorpsiyon hızı için,

$$N_{AZ} = C_{Ai} \sqrt{Dk_1} \left(\operatorname{erf}(\sqrt{k_1 t}) + \frac{e^{-k_1 t}}{\sqrt{k_1 t\pi}} \right) \quad (\text{C.2.32})$$

ifadesi elde edilecektir. t kadarlık bir zaman diliminde
absorplanan toplam gaz miktarı,

$$Q = \int_0^t N_{AZ} dt = \int_0^t C_{Ai} \sqrt{Dk_1} \left(\operatorname{erf}(\sqrt{k_1 t}) + \frac{e^{-k_1 t}}{\sqrt{k_1 t\pi}} \right) dt \quad (\text{C.2.33})$$

denklemi yardımıyla bulunacaktır. Bu integrali alabilmek
için,

$$p^2 = k_1 t \quad \text{ve} \quad \frac{2P}{k} dP = dt \quad (\text{C.2.34})$$

eşitlikleri kullanılarak yazılan

$$\frac{Q}{C_{Ai} \sqrt{Dk_1}} = \frac{2}{k_1} \int_0^P p \operatorname{erf} p dP + \frac{2}{k_1 \sqrt{\pi}} \int_0^P p e^{-p^2} dp \quad (\text{C.2.35})$$

integralinden ve standart erf integralinden

$$\int_p^\infty \operatorname{erfc} p \, dp = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-p^2} - \operatorname{perfc} p \quad (\text{C.2.36})$$

faýdalanılacaktır.

$$u=p \quad ; \quad du=dp \quad (\text{C.2.37a})$$

$$dv=\operatorname{erfp} dp; \quad v=\int \operatorname{erfp} dp \quad (\text{C.2.37b})$$

olmak üzere,

$$\int_0^P \operatorname{erfp} dp = \int_0^\infty \operatorname{erfp} dp - \int_P^\infty \operatorname{erfp} dp \quad (\text{C.2.38})$$

$$\begin{aligned} &= \int_0^\infty dp - \int_0^\infty \operatorname{erfc} p \, dp - \int_P^\infty dp + \int_P^\infty \operatorname{erfc} p \, dp \quad (\text{C.2.39}) \\ &= p - \frac{1}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-p^2} - \operatorname{perfc} p \end{aligned}$$

veya

$$\begin{aligned} \int_0^P \left[\int_0^P \operatorname{erfp} dp \right] dp &= \int_0^P p \, dp - \int_0^P \frac{1}{\sqrt{\pi}} dp + \int_0^P \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-p^2} dp - \\ &\quad \int_0^P \operatorname{perfc} p \, dp \\ &= \frac{p^2}{2} - \frac{p}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{2} \operatorname{erfp} - \int_0^P \operatorname{perfp} dp \quad (\text{C.2.40}) \end{aligned}$$

ifadeleri yazılarak, C.2.39 ve C.2.40 denklemleri C.2.38 nolu denklemde kullanılırsa,

$$\begin{aligned} \int_0^P \operatorname{perf} p \, dp &= p^2 - \frac{p}{\sqrt{\pi}} + \frac{p}{\sqrt{\pi}} e^{-p^2} - p^2 \operatorname{erfc} p + \frac{p}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{2} \operatorname{erfp} \\ &\quad - \int_0^P \operatorname{perfp} dp \quad (\text{C.2.41}) \end{aligned}$$

$$2 \int_0^P \operatorname{perfp} dp = p^2 \operatorname{erfp} - \frac{1}{2} \operatorname{erfp} + \frac{p}{\sqrt{\pi}} e^{-p^2} \quad (\text{C.2.42})$$

ifadeleri elde edilir.

$$\int_0^P p \operatorname{erfp} dp = \frac{1}{2} \left((p^2 - \frac{1}{2}) \operatorname{erfp} + \frac{p}{\sqrt{\pi}} e^{-p^2} \right) \quad (\text{C.2.43})$$

Yukarıda yazılan C.2.43 denklemi C.2.35 nolu denklemde yerine koyulursa,

$$\frac{Q}{C_{Ai} \sqrt{Dk_1}} = \frac{1}{k_1} \left(\left(p^2 - \frac{1}{2} \right) \operatorname{erf} p + \frac{p}{\sqrt{\pi}} e^{-p^2} \right) + \frac{p}{k_1} \operatorname{erf} p \quad (C.2.44)$$

veya

$$Q = C_{Ai} \frac{D}{k_1} \left(\left(k_1 t + \frac{1}{2} \right) \operatorname{erf}(\sqrt{k_1 t}) + \sqrt{\frac{k_1 t}{\pi}} e^{-k_1 t} \right) \quad (C.2.45)$$

denklemleri elde edilir. Ortalama bir absorpsiyon hızını bulabilmek için, t zaman dilimi içinde aktarılan toplam gaz miktarı (Q), zaman dilimine (t) bölünürse:

$$N_{AZ} = \frac{Q}{t} = C_{Ai} \sqrt{\frac{D}{k_1 t^2}} \left(\left(k_1 t + \frac{1}{2} \right) \operatorname{erf}(\sqrt{k_1 t}) + \sqrt{\frac{k_1 t}{\pi}} e^{-k_1 t} \right) \quad (C.2.46)$$

veya

$$N_{AZ} = C_{Ai} \sqrt{Dk_1} \left(\left(1 + \frac{1}{2k_1 t} \right) \operatorname{erf}(\sqrt{k_1 t}) + \sqrt{\frac{1}{k_1 t \pi}} e^{-k_1 t} \right) \quad (C.2.47)$$

bağıntıları elde edilecektir.

C.3. Laplace Yöntemi Kullanılarak, B.7 Denkleminin, Derişim Dağılımını Elde Etmek Üzere Çözümü ve Yüzey Yenileme Modeline Göre Ortalama Absorpsiyon Hızının Bulunması

EK AÇIKLAMALAR C.2'de derişim dağılımı için analitik yolla bulunan aynı sonuç, bu bölümde gösterilen Laplace yöntemi yardımıyla da elde edilebilir.

z ve t bağımsız değişkenler olmak üzere, C_A (derişim) bu iki bağımsız değişkenin bir fonksiyonudur. B.7 denkleminin Laplace yöntemi ile çözümü için,

$$D \mathcal{L} \left\{ \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right\} = \mathcal{L} \left\{ \frac{\partial C_A}{\partial t} \right\} + k_1 \mathcal{L} \left\{ C_A \right\} \quad (C.3.1)$$

denklemi yazılarak, bu ifadedeki her bir terimin karşılıkları bulunacaktır.

$$\mathcal{L}\left\{C_A\right\}=\bar{C}_A=C_A(s) \quad (C.3.2)$$

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial C_A}{\partial t}\right\}=s\bar{C}_A-C_A(z=0) \quad (C.3.3)$$

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}\right\}=\frac{d^2\bar{C}_A}{dz^2} \quad (C.3.4)$$

C.3.3 denkleminde $t=0$, $C_A=0$ başlangıç koşulu kullanıldığında ikinci terim sıfır olacaktır. Eğer C.3.2, C.3.3 ve C.3.4 denklemleri C.3.1 denkleminde yerine koyulursa:

$$D\frac{d^2\bar{C}_A}{dz^2}=s\bar{C}_A+k_1\bar{C}_A \quad (C.3.5)$$

veya

$$D\frac{d^2C_A}{dz^2}=\bar{C}_A(s+k_1) \quad (C.3.6)$$

veya

$$\frac{d^2C_A}{dz^2}=\left(\frac{s+k_1}{D}\right)\bar{C}_A \quad (C.3.7)$$

veya

$$\frac{d^2C_A}{dz^2}-\left(\frac{s+k_1}{D}\right)\bar{C}_A=0 \quad (C.3.8)$$

elde edilecektir. C.3.8 denklemi,

$$m^2-\left(\frac{s+k_1}{D}\right)=0 \quad (C.3.9)$$

şeklinde yazılırsa,

$$m_{1,2}=\pm\sqrt{\frac{s+k_1}{D}} \quad (C.3.10)$$

olmak üzere, derişim dağılımı için,

$$\bar{C}_A = A_1 \exp \left[\sqrt{\frac{s+k_1}{D}} z \right] + A_2 \exp \left[-\sqrt{\frac{s+k_1}{D}} z \right] \quad (C.3.11)$$

ifadesi bulunacaktır. A_1 ve A_2 sabitlerini bulmak için C.2.2'deki sınır koşulları kullanılırsa,

$$x = A_1 \cdot \infty + A_2(0) \quad (C.3.12)$$

buradan $A_1 = 0$ değeri bulunur.

$$\bar{C}_A = \mathcal{L}\{C_A\} = \int_0^\infty C_A e^{-st} dt = C_{Ai} \int_0^\infty e^{-st} dt \quad (C.3.13)$$

olmak üzere,

$$\bar{C}_A = \frac{C_{Ai}}{s} \quad (C.3.14)$$

olduğundan, diğer sınır koşulu için

$$\frac{C_{Ai}}{s} = A_1 + A_2 \quad (C.3.15)$$

ifadesi yazılarak, $A_2 = \frac{C_{Ai}}{s}$ değeri bulunur. Sabitler yerine koyulduğunda, derişim dağılımı için,

$$\bar{C}_A = \frac{C_{Ai}}{s} \exp \left[-\sqrt{\frac{k_1 + s}{D}} z \right] \quad (C.3.16)$$

veya bu ifadenin ters Laplace'ı alınırsa, C.2.25 denklemi-ne benzer bir bağıntı bulunacaktır.

$$\begin{aligned} \frac{C_A}{C_{Ai}} = & \frac{1}{2} \exp\left(-z \sqrt{\frac{k_1}{D}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{k_1 t}\right) + \\ & \frac{1}{2} \exp\left(z \sqrt{\frac{k_1}{D}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{k_1 t}\right) \end{aligned} \quad (C.3.17)$$

Bulunan C.2.17 denklemi $k_1 t$ 'nin çok büyük değerleri için

$$\frac{C_A}{C_{Ai}} = \exp \left[-z \sqrt{\frac{k_1}{D}} \right] \quad (C.3.18)$$

şeklinde kısılacaktır.

t anında, t yüzey yaşına sahip bir elemanın ani absorpsiyon hızı (C.2.26) denklemi yardımıyla

$$N_{AZ}(t) = \sqrt{k_1 D} C_{Ai} \left[\operatorname{erf} \sqrt{k_1 t} + \frac{e^{-k_1 t}}{\sqrt{\pi k_1 t}} \right] \quad (C.3.19)$$

şeklinde bulunur. Bu bağıntı da C.2.32 bağıntısıyla benzerdir.

Yüzey yenileme modeli esas alınarak ortalama absorpsiyon hızını bulabilmek için

$$N_{AZ} = \int_0^{\infty} N_{AZ}(t) f(t) dt = \int_0^{\infty} N_{AZ}(t) s e^{-st} dt \quad (C.3.20)$$

bağıntısı kullanılırsa, ortalama absorpsiyon hızı,

$$N_{AZ} = \sqrt{D(k_1 + s)} C_{Ai} \quad (C.3.21)$$

şeklinde bulunur. Bu ifade, tepkimenin bulunmadığı durumda

$$N_{AZ} = \sqrt{Ds} C_{Ai} \quad (C.3.22)$$

şekline indirgenir. Film modelinde kullanılan, sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı, k_L 'nin tanımı da kullanılarak yazılan

$$N_{AZ} = k_L C_{Ai} \quad (C.3.23)$$

bağıntısı ve C.3.22 denkleminde,

$$k_L^2 = Ds \quad (C.3.24)$$

bulunur. Bu durumda ortalama absorpsiyon hızı için,

$$N_{AZ} = \sqrt{D \left(k_1 + \frac{k_1^2}{D} \right)} C_{Ai} = k_L C_{Ai} \sqrt{1 + D \left(\frac{k_1}{k_L^2} \right)} \quad (C.3.25)$$

bağıntısı elde edilir (Danckwerts, 1970).

"EK AÇIKLAMALAR-D"

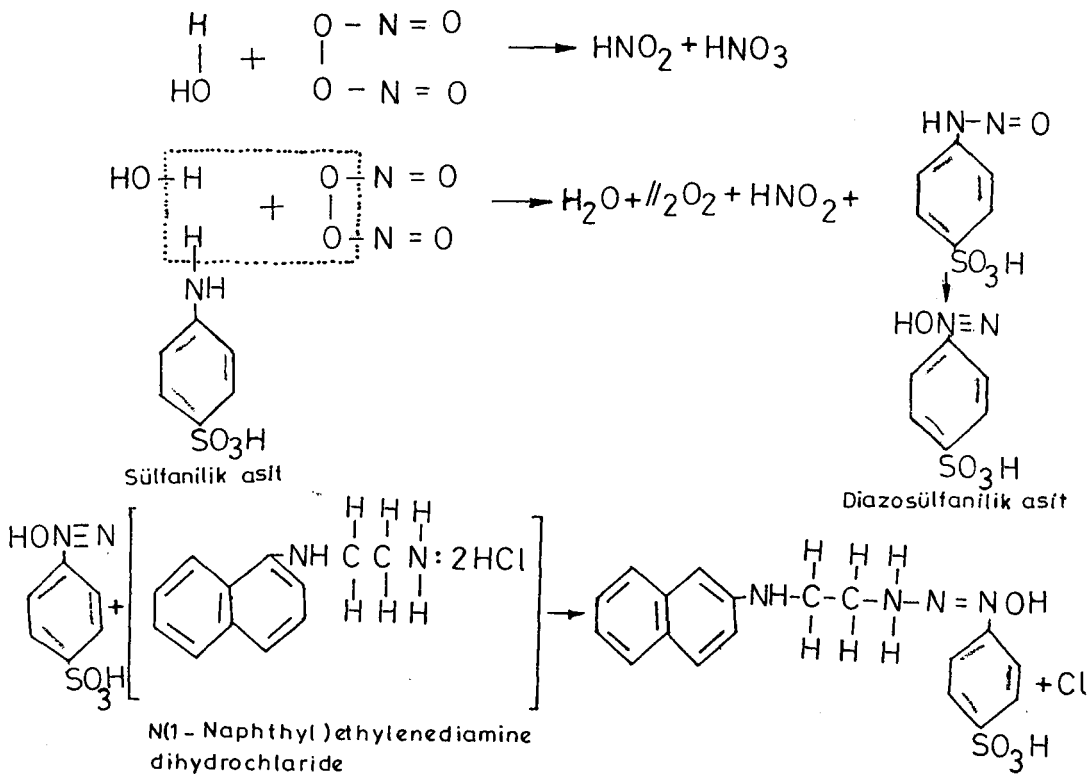
GAZ DERİŞİMLERİNİN TAYİNİNDE KULLANILAN ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI VE UYGULANMASI

D.1. Azot Oksitlerinin Ölçümü

D.1.1. Azot oksitlerinin Saltzman yöntemiyle tayini için kullanılan gerekli ayıraçve çözeltiler ve deney yöntemi

Saltzman yöntemi, analitik yöntemler arasında en iyi bilinen ve çoğunlukla uygulanması kolay, hızlı ölçüm yapabilen, ucuz ve basit bir yöntemdir (Saltzman, 1954; NATO(15), 1973; WHO, 1976; Moore and Moore, 1976; Bozan, 1985).

Bu yöntemde, NO_2 , sülfanilik asitle tepkimeye girerek aromatik bir aminle azo boyası veren ürüne dönüşür (Saltzman, 1954):



Saltzman yönteminde kullanılan diazotlayıcı kenetleme (coupling) ayıraçları, havadaki azot dioksitin absorplayıcı çözeltilerde nitrit iyonlarına dönüşerek, oldukça renkli azo boyaları (Shreve and Brink, 1985; Oskay, 1979) oluşturmalarını sağlar. Oluşan bu kırmızı-mor renkli boya saatlerce kalabilir ve absorbandsı 550 nm dalga boyunda kolorimetrik veya spektrofotometrik yöntemle ölçülebilir.

Havada 0-400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (5 ppm'e kadar) derişim aralığındaki NO_2 miktarını belirlemek için uygun bir yöntemdir. Havada NO_2 derişimini aşan miktarlarda kuvvetli oksitleyici ve indirgeyici maddeler bulunuyorsa, azo boyalarının bozunmasını önlemek için renk şiddetinin beklenmeden ölçülmesi gerekir. Böyle bir sistemde hem toplam NO_x , hem de NO_2 miktarını ölçmek için NO oksitleyici bir ortam önerilmiştir (Nation, 1974).

Saltzman yönteminde kullanılan gerekli ayıraç ve çözeltilerin hazırlanması ve deney yöntemi hakkında kısa açıklamalar aşağıda verilmiştir:

1. Tüm ayıraçlar, analitik (Merck) saflıktaki kimyasal maddeler ve nitritten arındırılmış saf su kullanılarak hazırlanır.
2. Nitritten arındırılmış saf su hazırlamak için, destile suya (iyon değiştiriciden geçirilmiş su tercih edilmez) birer kristal potasyum permanganat ve baryum hidroksit eklenerek yeniden distillenir.
3. Hazırlanan tüm çözeltiler, kahverengi şişelerde, ağzıları iyice kapalı olarak buzdolabında tutulduğu taktirde üç aya yakın bir süre kararlı şekilde kalabilir.
4. % 0.1'lik N-(1.Naphtyl) ethylenediamine dihydrochloride çözeltisi (stok çözelti): Adı geçen ayıraçın 0.1 gramı 100 ml suda çözülerek hazırlanır.

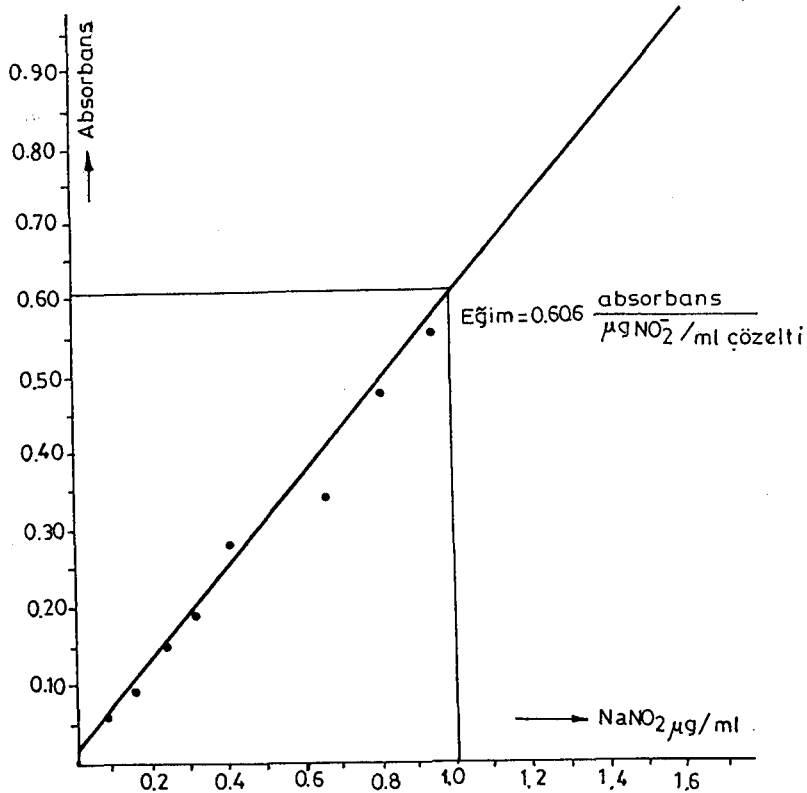
5. Absorplayıcı ayıraç çözeltisi: 5 gram sülfanilik asit, 140 ml buzlu (glacial) asetik asit içeren bir miktar suda (gerekirse hafif ısıtılarak) çözülür. Bu çözeltiye 20 ml % 0.1'lik N-(1-naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride stok çözeltisi eklendikten sonra çözelti, saf su ile litreye tamamlanır.
6. Standart sodyum nitrit (NaNO_2) stok çözeltisi (2.03 gram/litre): 2.03 gr NaNO_2 , saf suda çözülür ve litreye tamamlanır. Bu amaç için katı granül NaNO_2 'in (Merck) kullanılması tavsiye edilir.
7. Standart NaNO_2 kalibrasyon çözeltisi (0.0203 gram/litre): Bu çözelti, her seferinde, taze olarak derişik NaNO_2 stok çözeltisinden 10 ml alınıp, destile saf su ile bir litreye seyreltmek suretiyle hazırlanır.
8. Son kalibrasyon çözeltileri ve kalibrasyon yöntemi: Taze hazırlanmış seyreltik NaNO_2 çözeltisi, 50 ml'lik bir seri balon jojeye 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10 ml hacimlarda konur ve her biri absorplayıcı ayıraç çözeltisi ile çizgiye kadar doldurulur; iyice karıştırılıp renk teşekkülü için 15 dakika beklenir. Her bir çözeltinin ve nitritle temas ettirilmemiş ayıracın (unexposed reagent) absorbansı, 550 nm dalga boyunda, destile su referans alınarak, UV spektrofotometresinde (Shimadzu UV-120-01) okunur. Nitrit derişimine karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilerek Şekil D.1'de gösterilen kalibrasyon eğrisi hazırlanır.
9. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanması: Standart nitrit çözeltilerinin absorbansı, nitrit derişimlerine ($\mu\text{g/ml}$) karşı grafiğe geçirilmeden önce, her bir standarttaki nitrit derişimi

$$\text{NaNO}_2 (\mu\text{g/ml}) = \frac{x \text{ ml}}{50 \text{ ml}} \cdot \frac{10 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{w(\text{gr})}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{10^6 \mu\text{g}}{\text{g}}$$

$$= 0.2(w)(x) \quad (\text{D.1.4})$$

bağıntısı yardımıyla hesaplanır. D.1.4 bağıntısında yer alan w , standart stok çözeltiyi hazırlamak için kullanılan sodyum nitritin ağırlığını (2.03 gram), x ise seyreltik sodyum nitrit çözeltisinden balon jojelere alınan hacimleri (0.2, 0.4, 0.6, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 ml) simgelemektedir.

Kalibrasyon eğrisi, Beer Yasasına uyar. Deneysel verilere en iyi uyum gösteren düzgün doğru çizilerek, eğim (veya apsiste 1 $\mu\text{g/ml}$ değerine karşı gelen ordinattaki absorbens değeri) bulunur. Bu değer, çözeltinin mililitresindeki mikrogram nitrit iyonu başına absorbens değeridir ve gerçek deney verilerinin yorumunda kullanılır.



Şekil D.1. Saltzman yönteminde kullanılan kalibrasyon eğrisi

10. Gerçek gaz numunelerinin analiz edilmesi:

Absorplayıcı ayıraç çözeltisinde absorplanan NO_2 ' in bir molünün, bir mol NaNO_2 'e eşdeğer olmadığı, deneysel çalışmalar sonucunda belirlenmiştir.

Kullanılan absorplayıcı ortamın özelliğine bağlı olarak 0.27-0.99 arasında değişebilen bir faktör yardımıyla, çözeltide ölçülen nitrit derişiminden gazdaki NO_2 derişim değerini bulmak mümkündür (Saltzman, 1954). Ancak literatürde bu faktör için en sık olarak 0.74 değerinin kullanımına rastlanmaktadır. Bu durum gözönüne alınarak, gerçek gaz numunelerindeki NO_2 derişimi,

$$\text{NO}_2 (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{(A)(Y)(46.0)}{(s)(v)(69.0)(0.74)} = 0.901 \frac{(A)(Y)}{(s)(v)} \quad (\text{D.1.5})$$

bağıntısı yardımıyla hesaplanmaktadır. Bu bağıntıda yer alan Y, gaz yıkama şişesine konan absorplayıcı ayıracın hacmini (çalışmalar sırasında genellikle 25-50 ml çözelti kullanılmıştır); A, gaz yıkama şişesindeki çözeltinin, nitritsiz ayıracınki ile düzeltilmiş absorbands değerini; s, NaNO_2 kalibrasyon eğrisinin eğimini (Bu çalışmada hazırlanan kalibrasyon eğrisinin (Şekil D.1) eğimi 0.606 absorbands / $\mu\text{g}/\text{ml}$ olarak bulunmuştur); v ise gaz numunesinin standart (25 °C ve 1 atm koşullarında) hacmini (m^3) simgelemektedir.

Azot dioksitin, yukarıdaki tarzda hesaplanan $\mu\text{g}/\text{m}^3$ miktarlarından, gaz karışımındaki ppm derişimlerine geçmek için

$$\text{NO}_2 (\text{ppm}) = \frac{\text{NO}_2 (\mu\text{g}/\text{m}^3)}{1.8813 \times 10^3} \quad (\text{D.1.6})$$

bağıntısı kullanılabilir.

D.1.1.1. Azot oksitlerinin Saltzman yöntemiyle ölçümünde girişim yapabilen diğer gaz bileşenler ve etkileri

a) Ozonun etkisi: Azot dioksit gazıyla çok hızlı bir tepkime vererek N_2O_5 ve oksijen oluşturduğundan, ozonun etkisini belirlemek güçtür. Azot dioksit derişiminin ozon derişimi yanında ihmal edilebilecek düzeyde düşük olduğu durumlarda (bu durumda tepkime süresince ozon derişimindeki değişim ihmal edilebilir) yapılan kinetik çalışmalar, ortamda 1 ppm ozonun bulunduğu hallerde azot dioksitin yarı-ömrünün 4.5 dak., 10 ppm ozonun bulunduğu hallerde ise 0.45 dak. olduğunu göstermiştir (Saltzman, 1954).

On mililitre absorplayıcı ayıraç çözeltisi esas alındığında çözünen 3 μ l ozonun, normal ayıraç rengini hafif turuncuya dönüştürdüğü; 11 μ l ozonun, aynı miktar azot dioksitin 1/50'sine eşdeğer bir artışa yol açtığı ve bu etkinin 3 saat içinde en yüksek değerine ulaştığı; 30 μ l ozonun ise kenetleme ayıracını ve diazo sülfanilik asidi tamamen tahrip ettiği ve ayıracın sarımsı-kahverengine dönüşerek absorbandsının 3 μ l azot dioksitin verdiği değere eşdeğer olduğu tespit edilmiştir (Saltzman, 1954). Bu deneysel çalışmalarda gaz karışımındaki ozon miktarı, gazı alkali iyodürde absorplayarak ve sülfamik-fosforik asitlendirme sonucunda açığa çıkan iyodu spektrofotometrik yolla tayin ederek belirlenmiştir (sülfamik asit, girişim yapabilen nitritleri parçalar).

Ozonu uzaklaştırmak için en uygun yöntemin, oda sıcaklığında gaz karışımını, özel olarak hazırlanmış mangan dioksit katalizöründen geçirmek olduğu tespit edilmiştir. Mangan dioksit, ozonu tamamen parçaladığından, 30 μ l ozonun varlığında hiçbir girişim gözlenmemiştir. Ancak, katalizörün, azot dioksitin ozonla oksitlenme hızını arttırdığı tespit edilmiş olduğundan, metodun, ozon derişiminin % 2-3'e kadar olduğu derişimlerde kullanılması tavsiye edilir.

Katalizör üzerinde NO_2 'in absorplanmasını engellemek ve ozonun etkisini giderebilmek için, biraz daha farklı bir sistem önerilmiştir. Bu sistemde önce dikromat temizleme çözeltisiyle temizlenip yıkanan cam pamuğu, mangan(II) nitrat çözeltisi ile nemlendirilip, yaklaşık 1 saat süre ile $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'da kurutulur ve 1 cm çap ve 1.5 cm uzunluğunda bir tıkaç hazırlanır. Bu tıkaç için % 75'lik mangan (II) nitrat hegzahidrattan yaklaşık 0.5 ml gerekir. Bir U tüpüne yerleştirilen bu tıkaçtan yaklaşık bir saat süre ile hava geçirerek veya tüpü bir elektrik ısıtıcısı yardımıyla $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'a kadar ısıtarak tıkaçtan azot dioksitin büyük kısmını uzaklaştırmak ve böylece 0.3 ppm NO_2 'nin % 99'dan fazlasının absorplanmadan geçmesini sağlamak mümkündür.

b) Kükürt dioksitin etkisi: Absorplayıcı ayıraç çözeltisinden SO_2 gazının geçirilmesinin bir renk değişimine yol açmadığı, azot dioksitin on katı kadar kükürt dioksitin hiçbir girişim yapmadığı ve daha yüksek oranlardaki SO_2 miktarından ileri gelebilecek etkileşimin, kısa süre içinde okuma yapılması şartıyla, aseton kullanılarak veya krom üç oksit doldurulmuş U tüpünden geçirilerek azaltılabileceği bilinmektedir (Saltzman, 1954).

Absorplayıcı ayıracın 10 ml'sinde tutulan $20\text{ }\mu\text{l}$ SO_2 hiçbir renk değişimine sebep olmadığı halde, $90\text{ }\mu\text{l}$ 'si renk şiddetinde % 4 azalmaya yol açar ve okumanın 45 dakika içinde yapılmasını gerektirir; 18 saat sonunda renk kaybı (fading) % 16 olur. Ozonun $900\text{ }\mu\text{l}$ 'si % 11 renk kaybına yol açar ve 17 saat sonra tüm renk kaybolur.

Azot dioksitin absorplanmasıyla oluşan rengin kararlı halde tutulabilmesi için denenen maddeler arasında en etkininin, SO_2 ile geçici bir katılma ürünü oluşturan % 1'lik

aseton çözeltilisi olduğu bulunmuştur (Saltzman, 1954). Bu durumda 90 µl kükürt dioksitin 45 dakika yerine, renk şiddetinin 4-5 saat içinde okunmasına rağmen, bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Sodyum bisülfitin 125 °C'ye eşdeğer sulu çözeltilerinde de yapılan denemeler, asetonsuz ortamda iki saat içinde % 64 renk kaybına kıyasla, % 1 aseton içeren ortamda kaybın % 15 olduğunu göstermiştir.

Cam pamuğunda krom trioksit içeren U tüpleri kullanılarak yapılan denemeler sonucunda, SO₂'nin parçalandığı, bu gazın 30 ppm'inin tamamen uzaklaştırılarak kararlı bir rengin elde edildiği anlaşılmıştır. Ancak bu işlemde nem yüzdesinin özel önem taşıdığı bilinmektedir (Saltzman, 1954).

c) Diğer azot oksitlerin etkisi: Bu konuda yapılan araştırmalar (Saltzman, 1954), NO'in, 100 ppm'den daha düşük derişimlerde bulunan N₂O₃ ve N₂O₄ 'ün ve nitrik asitin oluşan renk üzerinde hiçbir etkisi olmadığını kanıtlamıştır.

Ancak su ile kolayca nitrik asite dönüşen ve ısıya çok duyarlı olan N₂O₃ (yarı ömrü 25 °C'da 6 saat; 35 °C'da 86 dakika; 100 °C'da 5 s) bozunarak NO₂ ve O₂'e parçalanabildiğinden renk şiddetini etkiler. Örneğin 50 ppm NO₂'ye eşdeğer olan 25 ppm N₂O₃ içeren bir akımda 5 ppm NO₂ bulunduğu anlaşılmıştır.

d) Diğer gazların etkileri: Girişim yapabileceği düşünülen diğer bazı gazların 125 µl'sini içerecek şekilde hazırlanan sulu çözeltilerinin, 2 µl NO₂'nin sebep olduğu renk şiddetine eşdeğer renge sahip 10 ml ayıraç çözeltilerine eklenmesiyle bulunan sonuçlar, H₂S'in hiç bir etkisi olmadığını; Cl₂ gazının bu rengi aniden ağarttığını ve % 45 oranda renk kaybına ve rengin turuncuya dönmesine sebep olduğunu, böylece oluşan son rengin ise çok kararlı kaldığını; H₂O₂'in, renk şiddetini 2 saatte %4 arttırdığını, 3 gün sonra şiddetin % 16 oranında fazlalaştığını ve daha sonra rengin gittikçe açılarak normalden daha az

morumsu kaldığını göstermiştir (Saltzman, 1954). Formaldehit, 2 saatte önemli bir etki göstermediği halde, 3 gün içinde % 15'ten fazla bir renk kaybıyla çözeltiliyi turuncumsu sarıya dönüştürür. Asetonlu ortamlarda da bu maddelerin etkilerinin aynı kaldığı, ancak formaldehitin 2 saatlik sürede girişim yapmadığı halde, 3 günde rengi tamamen kaybolmasına yol açtığı saptanmıştır.

D.1.2. Azot oksitlerinin ölçümünde kullanılan diğer yöntemler

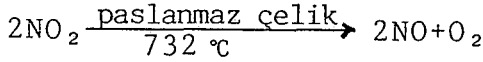
Azot oksitlerinin derişimleri, Saltzman yöntemi dışında, gaz ve sıvı fazlarındaki çok çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinden yararlanarak, kuru ve yaş yöntemlerle ve farklı enstrümental tekniklerle kesikli veya sürekli şekilde ölçülebilir. Bu ölçümler, kondüktometrik (iletkenlik), potansiyometrik (iyon seçici elektrodlar, consort-İncekaralar), elektrokimyasal (Interscan-Burç ve Titaş; IMR-Burç ve Kutay; MSI-Titaş), spektrometrik ve kolorimetrik (NDIR, FTIR, UV prensiplerine dayanan MAİHAK-Burç; BOMEM-Burç), fotometrik (kimyasal ışıma (chemiluminescent) prensibine dayanan CSI-Titaş; Environment-Titaş; Bendix-Burç; Shimadzu-Burç ve PID prensibine dayanan HNU-Burç), adsorpsiyon (dedektör tüpleri), geçirgenlik (gaza geçirgen membranlar), floresan ve mağnetik susseptibilite (paramağnetizma), esasına dayandığı gibi, bazik ortamda Jacobs-Hochheiser metodu gibi değişik yaş yöntemlerle de gerçekleştirilebilir (WHO, 1976; WHO, 1977; Kara, 1984; Kara vd., 1987; Resmi Gazete, 1986; Perkins, 1974; Wark and Warner, 1976; Moore and Moore, 1976).

Kimyasal ışıma (chemiluminescent) yöntemi (Stevens and Hodgeson, 1973; Fontijn , et al., 1970; Winer, et al., 1974; WHO, 1976), NO ve O₃ arasında meydana gelen tepkimde açığa çıkan ışığın (foton), fotomultipler tüpü (PMT) ile ölçülmesine dayanır. Böylece NO doğrudan ölçüldüğü gibi, ortamda mevcut NO₂'de katalizör aracılığı ile indir-

genip tekrar ozonla yükseltgenerek gaz karışımındaki NO, NO₂ ve toplam NO_x derişimlerinin belirlenmesi mümkündür. Atmosfer basıncına yakın basınçlarda gaz karışımındaki NO, ozonla gaz fazında



şeklinde bir tepkime verir ve fotometrik ölçüm sonucunda önce NO belirlenir. Sonra karışımındaki NO₂, ısıtılmış karbon, paslanmaz çelik ve molibden gibi maddeleri içeren katalitik bir ortamda



şeklinde kantitatif olarak indirgenip, meydana gelen NO tekrar yukardaki şekilde ölçülür. Böylece mevcut teknolojik cihazlarla 0-5000 ppm aralığında toplam NO_x miktarı belirlenebilir. Bu yöntemle NO tayininde O₃, NO₂, SO_x, CO ve hidrokarbonların girişimi söz konusu olmadığı halde, özellikle 300 °C'nin üzerinde, NH₃ gibi oksitlenebilen maddeler (NO₂'nin NO'ya indirgendiği dönüştürücüde) girişim yapar. Ayrıca organik nitritler ve benzeri kararsız azot bileşik-leri de, ısı etkisi ile bozunarak NO'ya indirgenebildiklerinden az da olsa girişime yol açarlar. Yöntemin kalibrasyonu için belirli gazlara geçirgen membranlar (gas-permeation) veya gaz-titrasyon (GPT) yöntemi kullanılır (Scaringelli, et al., 1970).

Ayrıca, azot dioksite duyarlı bir indikatör ve silika-jel içeren dedektör tüplerinde, indikatördeki renk değişimine dayanarak, 0.5-10 ppm (940-18800 µg/m³) derişim aralığında azot dioksiti yarı kantitatif olarak ölçmek mümkündür (WHO, 1976). Doğrudan NO ölçümünü yapabilen tüpler henüz mevcut olmadığından, tüp bir oksitleyici ile birlikte kullanılarak önce azot monoksitin azot dioksite yükseltgenmesi sağlanır. Tüpe çekilen havanın derecelendirilmiş tüpte renk ilerlemesinden NO₂ derişimi bulunur.

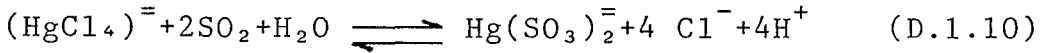
Azot monoksit ve azot dioksit gazlarının sıvı fazda nitrit ve nitrat iyonları halinde çözündüğü durumlarda, çözülmüş NO_x gazlarının kısmi basınç değişimleri iyon seçici elektrodlarla ölçülebilir (Consort kataloğu, 1987). Kısmi basınç değişimleri sonucunda çözeltide meydana gelen pH değişimlerinin doğrudan voltaj kaydedilerek takip edilebildiği bu yöntemde ölçülebilen çözülmüş NO_x derişimi 10^{-2} 5×10^{-6} M aralığında değişebilir. Gaz hissedici sonda bir pH ve bir de gümüş/gümüş klorür elektrodunu içeren elektrokimyasal bir hücredir. Sistem bilinen nitrit derişimleri için kalibre edildikten sonra, çözeltide ölçülen iyon derişimlerinden $\text{H}^+ + \text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2$ ve Çizelge 2.1' de verilen D.22, D.23 (ters yönde), D.1, D.2, D.21 tepkime-lerinin gerçekleştiği gözönüne alınarak gaz fazındaki denge bileşimleri hesaplanabilir.

Normal atmosfer havasındaki NO_2 'nin tayini için kullanılan Jacobs-Hochheiser (1958) yöntemi, azot oksitlerinin Saltzman yöntemine benzer tarzda, ancak ^{gaz}(NaOH) çözeltide tutulması esasına dayanır (Houser and Shy, 1972; Moore and Moore, 1976; Perkins, 1974; Wark and Warner, 1976). Örnek toplandıktan 2 hafta sonra bile analizlerin yapılabilirdiği bu yöntem EPA tarafından standart olarak kabul edilmiş, NASN tarafından da benimsenmiştir. Bu ıslak metod uyarınca, NO_x içeren gaz karışımı 0.1 N'lik NaOH çözeltisinden geçirilip, önce kararlı NaNO_2 çözeltisi oluşturulur. Daha sonra bu çözeltiye sülfanilamid ve N(1-Naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride eklenir. Oluşan azo boyasının çözeltideki renk şiddeti, Saltzman yönteminde olduğu gibi ölçülerek NO_x derişimleri belirlenir. Yöntemin kalibrasyonu yine standart nitrit çözeltileriyle yapılır. İşlem sırasında, ortamda mevcut SO_2 'i gidermek üzere, çözeltiye sülfanilamid eklenmeden önce, NaNO_2 'in olduğu çözelti H_2O_2 ile asitlendirilir.

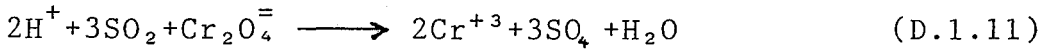
Jacobs-Hochheiser metodunun, NO girişiminin önleendiği tarzda bir başka uygulaması da Arsenit metodudur (WHO, 1977).

Yine absorpsiyon prensibine dayanan TGS-ANSA metodunda ise absorplayıcı çözelti, 20 g triethanolamine, 0.5 g guaicol ve 0.25 g sodyum metabisülfitin önce bir litre destile suda çözülmesi ve sonra ayıraç olarak mutlak metanolde çözülen % 0.1'lik 8-anilino-1-napththalenesulfonik asit çözeltisi ile karış tırılarak hazırlanır (WHO, 1977; Mulik, et al., 1974).

Kırımhan ve Özdemir (1984) tarafından yapılan bir çalışmada, azot oksitlerini tutmak üzere, 3.7 g NaH_2PO_4 , 3.3 g Na_2HPO_4 , 10.86 g HgCl_2 , 5.9 g KCl ve 2.9 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'nin saf su ile bir litreye tamamlanarak hazırlanan çözelti kullanılmıştır. Civa tetraklorür ve potasyum dikromatın,

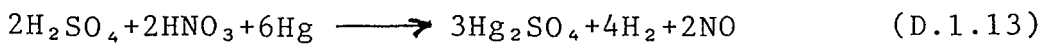
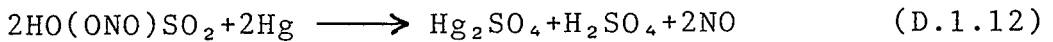


ve



tepkimelerine göre, SO_2 girişimini önlediği, ayrıca, absorpsiyon çözeltisinin pH değerinin düşük olduğu durumlarda CO_2 gazının da girişime neden olmayacağı bilinmektedir. Bu çalışmada, çözeltiden belirli süre hava geçirildikten sonra tutulan azot oksit miktarları, Orion model (407 A) spesifik iyon metre ve Model 95-46 azot oksit elektrodu kullanılarak "standart katma" metoduna göre analiz edilmiştir.

Azotun oksijenli bileşikleri, (nitrozil, nitrat, nitrit, nitroz gazı gibi), sülfürik asit ve metalik civa aracılığı ile nitrometrelerde de belirlenebilir (Alpar vd., 1976). Konuya ilişkin



tepkimleri sonucunda açığa çıkan NO miktarından, N_2 , HNO_3 , NO , N_2O_3 ve N_2O gibi azotlu bileşik miktarına geçmek mümkündür. Normal şartlar altında 1 ml NO'e karşılık gelen

bazı azotlu bileşiklerin miktarı Çizelge 2.10'da örnek olarak gösterilmiştir.

Çizelge D.1. Normal şartlar altında 1 ml NO'e karşılık gelen azotlu bileşik miktarı (Alpar vd., 1976)

Azotlu bileşik	Miktar (mg)	Azotlu bileşik	Miktar (mg)
N ₂	0.6256	N ₂ O ₃	1.698
HNO ₃	2.8140	N ₂ O ₅	2.756
NO	1.340		

D.2. Kükürt Oksitlerinin ve Oksijen, Karbon Monoksit ve Karbon dioksit Gazlarının Derişimlerinin Ölçümü

D.2.1. Kükürt oksitlerinin derişimlerinin ölçümü

Bu çalışmada kükürt oksitlerinin derişimi, aşağıdaki çözeltiler ve belirtilen yöntem (test çözeltisinde redoks), kullanılarak bulunmuştur (Oruç, 1983 , Kara, 1987; Kınayyigit vd., 1984).

1. % 1'lik H₂O₂ tampon (pH: 4.5) çözeltisi: Merck saflığındaki 10 ml, % 30'luk H₂O₂ çözeltisinin pH'ı 0.1 N H₂SO₄ çözeltisi yardımıyla + 0.05 pH hassasiyette 4.5'a ayarlanır. Bu çözelti buzdolabında 10 gün süre ile saklanabilir.
2. 1 N stok sodyum karbonat (Na₂CO₃) çözeltisi: Bir saat süre ile 105 °C'da etüvde kurutulmuş 5.3 gram Na₂CO₃, saf suda çözülerek hacmi 100 ml'ye tamamlanır.
3. 0.01 N Na₂CO₃ çözeltisi: 0.5 ml 1 N Na₂CO₃ stok çözeltisinin hacmi saf su ile 50 ml'ye tamamlanır.
4. BDH indikatörü: 0.06 g bromkrezol yeşili ve 0.04 g metil kırmızısının 100 ml metanolde çözündürülmesiyle hazırlanır.

5. Yöntemin uygulanması: Bu çalışmada yapılan ölçümler sırasında, Şekil 4.1'de gösterilen düzeneğe yer alan ilk gaz yıkama şişesine genellikle 50 ml (bazan 25 ml) % 1'lik H_2O_2 (pH: 4.5) konmuş ve bu karışımdan belirli bir süre (genellikle 2 saat) kirli hava geçirilmiştir. İşlem sonunda koyu renkli şişelere alınan çözelti, daha sonra 1-2 damla BDH indikatörü damlatılarak, 0.01 N Na_2CO_3 çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyon sırasında çözeltinin renginin turuncudan gri-maviye döndüğü ana (pH: 4.5) dek harcanan 0.01 N Na_2CO_3 hacmi kaydedilmiştir (ml olarak büret okuması veya çok düşük SO_2 derişimleri için hacmi bilinen damla sayısı olarak).

6. Derişim hesaplamaları: Kükürt dioksitin gaz fazındaki derişiminin hesabı için,

$$SO_2(\mu g/m^3) = \frac{(320)(0.01N Na_2CO_3 \text{'ın ml sarfiyatı})}{\text{geçen hava hacmi (m}^3\text{)}} \quad (D.2.1)$$

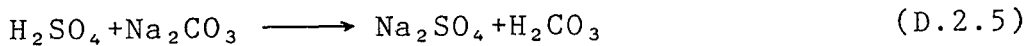
bağıntısı kullanılmıştır. Bu bağıntıda 320 katsayısı, her bir ml 0.01 N Na_2CO_3 (530 $\mu g Na_2CO_3$)'a eşdeğer $\mu g SO_2$ miktarıdır. Denklem stokiyometrisine göre,



olduğundan,



şeklinde gösterilebilen toplam tepkime için



denkliği uyarınca, her 98 g H_2SO_4 (veya 64 g SO_2) için 106 g Na_2CO_3 harcanmaktadır.

Kükürt dioksitin, yukarıdaki tarzda hesaplanan $\mu g/m^3$ miktarlarından, gaz karışımındaki ppm derişimlerine geçmek için

$$SO_2(\text{ppm}) = \frac{SO_2 (\mu g/m^3)}{2.6175 \times 10^3} \quad (D.2.6)$$

bağıntısı kullanılabilir.

D.2.2. ORSAT Analizi yöntemiyle karbon dioksit, oksijen ve karbon monoksit derişimlerinin ölçülmesi

Bilindiği gibi Orsat Cihazı, 0-100 ml arasında taksimatlı bir cam gaz büreti ile, herbiri bir muslukla bu bürete bağlı olan camdan yapılmış bir seri absorpsiyon şişesinden ibarettir (Alpar vd., 1976; Oruç ve Severcan, 1983; Kınayyigit vd., 1984). Dereceli bürete alttan plastik bir boru ile bağlı olan seviye şişesi, seyreltik HCl ile asitlendirilmiş metil kırmızısı ile renklendirilen % 20-25'lik NaCl çözeltisi ile doldurulur. Seviye çözeltisi olarak, gazları absorplanmaması nedeniyle Na_2SO_4 çözeltisinin kullanılması da uygundur (Kınayyigit vd., 1984). Seviye şişesinin elle aşağı-yukarı hareketi sonucu, cihaza alınan gaz örneği, absorpsiyon şişelerine aktarılır. Bu absorpsiyon şişelerinin içine konan içi boş ince cam borular, absorpsiyon için gerekli olan temas yüzeyini arttırırlar. Sisteme hapsedilen 100 cm^3 gazda bulunan bileşenlerin derişimleri, CO_2 , O_2 ve CO sırasında, herbir absorpsiyon şişesinin musluğu, teker teker açılarak, dereceli bürette, gazın absorplanmasıyla gözlenen hacim azalması esasına dayanarak, hacimsal (volumetric) metodla tayin edilir ve her bir gazın derişimi hacimsal % olarak dereceli büretten okunur. İşlemler, dereceli bürette, okumalar sabit değere ulaşincaya kadar devam eder ve çözeltilerin eskiliğine bağlı olarak her bir gaz için 5-100 kez tekrarlanması gerekebilir.

Bu metodda kullanılan çözeltilerin hazırlanması ve uygulanan deney yöntemi aşağıda belirtilmiştir:

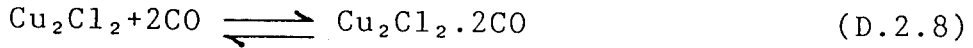
1. Karbon dioksit analizi için % 36'lık KOH çözeltisi:
282 g KOH, 500 ml destile saf suda çözülür (doğun çözelti) ve böylece hazırlanan % 36'lık KOH

çözeltisi plastik kaplarda saklanır. Çözelti, hacminin 30-40 misli gaz absorplayabilir. Karbon dioksit gazının, KOH çözeltisinde absorpsiyonu,



tepkimesiyle gerçekleşmektedir.

- 1.a. Karbon dioksit absorplayıcı diğer alternatifler, % 36'lık KOH yerine, % 32'lik NaOH çözeltisi veya CO₂'ce çok seyreltik çözeltiler için veya başka asidik gazların bulunmadığı durumda Ba(OH)₂ kullanılabilir. Ayrıca "safnolit" ve "askorit" in de kullanılabileceği belirtilmektedir (Alpar, vd., 1976).
2. Oksijen analizi için alkali pirogallol çözeltisi: 40 g pirogallol, 90 ml destile saf suda çözül-dükten sonra, bu çözeltiye soğukta doyurulmuş 70 ml KOH çözeltisi eklenir ve bu çözelti, plastik kap-larda saklanır. Hazırlanan bu çözelti, hacminin 27 katı kadar O₂ absorplayabilirse de, 10 mislini absorpladıktan sonra oldukça pasifleşir.
- 2.a. Oksijen absorplayıcı diğer alternatifler, sodyum ditiyonit (Na₂S₂O₄) çözeltisi, sarı fosfor, krom-II-klorür çözeltisi, amonyaklı bakır-I-klorür çözel-tisi de kullanılabilir. Numunede CO, asetilen ve asidik gazlar bulunmadığı takdirde O₂'i en iyi ab-sorplayan çözelti, amonyaklı bakır-I-klorür çözel-tisidir.
3. Karbon monoksit analizi için bakır-I-klorür çözel-tisi: 50 g bakır-I-klorür, 250 ml derişik HCl'de çözülüp, destile saf su ile 500 ml hacme tamamlanır. Bu çözeltinin, bakır talaş, çubuk veya par-çalar içeren renkli şişelerde saklanması tavsiye edilir. Çözeltiye ilâve edilen % 0.1-2 SnCl₂ çözel-tinin absorplama kabiliyetini arttırır. CO'in ab-sorplanması ile



tepkimesine göre $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}$ bileşiği oluşur.

Çözeltilinin her bir ml'si yaklaşık 30 ml CO absorplayabilir.

3.a.Karbon monoksit absorplayıcı diğer alternatifler, insan veya hayvan kanı, bakır-I-sülfat çözeltisi, Haolamid, ponza taşı, I_2O_2 , sülfürik asit ve Hopcalite bu amaçla kullanılabilir. Bazı hallerde, amonyaklı Cu_2Cl_2 çözeltisinin kullanılması tercih edilirse de, ancak az miktarlardaki CO için uygundur.

4. Orsat Cihazında hacimca % olarak belirlenen CO_2 , O_2 ve CO derişimleri

$$\text{CO}_2(\text{ppm}) = \% \text{CO}_2 \times 10^4 \quad (\text{D.2.9})$$

$$\text{CO}_2(\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{\text{CO}_2(\text{ppm})}{1.800 \times 10^3} \quad (\text{D.2.10})$$

$$\text{O}_2(\text{ppm}) = \% \text{O}_2 \times 10^4 \quad (\text{D.2.11})$$

$$\text{O}_2(\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{\text{O}_2(\text{ppm})}{1.309 \times 10^3} \quad (\text{D.2.12})$$

$$\text{CO}(\text{ppm}) = \% \text{CO} \times 10^4 \quad (\text{D.2.13})$$

$$\text{CO}(\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{\text{CO}(\text{ppm})}{1.15 \times 10^3} \quad (\text{D.2.14})$$

bağıntıları yardımıyla ppm veya $\mu\text{g}/\text{m}^3$ birimleri cinsinden de ifade edilebilir.

Orsat analizi yönteminde, sisteme gazın alınma şekli çok önemlidir. Bu hususla ilgili gözlemler tezin beşinci bölümünde açıklanmıştır.

" EK AÇIKLAMALAR-E "

ATMOSFERİK OKSİTLEYİCİLER VE HİDROKARBONLARIN ÖLÇÜMÜ

Fotokimyasal duman konusunda standart analiz yöntemi, toplam oksitleyici seviyesinin belirlenmesidir. Kirli hava, KI'lı çözeltiden kabarcıklar halinde geçirilir. Açığa çıkan I_2 (veya I_3^-) spektrofotometrik olarak 352 dalga boyunda ölçülebilir:



Bu, oksitleyici bileşiklerin çoğu için yeterli değildir. Çünkü pek çok indirgeyici bileşik (Örneğin SO_2) I_3^- ile tepkimeye girebilir. Yöntem, ancak net oksitleyici seviyesini (toplam oksitleyici-toplam redükleyici) vermesi açısından önem taşır.

Bir diğer yöntem, krom III oksitte tutmaktır; fakat burada NO , NO_2 haline oksitlendiğinden bir düzeltme faktörüne gerek vardır. Eğer ozon, tek başına ölçülmek istenirse, kimyasal ışıma yöntemi kullanılır.

Ozonun, rhodamin B veya ethene gibi maddelerle tepkimeye girmesi sonucunda elektronik yapı gereği bir takım ürünler açığa çıkar. Bunların topraktaki bozunmaları, ışığın etkisiyle olur ve ışık şiddeti ışık çoğaltıcı (photomultiples) ile ölçülür ve tepkime verimi, ozonun da bulunduğu durumda belirlenir.

Fotokimyasal dumanın diğer bileşenlerini belirlemek için başka spesifik yöntemler de mevcuttur. Peroksiasetil nitrat (PAN), Infrared spektrofotometresinde (IR), 5.75 ve 8.62 μm 'deki absorpsiyon bantları kullanılarak belirlenebilir. Işığın, örnek içinden geçerken katetdiği 500 ml'lik uzunluktaki yolu etkin hale getirip, yansıtmayı arttırmak için çok düşük PAN derişimlerine ihtiyaç vardır; bu da yöntemi biraz karmaşık hale sokar.

Peroksiasetil nitrat, aldehit ve ketonlar hidrokarbonların analizinde kullanılan tipte elektron yakalama(elektron

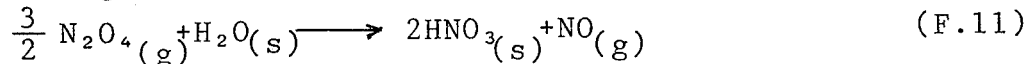
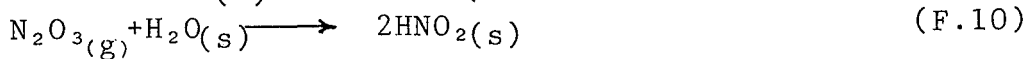
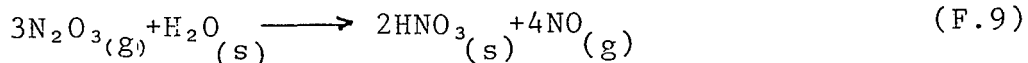
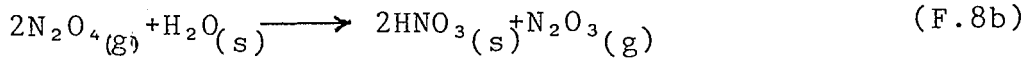
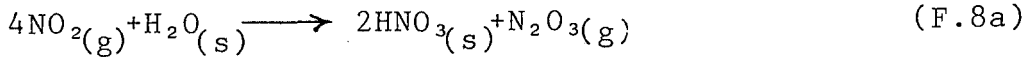
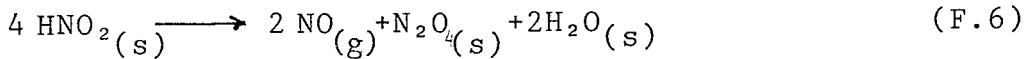
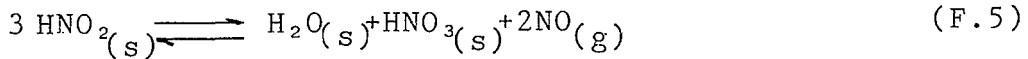
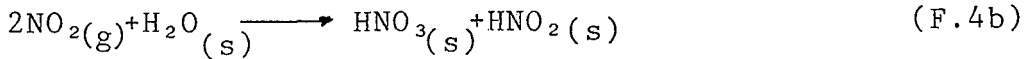
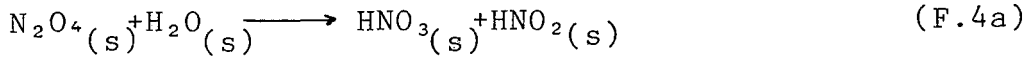
capture) veya alev iyonlaşma dedektörü (Flame Ionization Detector, FID) kullanılarak gaz kromatografisiyle analiz edilebilir (Moore and Moore, 1976).

Son zamanlarda kullanılan dedektörlerin cevap süreleri, bileşikteki karbon sayısı ile orantılıdır. Toplam hidrokarbon tayini için EPA standart referans yöntemi kullanılabilir. Yine son yıllarda, gaz kromatografisi eşliğinde kütle spektrofotometresi (GC-MS), kompleks duman karışımındaki spesifik bileşenlerin analizini yapmak için kullanılmaktadır.

"EK AÇIKLAMALAR-F"

AZOT OKSİTLERİNİN ABSORPLANMASI SIRASINDA SÖZ KONUSU
OLAN EŞANLI STOKİYOMETRİK DENKLEM DİZİSİNDE BAĞIMSIZ
TEPKİME SAYISININ BELİRLENMESİ

Azot oksitlerinin sulu ortamlarda absorplanması sisteminde meydana gelmesi muhtemel eşanlı stokiyo-metrik denklem dizisinin aşağıdaki şekilde olduğu, Bölüm 3.1'de daha önce belirtilmişti (Bkz. Şekil 3.1).



Sistemde mevcut bileşen sayısı onbir, tepkime sayısı ondörttür. $\text{NO}_{2(g)}$ ve $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ bileşenleri, gaz fazında sürekli denge halinde bulunduğundan F.4a ve F.4b nolu denklemler ile F.8a ve F.8b nolu denklemlerden sadece $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ girdisini içeren tepkime denklemleri (F.4a ve F.8b) kullanılmıştır. Bu indirgeme sonucunda denklem sayısı 12 olmuştur. Bağımsız

sız tepkime sayısını belirlemek için uygulanacak matriks çözümünde kullanılacak matriksin nxn boyutlarında olması gerektiğinden, işlemin ilk basamağında tepkime denklemlerinden birisi (F.11) gözönüne alınmamıştır. Elde mevcut verilerle 11x11 şeklinde bir matriks oluşturulmuştur*.

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 -2 & -1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -3 & 0 & 0 & 0 \\
 2 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 & -4 & 0 & 0 & 0 \\
 -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & -1 & 2 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 2 & 0 & -3 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 2 & -1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1
 \end{array} \quad (F.13)$$

v_{ik} gösteriminde k'lar satır sayısını, i'ler de sütun sayısını göstermek üzere,

$$1 \frac{v_{12}}{v_{11}} \quad \frac{v_{13}}{v_{11}} \quad \dots \quad \frac{v_{111}}{v_{11}} \quad (F.14)$$

ve

$$0(v_{k2} - v_{k1} \frac{v_{12}}{v_{11}})(v_{k3} - v_{k1} \frac{v_{13}}{v_{11}}) \dots (v_{k11} - v_{k1} \frac{v_{111}}{v_{11}}) \quad (F.15)$$

bağıntıları kullanılarak, köşegenin sol yarısında ve altında kalan matrikselemanları sıfır yapılarak, köşegen üzerindeki elemanlar da "1" veya "0" değerlerini alacaktır. Köşegen üzerinde yer alan "1" değerleri, bağımsız tepkimeleri, "0" değerleri de bağımlı tepkimeleri simgeleyecektir (Hill, 1977).

* Matriksdeki satırların herbiri sırayla numaralandırılmaş tepkimelere karşılık gelmekte, sütunlar ise yine tepkimelerde zikrediliş sırasına göre bileşenlere karşılık gelmektedir.

Yukarıda adı geçen bağıntılar yardımıyla bu işlemlerin her satır için tekrarlanması sonucunda elde edilen son mat-riks:

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 1 & -1 & 0 & 0 & 1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & -1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -4 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1/3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1
 \end{array} \quad (F.16)$$

şeklinde bulunur. Matriks çözümüne göre üzerinde işlem yapılan tepkimeler arasında F.9 ve F.10 tepkimelerinin bağımlı tepkimeler olduğu belirlenmiştir.

İkinci işlemde bağımlı olduğu belirlenen F.10 tepkimesi matriksten çıkarılarak yerine ilk işlemde gözönüne alınmayan F.11 tepkimesi sokulmuştur. İkinci basamakta yapılan işlemleri simgelemek üzere başlangıçta ele alınan(F.17) ve sonuç matriks (F.18) aşağıda verilmiştir.

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 -2 & -1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -3 & 0 & 0 & 0 \\
 2 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 & -4 & 0 & 0 & 0 \\
 -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & -1 & 2 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & -3/2 & 0 & -1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\
 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 2 & 0 & -3 & 0 & 0
 \end{array} \quad (F.17)$$

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 1 & -1 & 0 & 0 & 1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & -1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{array} \quad (F.18)$$

Bu işlemin sonucunda ise F.9 ve F.11 nolu tepkimelerin bağımlı tepkimeler olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak F.9, F.10 ve F.11 tepkimelerinin bağımlı tepkimeler olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aksel'rud, G.A., Zielinski, M., and Gumnitskii, Ya.M., 1975, Mass transfer between a solid and a gas-liquid mixture accompanied by Liberation of the gaseous phase, (L'vov Politekh. Inst., L'vov, USSR). Inzh. Fiz. Zh. 28, 4, 615-18 (Russ), Vol.83, 1975, Chem Abstr. 117892X.
- Aksel'rud, G.A., Zielinski, M., and Gumnitskii, Ya.M., 1975, Mass transfer in a three-phase system auring mechanical and pneumatic mixing, (L'vov Politekh. Inst., L'vov, USSR). Inzh. Fiz. Zh, 28,3, 417-22 (Russ), Vol.83, 1975, Chem Abstr. 100028X.
- Almquist, J.A., Gaddy, V.L., and Braham. J.M., 1925, Recovery of nitrogen oxides from gas mixtures by adsorption on silica-gel, Ind and Eng. Chem., 17, 599-603.
- Alpar, S.R., Hakdiyen, M.İ., ve Bigat, T., 1976, Sınai kimya analiz metodları, cilt I, 5. Baskı, İstanbul, 528 s.
- Alpay, E., 1984, Kütle aktarımı, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 189 s.
- Andersen, H.C., Green, W.J., and Steele, D.R., 1961, Catalytic treatment of nitric acid plant tail gas, Ind. Eng. Chem. 53,3 , 199-205.
- Andrew, S.P.S., and Hanson, D., 1961, The dynamics of nitrous gas absorption, Chem.Eng.Sci., 14, 105-114.
- Annual book of ASTM standarts, 1980, Gaseous fuels; coal and coke; atmospheric analysis part 26, 936 p.
- Arastaopour, H., Hariri, H., and Gidaspow, D., 1981, NO_x removal with high capacity metal oxides in presence of oxygen, Ind and Eng. Chem. Process Des. and Dev. 20, 223-228.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ateşoğlu, Ç., ve Güler, M., 1987, Çevrede kurşun kirliliği, Bitirme ödevi, Anadolu Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kimya Böl., 28 s.
- Aydın, M., 1983, Büyük kentlerimizde hava kirlenmesi, Bitirme ödevi, Anadolu Üniv. Müh.Mim.Fak. Kimya Müh. Böl., 45 s.
- Baveja., K.K., 1979, Studies in gas-liquid reactions , Ph.D. thesis, I.I.T., Delhi, India.
- Baveja, K.K., Subba, Rao, D., and Sankar, M.K., 1979, J.Chem.Eng. Japan, 12,4 , 322.
- Bell, C.F., and Lott, K.A.K., 1966, Modern approach to inorganic chemistry, second edition, Butterworths, London, 331 p.
- Bergama, F., 1985, Abatement of NO_x from coal combustion chemical background and present state of technical development, Ind.Eng.Chem.Process Des., 24,1. p.
- Bernard, M.L., Cointot, A., Auzanneau, M., and Sztal,B., 1974, Role of surface reactions in hypergolic ignition of liquid-solid systems, Groupe Rech. Chim. Phys. Combust (Fr), Combust. Flame, 22,1,1-7(Eng), Vol.80, 1974, Chem Abstr., 135470a.
- Bienstock, D., 1972, Control of NO_x emissions in coal firing, Industrial Coal Conference, Purdue University
- Bilimler Ansiklopedisi, 1977, Cilt 4, Arkin Kitabevi, İstanbul, 1157-1158, 2000 s.
- Bird, R.B., Steward, W.E., and Lightfoot, E.N., 1960, Transport Phenomena, John Wiley & Sons, New York, 780 p.
- Blansinski, H., and Pyc, K., 1973, Mass transfer in chemically reacting solid-liquid systems agitated in baffled mixing tanks, (Ins.Inz.Chem., Politech, Lodz, Pol.), (Inz.Chem., 3,4,657,78 Pol.), Vol. 81, 1974, Chem Abstr. 5003 K.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bodenstein, M., 1918, Velocity of reaction between nitric oxide and oxygen, Z. Elektrochem, 24, 183, Transtlated from German (71-21320).
- Bolshakoff, P.E., 1934, S.M. thesis., Mass. Inst. Tech. Cambridge.
- Boraiko, A.A., 1985, Hazardous waste, National Geographic, March, 318-351.
- Bozan, B., 1985, Azot dioksit gazının derişiminin Saltzman yöntemi ile ölçümü, Bitirme Ödevi, Anadolu Üniv. Müh. Mim.Fak. Kimya Müh. Böl., 23 s.
- Braker, W., Mossman, A.L., and Siegel, D., 1979, Effects of exposure to toxic gases-first aid and medical treatment, second edition, 172 p.
- Braker, W., and Mossman, A.L., 1980, Matheson gas data book, Matheson Gas Products. six edition, 711 Secaucu NJ 07094.
- Brauwer, L., Rossi, M.J., and Golden, D.M., 1986, Reaction of nitrogen oxide (N_2O_5) with water on carbonaceous surfaces, Dep. Chem. Kinet., SRI int., Mento Park, CA(94025USA). J. Phys. Chem., 90.19, 4599-603.
- Candless, F.P., Hodgson, K.M., White, R.H., and Bowman, J.D., 1980, Reduction of nitric oxide with metal sülfides, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19,1, 108-113.
- Carberry, J.J., 1959, Some remarks on chemical equilibrium and kinetics in the nitrogen oxides-water system, Chem.Eng.Sci., 9,4, 189-194.
- Carberry, J.J., 1976, Chemical catalytic reaction engineering, Mc Graw Hill, 642 p.
- Caudle, P.G., and Denbigh, K.G., 1953, Trans. Faraday Soc., 49, 39.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Çevre'87 Sempozyumu ve Çevre Teknolojisi Fuarında dağıtılan broşür, 5-9 Haziran 1987, İstanbul, 2 s.
- Chambers, F.S., and Sherwood, T.K., 1937, Ind. Eng. Chem., 29, 12, 1415-1422.
- Chay, D.M., 1980, Reacting liquids with solids, (du Pont de Nemours, E.I., and Co). US, 4, 191, 736 (Cl. 423-482, C01 B7108), 04 Mar. 1980, Appl. 633, 544, 19 Nov. 1975, 6 pp., Vol. 93, Chem Abstr. 28572 g.
- Chemical Engineering, 1985, NO reduction, 92 17 , 65.
- Chemical Engineering, 1986, Mc Graw Hill Publication international edition, Chementator, 19, 156 p.
- Consort kataloğu, 1987, Ince karalar firması tarafından gönderilen azot oksit gazını hissedici sonda ile ilgili kitapçık (İngilizce), 5 s.
- Corriveau, C.E., and Pigford, R.L., 1971, UCRL, 20479, University of California, Berkeley Lawrence, Radiation Laboratory Report.
- Corriveau, C.E., 1971, Master's thesis in chemical engineering, U. Calif., Berkeley.
- Corwell, R.G., Liegois, W.A., Wilks, G.W., Vrcelj, M.J., 1974, Increasing the velocity of a chemical reaction between liquid and solid reactants using centrifugal force, (Continental Can. Co., Inc), Ger. Offen. 2, 336, 591(Cl, B. 01J, 0019, C 23b), 02 May 1974, US Appl. 300, 071, 24 Oct. 1972, 24 pp. Vol. 81, Chem Abstr. 155032 h.
- Counce, R.M., and Perona, J.J., 1979(a), Gaseous nitrogen oxide absorption in a sieve plate column, Ind. Eng. Chem. Fundam., 18,4 , 400-406.
- Counce, R.M., and Perona, J.J., 1979(b), Gas-liquid interfacial area of a sieve-plate with downcomers and 0.6 % perforation, Ind., Eng. Chem. Process Des. Dev., 18 3 , 562-564.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Counce, R.M., and Perona, J.J., 1980, A mathematical model for nitrogen oxide absorption in a sieve plate column, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19, 426-431.
- Counce, R.M., and Perona, J.J., 1983, Scrubbing of gaseous nitrogen oxides in packed towers, AIChE Journal 29 1, 26-32.
- Danckwerts, 1970, Gas-liquid reactions, Mc-Graw Hill, New York, 276 p.
- Danilov, V.V., Sorokin, N.M., and Raudel, D.A., 1978, Relation of the kinetics of dissolving of some metal oxides in acids to the concentration of the reagent at the boundary layer, Sovmestimost. Adgezion Uzamodeistvie Rasplavov Metallami Kiev, 1978, 88-96 (Russ), From Ref. Zh., Khim. 1979, Abstr. No 6B1222, Vol. 95, 1981, Chem Abstr. 103985r.
- Dekker, W.A., Snoeck, E., and Kramers, H., 1959, The rate of absorption of NO_2 in water, Chem. Eng. Sci., 11, 61-71 p.
- Demir, N., 1983, Azot oksitleri için soğurma kolonu tasarımı, Kimya Mühendisliği tezi, Ankara Üniv. Fen Fak. Kimya Müh. Böl., 49 s.
- Denbigh, K.G., and Prince, A.J., 1947, J.Chem. Soc., 53, 790.
- Doraiswamy, L.K., and Sharma, M.M., 1984, Heterogeneous reactions: analysis, examples, and reactor design, Vol.2, John Wiley & Sons, New York, 374 p.
- Douglas, M.C., 1974, Air pollution, chemical and process technology encyclopedia, Mc Graw Hill, New York, 1261 p.
- Döğeroğlu, T., 1985, Azot dioksit gazının adsorpsiyonu, Bitirme ödevi, Anadolu Üniv. Müh. Mim. Fak. Kimya Müh. Böl., 55 s.
- Durmaz, A., 1987, Türkiye'nin enerji alt yapısı ve hava kirliliği, Uluslararası yanmadan kaynaklanan hava kirliliği kont-

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- rolu Sempozyumu, 23-25 Eylül 1987, Karayolları Genel Müdürlüğü konferans salonu, Turkey-Ankara.
- Dünya Gazetesi, 1987, 16 Şubat, İstanbul.
- Eagleton, L.C., Langer, R.M., and Pigford, T.H., 1948, S.M. thesis, Mass Inst. Tech., Cambridge.
- Earnshaw, A., Hewlet, P.C., and Larkworthy, L.F., 1963, Transition metal oxide with some oxygen carrying cobalt compounds, Nature, 199, 483.
- Ekinci, E., 1981, Akışkan yatakta Avgamasya asfaltitinin yakılması, Doçentlik tezi, İstanbul Teknik Üniv. 41-47 s.
- Ekinci, E., 1984, Taşınım olaylarına giriş, İ.T.Ü. Metalurji ve Kimya Fakültesi, 176 s.
- Ekşioğlu, K., 1979, İşçi sağlığı ve iş güvenliği tüzüğü, Yasa Yayınları, 3. baskı.
- Erdik, E., ve Sarıkaya, Y., 1985, Temel üniversite kimyası, cilt 2, 1003 s.
- Erkan, E., 1987, "Egzost kirletiyor", Çevre'87 Sempozyumu ve Çevre Teknolojisi Fuarı, 5-9 Haziran, Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü ve Boğaziçi Üniversitesi tarafından hazırlanan ve dağıtılan broşür, AKM Spor ve Sergi Sarayı, İstanbul, 16 s.
- Erşahan, H., 1985, Azot dioksit giderici bir hareketli yatakta adsorpsiyon kulesi tasarımı, Yüksek Lisans tezi, Anadolu Üniv. Fen.Bil.Enst.Kimya Müh. Ana bilim dalı, 71 s.
- Erturan, R.E., 1983, Hava kirliliği, Bitirme ödevi, Anadolu Üniv. Müh. Mim. Fak. Kimya Müh. Böl., 26 s.
- Filimonova, L.A., and Falin, V.A., 1985, Method for calculation of kinetics of noncatalytic reaction process, vses. Nauchno-Issled. Inst. Khim. Reakt. Osobo Chist. Khim veshchstv, (Russ), Vol. 102, 1985, Chem Abstr. 192099h.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fontijn, A., Sabadell, A.J., and Ronco, R.J., 1970, Homogeneous chemiluminescent measurement of nitric oxide with ozon implications for continuous selective monitoring of gaseous air pollutants, *Analytical chemistry*, 42,6, 575-579.
- Foster, E.G., and Daniels, F., 1951, Recovery of nitrogen oxides by silica gel, *Ind. and Eng. Chem.*, 43 4 , 986-992.
- Froment, F.G., and Bischoff, B.K., 1979, *Chemical reactor analysis & design*, Wiley & Sons, 765 p.
- Fusco, A.J.V., Destefanis, H.D., and Avanza, J.R., 1980, (Fac. Cienc., Exactas. Nat. Agrimensura, UNNE, 10,1, 61-75 (Eng/Span), Vol 94, 1981, *Chem Abstr.* 67981e.
- Gerrard, W., 1980, *Gas solubilities*, Pergamon Press, London, 342-346 p.
- Gorichev, I.G., and Kipriyanov, N.A., 1984, Kinetics of the dissolution of metal oxides in acid media, (Mosk. Gos. Pedagog. Inst., Moscow, USSR). *Usp. Khim.* 1984, 53,11,1790-826(Russ), Vol. 102, 1985, *Chem. Abstr.* 33216c.
- Greig. J.D., and Hall, P.G., 1967, *Trans Faraday Soc.*, 63, 655.
- Griffiths, E., and Chang, S.E., 1986, Effect of citrate buffer additive on the absorption of NO by solutions of ferrous chelates, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 25, 356-359.
- Groggins, P.H., 1977, Kimya endüstrisinde organik prosesler, organik sentezlerde unit prosesler, (Çev. I. Çataltaş), Cilt 1, 627 s.
- Grove, N., 1987, Air an atmosphere of uncertainty, *National Geographic*, April, 502-535.
- Gumnitskii, Ya.M., 1985, Chemical boiling under free convection conditions, (L'vov. Politekh. Inst. L'vov

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- USSR). Inzh. Fiz. Zh., 48,5,788-92(Russ), Vol. 103, 1985, Chem. Abstr. 24286U.
- Hanson, D., 1987, EPA study finds high exposures to indoor air pollutants, C&EN, October, 12, 13-15.
- Harris, G.E., 1951, B.S. thesis, Univ of Del. Ne wark
- Hauser, T.R., and Shy, C.M., 1970, Position paper for NO_x measurement, Env. Sci. and Tech., 6,10, 890-894.
- Hikita, H., Asai, S., Ishikawa, H., and Hirano, S., 1977, J. Chem. Eng. Japan, 10, 20.
- Hikita, H., Asai, S., Ishikawa, H., Okamoto, T., Sakamoto, S., and Kitagawa, M., 1978, J. Chem. Eng. Japan, 11, 360.
- Hill, C.G., 1977, An introduction to chemical Engineering kinetics & reactor design, John Wiley & Sons, New York, 594 p.
- Hoffmann, U., and Emig, G., 1979, Ger. Chem. Eng., 2, 282.
- Jacobs, M.B., and Hochheiser, S., 1958, Continuous sampling and ultramicro determination of nitrogen dioxide in air, Anal. Chem., 30,3, 426-428.
- Kaban, Y., 1982, Kömür bazına dayalı gübre fabrikalarında çevre kirliliği ve doğa ile ilişkileri, Güneydoğu Avrupa Ülkeleri Mühendisleri Sürekli Konferansı, Sana-yileşme sürecinde çevresel etkiler, Başbakanlık Çevre Müsteşarlığı ve Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birli-ği, 14-16 Nisan, 1982, Ankara, 10 s.
- Kameoka, Y., and Pigford, R.L., 1977, Absorption of nitrogen dioxide into water, sulfuric acid, sodium hydroxide and alkaline sodium sulfite aqueous solutions, Ind. Eng. Chem. Fund., 16,1, 163-169.
- Kara, S. 1984, Hava kirliliğini kontrol amacı ile azot ok-sitlerinin uzaklaştırılmasında kullanılabilecek tek-niklerin incelenmesi ve karşılaştırılması, TÜBİTAK Proje Raporu I, ÇAG 89, Anadolu Üniv.Müh.Mim.Fak.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kimya Müh. Böl., Eskişehir, 28 s.
- Kara, S., ve Döğeroğlu, T., 1986, Azot dioksit-hava karışımları için adsorpsiyon denge diyagramları, Anadolu Üniv. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları No.36 (Prof.Dr. Suat Mirza anısına armağan). Cilt 2, 95-103.
- Kara, S., Kaytakoğlu, S., ve Döğeroğlu, T., 1987, Azot oksitlerinin oluşturulması, ölçümü ve giderilmesi, Uluslararası Çevre'87 Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 5-9 Haziran 1987, İstanbul, 307-328.
- Kara, S., ve Erşahan, H., 1987, Azot dioksit giderici hareketli-silikajel yataklı bir adsorpsiyon kulesi tasarımı, Uluslararası Çevre'87 Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 5-9 Haziran 1987, İstanbul, 329-340.
- Kara, S., ve Kaytakoğlu, 1987, Eskişehir ili için NO_2 ölçüm sonuçları, Refik Saydam Hıfzısıhha Enstitüsü'ne sunulan 3 Eylül 1987 tarihli rapor, Anadolu Üniv., Eskişehir, 4 s.
- Kara, S., 1987(a) Eskişehir ili için Temmuz ayına ait ölçüm sonuçları, Refik Saydam Hıfzısıhha Enstitüsü'ne sunulan 9 Kasım 1987 tarihli rapor, Anadolu Üniv., Eskişehir, 2 s.
- Kara, S., 1987(b) Doğal gaz, Dünya Gazetesi'nin Eskişehir'deki İrtibat Bürosuna 18 Aralık 1987 tarihinde sunulan yazı, 6 s.
- Karmazsin, E., and Murat, M., 1979, Colorimeter conductimeter for use in the kinetic study of liquid-solid system reactions, (Lab. Chim. Appl. Genie Chim., Univ. Claude Bernard, Lyon, Fr.), Calorim Anal. Therm. (Prepr.), 10, I.7, 1.I, 7-9, (Fr), Vol. 93, 1980, Chem. Abstr., 13853a.
- Kerns, A.B., 1965, Chemical suppression of nitrogen oxides, Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 4,3,263-265.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Keskin, H., 1967, Temel kimya dersleri, 2. baskı, Şirketi Mürettibiye Basımevi İstanbul, 763 s.
- Kınayyığıt, G., Kayabaşlı, E., Atakan, S., Özgür, D, ve Arıkol, M., 1984, Baca gazlarında bulunan kirleticiler için ölçme yöntemleri ve İzmit Seka fabrikasında bir uygulama, TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Makina ve Enerji Sistemleri Bölümü, Gebze-Kocaeli, 29 s.
- Kırımhan, S. ve Özdemir, M., 1984, Erzurum'da azot oksit gazlarının hava kirliliğine katkısı, Doğa Bilim Dergisi, B, 8,3, 269-273.
- Kirk-Othmer, 1978, Encyclopedia of chemical technology , Vol.1, John Wiley & Sons, New York, 624-649, 767 p.
- Komiyama, H., and Inoue, H., 1980, Absorption of nitrogen oxides into water, Chem. Eng. Sci., 35, 154-161.
- Kramers, H., Blind, M.P.P., and Snoeck, E., 1961, Absorption of nitrogen tetroxide by water jets., Chem. Eng. Sci., 14, 115-125.
- Krueger, K.H., and Schmitz, P., 1970, Ger. Offen., 1, 916, 271 (8 October); Vol 73, 1971, Chem. Abstr. 133823z.
- Kustin, K., Taub, I.A., and Weinstock, E., 1966, Inorg. Chem., 5, 1079.
- Kuzminykh, I.N., and Udintseva, V.S., 1954, Khimstrai, 6, 523.
- Lahiri, R.N., 1981, Ind. Chem. Eng. Trans., 23, 44.
- Lefers, J.B., Boks, F.C., Van den Bleek, C.M., Van den Berg, P.J., 1980, The oxidation and absorption of nitrogen oxides in nitric acid in relation to the tail gas problem of nitric acid plants, Chem. Eng. Sci., 35,19, 145-153.
- Lemonick, M.D., 1987, The heat is on, Time Dergisi, No.42, October, 46-53.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Marmara Boğazlar Belediyeler (MMB) Haber Bülteni, 1987, İstanbul, 8 s.
- Miller, D.N., 1987, Mass transfer in nitric acid absorption, AIChE Journal, August, 33, 8, 1351-1358.
- Milyutin, N.N., and Shultin, A.I., 1957, The rate of oxidation of copper in nitric acid, Zhur. Priklad. Khim. 30, 58-62, Vol. 51, 1957, Chem. Abstr. 10207b.
- Molodov, A.I., and Yanov, L.A., 1978, Study of characteristics of corrosion of copper with concurrent nonequilibrium reduction of copper (II) in methanol using a ring-disk electrode method, (Nauchno-Issled. Fiz.-Khim.Inst. im. Karpova, Moscow, USSR)- Zanshch Met., 14, 2, 194-7 (Russ), Vol. 89, 1978, Chem. Abstr. 13941 v.
- Moore, W.J., and Moore, A.E., 1976, Environmental chemistry, Academic Press, New York, 500 p.
- Morgan, G.B., Golden, C., and Tabor, E.C., 1967, J.Air Pollu. Contr. Ass. 17, 300-304.
- Mulik, J., Fuerst, R., Guyer, M., Meeker, J., and Sawicki, E., 1974, Development and optimization of twenty-four hour manual methods for the collection and colorimetric analysis of atmospheric NO₂, Int. J. Environ. Anal. Chem., 3, 333-348.
- Muraki, H., and Fujitani, Y., 1986, NO reduction by CO over noblemetal catalysts under cycled feedstreams, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25, 414-419.
- Muraki, H., Shinjoh, H., and Fujitani, Y., 1986, Reduction of NO by CO over alumina-supported palladium catalyst, Ind. Eng. Chem. Prod. Res-Dev., 25- 419-424.
- Myerson, A.S., and Sandy, C.W., 1981, Nitric oxide gas absorption in limestone, packed column, Chem. Eng. Res. Dev., 27, 516.
- Naboichenco, S.S., 1975, Kinetics of dissolution of copper zinc alloys in sulfuric acid solutions at an elevated

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- temperature and oxygen pressure, Zh. Fiz. Khim., 49, 7, 1854 (Russ), Vol. 83, 1975, Chem. Abstr. 184260c.
- Nagypal, I., and Debreczeni, F., 1984, NMR relaxation studies in solution of transition metal complexes. XI. Dynamics of equilibria in aqueous solutions of Copper(II) ammonia system, (Inst. Inorg. Anal. Chem., Lojos Kossuth Univ., H-4010 Debrecen, Hung). Inorg. Chim. Acta, 81, 1, 69-74 (Eng), Vol. 100, 1984, Chem. Abstr. 74722s.
- Nation, G.H., 1974, A portable apparatus for the determination of nitrogen oxides, J. of the Inst. of Fuel, September, 199-202.
- NATO, 1973, Air pollution, air quality criteria for nitrogen oxides, Committee on the Challenges of Modern Society (CCMS), No. 15, NATO 1110, Brüksel, Belçika, 213 p.
- NATO, 1973, Air pollution, control techniques for nitrogen oxide emissions from stationary sources, Committee on the Challenges of Modern Society (CCMS), No. 20, NATO 1110, Brüksel- Belçika, 132 p.
- Niiyama, H., and Smith, J.M., 1976, Adsorption of nitric oxide in aqueous slurries of activated carbon, transport rates by moment analysis of dynamic data, AIChE Journal, 22, 6, 961-970.
- Ninomiya, K., and Fuji, H., 1978, Proc symp on multiphase concurrent fixed bed 12th fall. meeting, Chem. Eng. Japan, Okoyama, G1, 308 p.
- Oskay, E., 1979, Organik kimya, Değiştirilmiş birinci bas-
k1, Hacettepe Üniversitesi yayınları, A.17, 723 s.
- Oruç, N., 1983, Çevre Mühendisliği ders notları, Anadolu Univ. Müh.Mim.Fak., Kimya Müh. Böl., Eskişehir.
- Oruç, N., ve Severcan, F., 1983, Orsat analizi, Çevre Mühendisliği ders notları, Anadolu Univ. Müh. Mim. Fak. Kimya Müh. Böl., Eskişehir.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Öser, P., 1982, Emission control systems for gasoline engines with emphasis on catalyst concepts, Volkswagenwerk A.G., Wolfsburg, Batı Almanya, 1-14.
- Perkins, H.C., 1974, Air pollution, Mc Graw Hill, New York, 407 p.
- Perry, R.H., and Chilton, C.H., 1973, Chemical Engineers' Handbook, Mc Graw Hill, Kogakusha, Tokyo.
- Peters, M.S., and Holman, J.L., 1955, Ind. Eng. Chem., 47, 2536.
- Peters, M.S., Ross, C.P., and Klein, J.E., 1955, Controlling mechanism in the aqueous absorption of nitrogen oxides, AIChE Journal, 1, 1, 105-111.
- Pinsker, E.A., Gordeev, L.S., Arutyunyan, V.A., and Sehstozub, A.B., 1987, Studies of kinetics of formation of concentrated nitric acid, Zh. Prikl. Khim., Leningrad, 60, 3, 469-474.
- Pogrebnaya, U.L., Usov, A.P., Baranov, A.V., Nestrenko, A.I., and Bezyazychnyi, P.I., 1975, J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.), 48, 1105.
- Rawdon, A.H., and Sadowski, R.S., An experimental correlation of oxides of nitrogen emissions from power boilers based on field data, 1972, No. 72, WA/PWR, 5, ASME, Annual Winter Meeting, New York, 400 p.
- Resmi Gazete, 1986, 2 Kasım, sayı. 19269, 169 s.
- Sada, E., Kumazawa, H., Hayakawa, N., Kudo, I., and Kondo, T., 1977, Absorption of NO in aqueous solution of KMnO_4 , Chem. Eng. Sci., 32, 1171-1175.
- Sada, E., Kumazawa, H., Kudo, I., and Kondo, T., 1978(a), Absorption of NO in aqueous mixed solutions of NaClO_2 and NaOH , Chem. Eng. Sci., 33, 315-318.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sada, E., Kumazawa, H., Tsuboi, N., Kudo, I., and Kondo, T., 1978(b), Absorption of nitric oxide in aqueous ferrous sulfate solution, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17,3, 321-324.
- Sada, E., Kumazawa, H., Yamanaka, Y., Kudo, I., Kondo, T., 1978(c), J. Chem. Eng. Japan, 11,4 , 296.
- Sada, E., Kumazawa, H., Kudo, I., and Kondo, T., 1979(a), Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 18, 275.
- Sada, E., Kumazawa, H., Kudo, I., and Kondo, T., 1979(b), Chem Eng. Sci, 34, 719.
- Sada, E., Kumazawa, H., Kudo, I., and Kondo, T., 1980, Individual and simultaneous absorption of dilute NO and SO₂ in aqueous slurries of MgSO₃ with Fe^{II}-EDTA, Ind. Eng. Chem. Process Dev., 19,3,377-382.
- Sada, E., Kumazawa, H., Sawada, Y., Kondo, T., 1982, Simultaneous absorption of dilute NO and SO₂ into aqueous slurries of Mg(OH)₂ with added Fe^{II}-EDTA chelate, Ind-Eng. Chem. Process Des. Dev., 21,4,771-774 p.
- Sada, E., Kumazawa, H., and Hikasaka, H., 1986, A Kinetic study of absorption of NO into aqueous solutions of Na₂SO₃ with added Fe^{II}-EDTA chelate. Ind.Eng. Chem. Fund., 25, 386.
- Sağır, T., 1983, Büyük kentlerimizde hava kirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Makina Fakültesi, İstanbul.
- Saltzman, B.E., 1954, Colorimetric microdetermination of nitrogen dioxide in the atmosphere, Analytical Chemistry, 26,12, 1949-1955.
- Saltzman, B.E., 1961, Preparation and analysis of sixteen toxic gases, Analytical Chemistry, 33, 8, 1100-1112.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sasakura, and Toshisuke, 1979, Effect of mixing on solid-liquid reaction in a stirred tank (Dep. Chem. Eng. Toyama Univ., Takaoka, Japan), Kagaku, Kogaku Rombunshu, 5,1,108-10 (Japan), Vol. 90, Chem Abstr. 170788 p.
- Scaringelli, F.P., Rosenberg, E., and Rehme, K.A., 1970, Environ. Sci., Technol. 4, 11, 924-929 p.
- Shaw, J.T., and Thomas, A.C., 1968, Oxides of nitrogen in relation to the combustion of coal, Kömür Bilimi Konferansı'na sunulan yayın, Prag, Çekoslovakya, 10-14 Haziran.
- Sherwood, T.K., Pigford, R.L., and Wilke, C.R., 1975, Mass transfer, Mc Graw Hill, New York, 677 p.
- Shreve, R.N., and Brink, J.A., 1983, Kimyasal proses endüstrileri, (Çev. İ. Çataltaş), Cilt 1, 567 s.
- Shreve, R.N., and Brink, J.A., 1985, Kimyasal proses endüstrileri, (Çev. İ. Çataltaş), Cilt 2, 564 s.
- Short, H., 1984, Sea burial of radwaste still drawn in debate, Chemical Engineering, 91, 5, 14-18.
- Simon, R.H.M., 1948, B.Ch.E., Univ. of Del., Newark.
- Smol'yaninov I.S., and Voronezhsk, Izv, 1964^(a) Corrosion and electrochemical behavior of copper in acid media, Gos. Ped. Inst. 47, 18-33 (Russ), Vol. 64, 1966, Chem. Abstr. 6251 f.
- Smol'yaninov, I.S., and Voronezhsk, Izv, 1964^(b) Kinetics of copper, corrosion in sulfuric and hydrochloric acid solutions, Gos. Ped. Inst. 47, 41-5 (Russ), Vol.64, 1966, Chem. Abstr. 6252a.
- Smol'yaninov, I.S., and Voronezhsk, Izv, 1964^(c) Corrosion and electrochemical behavior of copper in nitric acid solutions, Gas Ped. Inst. 47, 34-40 (Russ), Ref. Zh. Khim, Vol. 64, 1965, Chem. Abstr. 6251g.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Stevens, R.K., and Hodgeson, J.A., 1973, Applications of chemiluminescent reactions to the measurement of air pollutants, *Analytical Chemistry*, 45, 4.
- Sunderasan, B.B., Harding, C.I., and Hendrickson, E.R., 1967, Absorption of nitrogen oxides from waste gas, *Env. Sci. and Tech.*, 5, 151.
- Takeuchi, H., Ando, M., and Kizawa, N., 1977, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 10, 303.
- Takeuchi, H., and Yamanaka, Y., 1978, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 17-389.
- Teramoto, M., Ikeda, M., and Teranishi, H., 1976(a) *Kagaku, Kogaku, Ronbunshu*, 2, 86, *Int. Chem. Eng.* (1977), 17, 265.
- Teramoto, M., Ikeda, M., and Teranishi, H., 1976(b), *Kagaku, Kogaku Rombunshu*, 2, 637.
- Terem, H.N., 1973, *Anorganik sınai kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları*, 3. baskı, Şirketi Mürettibiye Basım-evi, İstanbul, 551 s.
- Trexler, E.C., 1982, Remarks recorded at the electron beam work shop on the combined removal of SO_2 , NO_x and particulate matter from stack gas by electron beam treatment, *Electron Beam Workshop, U.S.A. February*, 7p.
- Treybal, R.E., 1981, *Mass-transfer operations Third Edition*, Mc Graw Hill, Tokyo, 784 p.
- Tuenter, G., Van Leeuwen, W.F., and Snepvangers, J.M., 1986, Kinetics and mechanism of the NO_x reduction with NH_3 on V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 catalyst, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25, 633-636.
- Turner, O.W., Andrews, R.L., and Siegmund, C.W., 1971, Influence of combustion modification and fuel nitrogen content on nitrogen oxide emissions from fuel-oil combustion, *Winter American Inst. of Chem. Eng.*

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Meeting, San Fransisco.

Uslu, O., 1986, Çevre etki değerlendirmesi, Türkiye Çevre Sorunları Vakfı yayınları, Ankara, 168 s.

Ünak, P., ve Ünak, T., 1984, Radyoaktif işaretli bileşiklerde iç ışınlama ve ^{125}I ile işaretli iyodobenzen sentezi, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, Seri C, Kimya Mühendisliği, Cilt 1, sayı 1, 31-40 s.

Ünal, P., 1985, Azot monoksit giderici dolgulu bir absorpsiyon kolonunun tasarımı, Yüksek lisans tezi, Anadolu Univ. Fen Bil. Enst. Kimya Mühendisliği Ana bilim dalı, 91 s.

Üneri, S., 1969, Kolloit kimyası, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi yayınları, Ankara, 192 s.

Varol, A., 1986, Zararlı duman gazlarının çevreye yayılışı, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, Cilt 9, Sayı 4, 15-19, 44 s.

Verhoek, F.H., and Daniels, 1931, The dissociation constants of nitrogen tetroxide and of nitrogen trioxide, J.Am. Chem. Soc., 53, 1250-1263.

Vialle firma kataloğu, 1987, Vialle Autogas LPG/CNG Teknolojisi, Vialle B.V.P.O.Box 150, Netherlands, (Türkiye distribütörü: Mehmet Kavala Halefi, Necla Kavala, Rıhtım Cad., No.207, Nesli Han-Karaköy, İstanbul), 2 s.

Wark, K., and Warner, C.F., 1976, Air pollution its origin and control, Harper Row Pub, 519 p.

Wendel, M.M., and Pigford, R.L., 1958, Kinetics of nitrogen tetroxide absorption into water, AIChE Journal , 4, 3, 249-256.

Willard, H.H., Merritt, L.L., and Dean, J.A., 1967, Instrumental methods of analysis, Von Nostrand, Londra, fourth Edition, 784 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Williams, D.I., and Anglesea, D., 1983, Experiments on air pollution, Wayland, 64 p.
- Winer, A.M., Peters, J.W., Smith, J.P., and Pitts, J.N., 1974, Response of commercial chemiluminescent NO-NO₂ analyzers to other nitrogen containing compounds, Env. Sci and Tech., 8, 13, 1118-1121.
- World Health Organization (WHO), 1976, Selected methods of measuring air pollutants, Geneva, 67-78.
- World Health Organization (WHO), 1977, Environmental health criteria 4, oxides of nitrogen, Geneva, 79 p.
- Yılmaz, A.R., 1987, Türkiye'de hava kalitesinin korunması ile ilgili mevzuatlar ve uygulamada karşılaşılabilecek muhtemel problemler, Uluslararası Yanmadan Kaynaklanan Hava Kirliliği Kontrolü Sempozyumu, 23-25 Eylül, 1987, Ankara, Turkey.