

T.C
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

AZOT MONOKSİT GİDERİCİ
DOLGULU BİR ABSORPSİYON KOLONUNUN
TASARIMI

Çalışmayı Yöneten : Doç. Dr. Serap KARA

Hazırlayan: Pervin ÜNAL

Eskişehir, 1985

ÖNSÖZ

Hava kirlenmesine neden olan gazlar arasında önemli bir yer tutan azot oksit gazları ile ilgili bir tasarım çalışmasını içeren bu teorik çalışma, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde, Doç. Dr. Serap Kara'nın danışmanlığında yürütülmüştür.

1983 ve 1985 tarihleri arasında yürütülen bu çalışmada, değerli vakitlerini ayırıp, hiçbir zaman yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendiren değerli Danışman Hocam Doç. Dr. Serap KARA'ya en içten teşekkürlerimi iletirim.

Ayrıca yakın ilgilerini gördüğüm Bölüm Başkanımız Sayın Yard. Doç. Dr. Mustafa KARA'ya ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarıma en içten teşekkürlerimi iletirim.

Şekillerin çiziminde emeği geçen O.D.T.Ü. Mimarlık Bölümü öğrencisi, kardeşim Serpil ÜNAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca birlikte olup, yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm arkadaşlarıma en içten teşekkürler.

ÖZET

Katı, sıvı veya gaz yakıtların yanması sonucu açığa çıkan azot oksit(NO_x) gazlarından özellikle azot monoksit (NO) ve azot dioksit(NO_2) gazları, hava kirliliğine katkıları yönünden büyük önem taşır. Çevre sağlığı açısından, bu gazların atmosferde çok düşük derişimlerde bulunması istenir. Bu düşük derişimlere inebilmek için bu gazların işlem yerinde kontrolü veya sonradan giderilmesi gerekir.

Çalışmada, sabit kaynaklardan(kimyasal tesisler gibi) yayılan NO_x miktarının önemli bir kısmını oluşturan NO'in sıvı ortamda, fiziksel olarak absorplanmasını sağlayan dolgulu bir kolonun tasarımı yapılmıştır. Bu tasarımda, kolona girişteki NO derişimi, gaz akım hızı, sıcaklık, basınç, sıvı akım hızları ve dolgu maddesinin boyutu değişken olarak alınmış, incelenen bu parametrelere göre, endüstride veya laboratuvarında kullanılabilecek kolonlar için alan, çap ve yükseklik belirlenmiştir.

SUMMARY

Among the NO_x rejects, resulting from the combustion of either solid, liquid or gaseous fuels, particularly the nitric oxide (NO) and the nitrogen dioxide (NO_2) have special importance due to their negative effects on the air pollution. From the viewpoint of environmental health, these gases are desired to exist as very/low-level impurities in the atmosphere. To achieve these low levels, the gases should either be controlled within the combustion chamber or be eliminated at a later stage.

In this study, a packed-column providing the physical absorption of NO , a gas which contributes greatly to the total NO_x levels emitted from stationary sources (such as chemical plants), in a liquid medium, is designed. In the design, the concentration of NO in the gas phase, gas- and liquid-flow rates, temperature, pressure and the size of the packing material were selected as independent variables and the corresponding area, diameter and height of the columns were determined for the purposes of industrial and/or laboratory use.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	i
ÖZET	ii
SUMMARY	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	vii
SEMBOLLER	ix
1.0 GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.0 GENEL VE TEORİK BİLGİ	8
2.1 NO _x Gazlarının Özellikleri ve İnsan Sağlığına Etkisi	8
2.1.1 Azot Monoksit Gazının Özellikleri	8
2.1.2 Azot Dioksit Gazının Özellikleri	9
2.1.3 NO _x Gazlarının İnsan Sağlığına Etkisi	12
2.2 NO _x Gazlarının Kaynakları	12
2.3 NO _x Gazlarının Oluşumu	16
2.3.1 NO _x Oluşum Termodinamiği ve Kinetiği	17
2.4 NO _x Oluşumunun Kontrolü	22
2.5 NO _x Gazlarının Giderilme Yöntemleri	24
3.0 GAZ ABSORPSİYONU	26
3.1 Genel Tanım	26
3.1.1 İdeal Çözeltiler	26
3.1.2 İdeal Olmayan Sıvı Çözeltileri	28
3.1.3 Absorpsiyon Sistemlerinde Termonidamik Denge İlişkileri	28

	Sayfa
3.1.4 Gaz Çözünürlüğü	29
3.1.5 Çözücü Seçimi	31
3.2 Absorpsiyon İşleminde Temel Kütle Aktarım Prensipleri	32
3.3 NO _x Gazlarının Absorpsiyonu ile İlgili Literatür Araştırması	38
4.0 ABSORPLAYICI TASARIMI	42
4.1 Absorpsiyon Kolonlarında Temel Tasarım Bağlıntıları	44
4.1.1 Kütle Denklikleri	44
4.1.2 Kolon Alanı	47
4.1.3 Kolon Yüksekliği	48
4.1.4 Gaz Çözünürlüğünün Düşük Olduğu Seyreltik Çözeltiler İçin Kolon Yüksekliğinin Hesaplanması	51
4.2 Azot Monoksit Absorplayıcı Kolonun Tasarımı	53
5.0 BULGULAR	58
6.0 SONUÇ VE ÖNERİLER	63
EK 1. TRANSFER BİRİMLERİNİN TOPLAM YÜKSEKLİĞİNİ GÖSTEREN BAĞINTININ TÜRETİLMESİ	66
EK 2. GAZ VE SIVI FAZLARIN VİSKOZİTESİ	69
EK 3. GAZ VE SIVI FAZLARIN YAYINIRLIK KATSAYILARI	72
EK 4. TASARIMLA İLGİLİ ÖRNEK HESAPLAMA	75
KAYNAKLAR	85

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	SAYFA
Şekil 1. Gaz-sıvı sistemlerinde derişim değişimleri	34
Şekil 2. Gaz-sıvı sistemlerinde denge derişimleri arasındaki ilişki	36
Şekil 3. Dolgulu bir absorpsiyon kolonunda gaz ve sıvı akımları	44
Şekil 4. Absorpsiyon için denge ve operasyon doğruları	46
Şekil 5. Dolgulu kolonlarda taşma hızı	48
Şekil 6. Sıcaklık ve basınca bağlı olarak viskozitenin belirlenmesinde kullanılan grafik	71
Şekil 7. Yayınırlık için çarpışma fonksiyonunu veren grafik	73
Şekil 8. Tasarıma ait denge ve işletme doğruları	76

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

SAYFA

Çizelge 1.	Önemli hava kirleticilerin kaynakları	2
Çizelge 2.	Deniz seviyesinde temiz ve kuru havanın bileşimi	3
Çizelge 3.	Amerika Birleşik Devletleri'nde çeşitli yıllara ait kirletici emisyonları	4
Çizelge 4.	Yaklaşık 68,5 kg ağırlığında bir insanın oksijen ihtiyacını karşılamak için gereken hava miktarı	4
Çizelge 5.	Egzos gazının bileşimi	13
Çizelge 6.	Benzin ve dizel motorlarında egzosdan havaya atılan kirletici bileşimlerine ait emisyon faktörleri	13
Çizelge 7.	Amerika Birleşik Devletleri'nde 1970 yılına ait NO _x emisyonu	15
Çizelge 8.	Yakıta bağlı NO _x emisyonları	16
Çizelge 9.	Azot monoksidin elementlerinden oluşumuna ait denge sabitlerinin sıcaklıkla değişimi	19
Çizelge 10.	Azot dioksidin azot monoksit oksidasyonu ile oluşumuna ait denge sabitlerinin sıcaklıkla değişimi	19
Çizelge 11.	Bileşiminde %3,3 O ₂ ve %76 N ₂ bulunan bir baca gazı karışımında NO ve NO ₂ bileşenlerinin denge derişimlerinin sıcaklıkla değişimi	21

Çizelge 12. Mol oranları cinsinden hesaplanan denge derişimleri	54
Çizelge 13. Seramik Raschig halkalarla ilgili sabitlerin değerleri	56
Çizelge 14. Çalışılan parametrelerin kolon çapı ve yüksekliğine etkileri	59
Çizelge 15. Sıcaklık ve basıncın D_G , D_L , μ_G , μ_L ve ρ_L üzerine etkisinin ihmal edildiği durumlarda absorplayıcı boyutları	61
Çizelge 16. Minimum sıvı hızının 1,5 ve 1,7 katları ile çalışılması durumunda absorplayıcı boyutları	61
Çizelge 17. Bileşenlerin T_{ci} , P_{ci} ve μ_{ci} değerleri	70
Çizelge 18. Karışım viskozitelerine sıcaklık ve basıncın etkisi	70
Çizelge 19. Gazların viskozite verilerinden belirlenen kuvvet sabitleri	73
Çizelge 20. Sıcaklık ve basıncın gaz ve sıvı yayınlılık katsayılarına etkisi	74
Çizelge 21. Örnek hesaplama ile ilgili sonuçlar	84

SEMBOLLER

a	Birim kolon hacmi başına arayüzey alanı (m^2/m^3)
A	Kolon alanı; alt kesit için A_1 , üst kesit için A_2 (m^2)
C_A^*	Absorplanan maddenin gaz yığınınındaki derişimi ile dengedeki sıvı derişimi ($kmol/m^3$)
C_{Ai}	Gaz-sıvı arayüzeyindeki A maddesinin derişimi ($kmol/m^3$)
C_{AL}	Sıvı yığınınındaki A maddesinin derişimi ($kmol/m^3$)
d_p	Dolgu büyüklüğü (cm)
D	Kolon alanı; alt kesit için D_1 , üst kesit için D_2 (m)
D_G	Gaz karışımının yayınlılık katsayısı (m^2/st)
D_L	Sıvı fazın yayınlılık katsayısı (m^2/st)
F	Dolgu maddesine ait sabit (m^2/m^3)
g_c	Newton dönüşüm faktörü ($kg_m \cdot m / kg_f \cdot sn^2$)
G	Gazın kütlese hızı; alt kesit için G_1 , üst kesit için G_2 (kg/st)
G_m	Molar gaz akım hızı; alt kesit için $G_{m,1}$, üst kesit için $G_{m,2}$ ($kmol/st$)
G_s	Inert bileşenin molar akım hızı ($kmol/st$)
G'	Birim alan başına gaz hızı; alt kesit için G'_1 , üst kesit için G'_2 (kg/m^2st)
G'_{ort}	Birim alan başına ortalama gaz hızı (kg/m^2st)
$G'_{taşma}$	Gazın taşma hızı (kg/m^2st)
H	Absorplanan bileşen için Henry sabiti (mmHg/mol kesri)
H_{tG}	Bir gaz transfer ünitesinin yüksekliği (m)

H_{tL}	Bir sıvı transfer ünitesinin yüksekliği(m)
H_{tOG}	Bir gaz transfer ünitesinin toplam yüksekliği(m)
H_{tOL}	Bir sıvı transfer ünitesinin toplam yüksekliği(m)
k	Boltzman sabiti(erg/ $^{\circ}$ K)
K_G	Gaz tarafı kütle aktarım katsayısı(kmol/m ² sn atm)
k_L	Sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı(kmol/m ² sn(kmol/m ³))
k_x	Sıvı tarafı kütle aktarım katsayısı(kmol/m ² sn mol kesri)
k_y	Gaz tarafı kütle aktarım katsayısı(kmol/m ² sn mol kesri)
K_G	Gaz tarafı toplam kütle aktarım katsayısı(kmol/m ² sn atm)
K_L	Sıvı tarafı toplam kütle aktarım katsayısı (kmol/m ² sn(kmol/m ³))
K_p	Kısmî basınçlar cinsinden denge sabiti
K_x	Sıvı tarafı toplam kütle aktarım katsayısı (kmol/m ² sn mol kesri)
K_y	Gaz tarafı toplam kütle aktarım katsayısı (kmol/m ² sn mol kesri)
L	Sıvı akımının kütle hızı; alt kesit için L_1 , üst kesit için L_2 (kg/st)
L_m	Molar sıvı hızı; alt kesit için $L_{m,1}$, üst kesit için $L_{m,2}$ (kmol/st)
L_s	Suyun hızı(kmol/st)
$(L_s)_{min}$	Minimum sıvı hızı(kmol/st)
$(L_s)_{1,3}$	Minimum sıvı hızının 1,3 katı(kmol/st)
L'	Birim alan başına sıvı hızı; alt kesit için L'_1 , üst kesit için L'_2 (kg/m ² st)
L'_{ort}	Birim alan başına ortalama sıvı hızı(kg/m ² st)
m	Denge eğrisinin eğimi
M	Ortalama molekül ağırlığı(kg/kmol)

M_i	i maddesinin molekül ağırlığı (kg/kmol)
N_A	Absorplanan maddenin (A) kütle aktarım hızı ($\text{kmol/m}^2\text{sn}$)
N_{tOG}	Gaz fazının transfer ünitelerinin sayısı
N_{tOL}	Sıvı fazının transfer ünitelerinin sayısı
ρ	Çözünen bileşenin kısmî basıncı (atm)
ρ°	Çözünen bileşenin buhar basıncı (atm)
P_A^*	Absorplanan maddenin sıvı yığınınındaki ile denge olan gaz yığınınındaki kısmî basıncı (atm)
P_{AG}	Absorplanan maddenin gaz yığınınındaki kısmî basıncı (atm)
P_{Ai}	Absorplanan maddenin gaz-sıvı arayüzeyindeki kısmî basıncı (atm)
P_c	Kritik basınç (atm)
P_{ci}	i maddesinin kritik basıncı (atm)
P_r	İndirgenmiş basınç
P_t	Toplam basınç (atm)
P_{N_2}	Azotun kısmî basıncı (atm)
P_{O_2}	Oksijenin kısmî basıncı (atm)
P_{NO}	Azot monoksidin kısmî basıncı (atm)
P_{NO_2}	Azot dioksidin kısmî basıncı (atm)
r_{12}	Moleküler çarpışmada moleküllerin ayrılma mesafesi (Å°)
R	Genel gaz (lt atm/möl $^{\circ}\text{K}$)
T	Sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$)
T_c	Kritik sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$)
T_{ci}	i maddesinin kritik sıcaklığı ($^{\circ}\text{K}$)
T_r	İndirgenmiş sıcaklık

V_1	Absorplanan maddenin normal kaynama noktasındaki molal hacmi (cm^3/gmol)
ΔS	Toplam temas yüzey alanı (m^2)
ΔV	Hacim elemanı (m^3)
X	Absorplanan maddenin sıvı yığınındaki mol kesri; kolonun alt kesiti için X_1 , üst kesiti için X_2 ve $X = X_{AL}$
X_A^*	Absorplanan maddenin gaz yığınındaki derişimi ile dengedeki sıvı mol kesri
X_{Af}	Absorplanan maddenin gaz-sıvı arayüzeyindeki mol kesri (Sıvı tarafı)
X_{\max}	Absorplanan maddenin sonsuz sayıda kademe durumunda derişimi (kmol absorplanan/kmol sıvı)
x	Absorplanan maddenin sıvı yığınındaki derişimi; alt kesit için x_1 , üst kesit için x_2 (kmol absorplanan/kmol su)
y	Absorplanan maddenin gaz yığınındaki mol kesri; kolonun alt kesiti için y_1 , üst kesiti için y_2 ve $y = Y_{AG}$
Y_A^*	Absorplanan maddenin sıvı yığınındaki derişimi ile dengede olan gaz yığınındaki mol kesri
Y_{Af}	Absorplanan maddenin gaz-sıvı arayüzeyindeki mol kesri (Gaz tarafı)
Y	Absorplanan maddenin gaz yığınındaki derişimi; alt kesit için Y_1 , üst kesit için Y_2 (kmol absorplanan/kmol hava)
Z	Kolon yüksekliği (m)

Yunan Sembolleri

ϵ_{12}	Moleküler etkileşim enerjisi(erg)
ρ_G	Gaz karışımının yoğunluğu; alt kesit için $\rho_{G,1}$, üst kesit için $\rho_{G,2}$ (kg/m ³)
ρ_L	Sıvı fazın yoğunluğu(kg/m ³)
μ	Viskozite(cp)
μ_c	Kritik viskozite(cp)
μ_{ci}	i maddesinin kritik viskozitesi(cp)
μ_G	Gaz karışımının viskozitesi(cp)
μ_L	Sıvı fazın viskozitesi(cp)
μ_r	İndirgenmiş viskozite
α	Dolgu maddesine ait sabit(Denklem 4.1.4.6)
β	Dolgu maddesine ait sabit(Denklem 4.1.4.6)
γ	Dolgu maddesine ait sabit(Denklem 4.1.4.6)
ϕ	Dolgu maddesine ait sabit(Denklem 4.1.4.7)
λ	Dolgu maddesine ait sabit(Denklem 4.1.4.7)
ϑ	Sıvı için birleşme faktörü

1.0. GİRİŞ VE AMAÇ

Katı, sıvı ve gaz atıkların derişimlerinin, herhangi bir yörede canlı ve cansız varlıkları etkileyecek düzeye ulaşması "Çevre kirlenmesi" olarak bilinir. Ayrıca radyo-aktif atıklar ve gürültü de çevre kirliliğini etkileyici olarak anılan faktörler arasındadır [1-9]*.

Çevre kirleticileri, doğal (natural) ve yapay (man-made) olmak üzere başlıca iki şekilde ortama yayılır.

Meteorolojik etkenler (yaklaşık 10 milyon ton kirmızı tozun 1903 Şubatında rüzgarla Kuzey Afrika çölllerinden İngiltere üzerine taşınması [4]), bölgenin topoğrafyası (İsveç'e yağın sülfüroz asit [6]; son yıllarda Ankara, Erzurum, Kayseri ve Eskişehir illerimizdeki hava kirliliğinin artması [4,6]), maddelerin doğal bozunması, volkan faaliyetleri, hava azotu ile oksijenin birleşmesine neden olan şimşekler, yıldırımınla oluşan orman yangınları ve yeşil alan azlığı [4] 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

(*)

Köşeli parantez içinde verilen sayılar, ilgili kaynakları göstermektedir. İki kaynak arasındaki çizgi, bu sayılarla belirlenen ve bu sayılar arasında bulunan tüm kaynakların içerildiğini göstermektedir. İki kaynak arasına konan virgül ise yalnız bu iki kaynağa referans verildiğini belirtmektedir.

olmayan yer seçimi, trafik yoğunluğunun artması, endüstri ve yerleşim bölgelerinde ve hareketli kaynaklarda uygulanan yakma tekniği ve kullanılan yakıtın kalitesi, bu kirliliği etkileyen temel faktörlerdir (Çizelge 1).

ÇİZELGE 1. Önemli Hava Kirleticilerin Kaynakları*
(10⁶ ton/yıl) [2].

Kirletici	Taşıt Araçları	Endüstri	Elektirik	Isıtma	Atık Kullanımı	Çeşitli**	Toplam
CO	66	2	1	2	1	16,9	88,9
SO _x	1	9	12	3	1	0,6	26,6
NO _x	6	2	3	1	1	1,7	14,7
C _x H _x	12	4	1	1	1	8,2	27,0
Partikül	1	6	3	1	1	9,6	21,6
Toplam	86	23	20	8	5	37,0	179,0
%	48,0	12,8	11,3	4,8	2,8	20,3	100

(*) 1966 yılına ait veriler.

(**) "Çeşitli" terimi, orman ve yapısal yangınları, kömür atıkları (coal refuse) ve zirai yakmaları (agricultural burning) içermektedir.

Endüstriyel işletmeler arasında özellikle maden, metalurji, kimyasal madde, petrol ve petrokimya, yapay gübre, selüloz ve kağıt işletmeleri ile enerji santralleri ve nükleer madde kullanan işletmeler, çevre sağlığını bozan yapay kaynaklar arasında sayılabilir [1,6,9].

Çevre sağlığını etkileyen üç kirlilikten en önemlisi ve en tehlikeli olanı "hava" kirlenmesidir. Havanın doğal olarak içerdiği madde miktarlarının (Çizelge 2) çeşitli

nedenlerle artması, canlı ve cansız varlıklar üzerinde önemli etkiler yaratır. Hava kirliliğine yol açan maddeler arasında, kükürt ve azot içeren gazlar, karbon oksitleri, hidrokarbonlar, aldehit ve ketonlar, organik ve inorganik asit buharları [1-3] ve halojenli bileşikler [5] sayılabilir (Çizelge 3).

ÇİZELGE 2. Deniz Seviyesinde Kuru ve Doğal Havanın Bileşimi [1,3].

Bileşimdeki Gazlar	Hacimce Bileşim (ppm)	Toplam Kütle (10 ⁶ ton)*
Azot (N ₂)	780 900	3 850 000 000
Oksijen (O ₂)	209 400	1 180 000 000
Argon (Ar)	9 300	65 000 000
Neon (Ne)	18	64 000
Kripton (Kr)	0,5	7 500
Ksenon (Xe)	0,08	-
Helyum (He)	5,2	3 700
Hidrojen (H ₂)	0,5	180
Diazotoksit (N ₂ O)	0,25	1 900
Karbondioksit (CO ₂)	318	2 500 000
Metan (CH ₄)	1,3	3 700
Azotdioksit (NO ₂)	0,001	8
Ozon (O ₃)	0,02	200
Kükürtdioksit (SO ₂)	0,0002	2
Amonyak (NH ₃)	0,01	30
Karbonmonoksit (CO)	0,1	506

(*)Yeryüzü ile 80 km yükseklik arasında kalan atmosfer tabakasının toplam kütlesi yaklaşık $5,1 \times 10^{18}$ kg alınıp, hacimce bileşim değerleri ve gazların 25°C ve 1 atmosfer basınç koşullarındaki yoğunluğu yardımı ile bu kolondaki değerler belirlenmiştir [1].

ÇİZELGE 3. Amerika Birleşik Devletleri'nde Çeşitli Yıllara Ait Kirletici Emisyonları [3] .

Yıl	Emisyon(10 ⁶ Ton/Yıl)				
	NO _x	SO _x	CO	Partikül	Hidrokarbon
1940	7	22	85	27	19
1950	10	24	103	26	26
1960	14	23	128	25	32
1968	21	31	150	26	35
1970	23	34	147	25	35

Havayı kirleten bu gazların yaşanabilir minimum de-rişimlere düşürülmesi, canlı yaşamının sürekliliği açısından önem taşır. Örneğin, bir insanın günde, ortalama iki kilogram yiyecek ihtiyacına karşın, Çizelge 4'ten de görüldüğü gibi, bunun 15-20 katı temiz havaya gereksinimi vardır [3] .

ÇİZELGE 4. Yaklaşık 68,5 Kg Ağırlığında bir İnsanın Oksijen İhtiyacını Karşılama İçin Gereken Hava Miktarı [3] .

	lt/dk	lt/gün	kg/gün
Dinlenme Durumunda	7,4	10 600	12
Hafif İş	28,0	40 400	45
Ağır İş	43,0	62 000	69

Solunum sistemi ile 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 benzo(a)piren ve benzeri maddelerin, insanlarda akciğer kanseri yaptığı tespit edilmiştir[1,2].

Kömür, benzin ve doğal gaz gibi katı, sıvı ve gaz yakıtların yanması, ham petrolün rafinasyonu, nitrik asit üretimi ve kullanımı ve metalürjik süreçler (prosesler) sonucu açığa çıkan gazlar arasında, özellikle azot oksitler (NO_x), çevre sağlığı açısından büyük önem taşır [10].

İnsanların neden olduğu azot oksitlerin % 90'ı yakıtların sabit veya hareketli kaynaklarda yanması sonucu açığa çıkar. Bu emisyon miktarı, doğal olaylar sonucu oluşan kirlenmeden daha düşük seviyelerde bulunduğu halde derişimin, özellikle şehirleşilen bölgelerde yüksek olması büyük tehlike yaratır. Ayrıca taşıt araçlarının neden olduğu NO_x emisyonu, $NO-O_3-NO_2$ fotolitik çevrimi sonucu, "fotokimyasal duman" meydana getirir[2].

Yanma süreçlerinin yüksek sıcaklık ve basınç ortamında, öncelikle azot monoksit (NO) oluşur. Bu koşullarda, adı geçen gaz çevre sağlığı açısından tehlikeli olmadığı halde, azot monoksit içeren gaz karışımı, bacadan atmosferik

koşullardaki gaz ortamına çıkınca, önemli bir kirletici olan azot dioksit (NO_2) gazına dönüşür. Karbon monoksit (CO) gibi düşük oksitlerin uzaklaştırılması amacı ile yanma kamarasının koşullarında kullanılan fazla hava, NO'in daha tehlikeli bir gaz olan NO_2 'e dönüşmesini sağlar [7]. Ayrıca, NO'nin sudaki düşük çözünürlüğü de gözönüne alınırsa [8], bu gazın etkin şekilde uzaklaştırılması için uygulanabilecek yöntemlerin titizlikle seçilmesi gerektiği anlaşılır.

Çevre korunmasında genel ilke, kirliliğe neden olabilecek kaynaklarda önceden önlem almak veya sonradan arıtma yöntemlerini araştırmaktır. Ayrıca süreç ekonomisi açısından, uzaklaştırılan bu kirleticilerin tekrar kullanılabilen maddelere dönüştürülmesi düşünülebilir.

Hava kirliliğinin çevre sağlığına uygun limit derişimlere indirgenmesi*, havada bulunan tüm kirleticilerin birlikte düşünülmesi ile gerçekleştirilebilir. Ancak, bu çalışmada yalnız NO_x 'lerle ilgili mevcut genel bilgi ve özellikle NO'in giderilme teknikleri araştırılmış, literatürden bulunan kısıtlı verilerden yararlanarak, bu amaç için kullanılacak bir dolgulu absorpsiyon kolonunun tasarımı yapılmıştır. Havada NO yanında diğer kirleticilerin varlığı ise, zaten karmaşık bir problemi işleyen bu çalışmanın kapsamı dışında bırakılmıştır. Çalışmada, NO'in kolona giriş derişimi, gaz

(*) Bu minimum (veya limit) derişim seviyeleri, bazı ülkelerde birçok gaz için standartlar şeklinde belirlenmiş olup, yurdumuzda bu sınırlar herbir kirletici gaz için henüz belirlenmemiştir.

ve sıvı fazların akım hızları, sıcaklık, basınç ve dolgu maddesinin boyutu, kolonda öngörülen % 95 giderme verimini sağlayacak şekilde bağımsız parametreler olarak değiştirilmiş, bu parametrelerin kolon çapı ve yüksekliğine etkisi araştırılmıştır.

2.0. GENEL VE TEORİK BİLGİ

Azotun gaz halindeki kararlı oksitleri arasında diozot monoksit (N_2O), azot monoksit (NO), azot dioksit (NO_2), diazot trioksit (N_2O_3) ve diazot pentoksit (N_2O_5) sayılabilir [2]. Azot trioksit (NO_3) ise azotun kararsız bir oksididir [1,7]. 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 ve anestezik özellikli N_2O ise atmosferde 0,5 ppm değerinden düşük derişimlerde bulunur ve bu nedenle biyolojik etkisi önemsizdir[3].

2.1. NO_x Gazlarının Özellikleri ve İnsan Sağlığına Etkisi

2.1.1. Azot Monoksit (NO) Gazının Özellikleri

Renksiz bir gaz olan NO , atmosferde 0,5 ppm değerinin oldukça altında kalan derişimlerde bulunur. Oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında yanıcı ve zehirli değildir. Ancak bu gaz, NO_2 oluşumuna neden olan reaksiyonları başlatır ve fotokimyasal çevrimde de önemli bir maddedir [2,3]. Gaz halinde dimerleşme eğilimi göstermediği halde, sıvı veya katı durumda mavi renkli olup, dimerleşir. Oda sıcaklığında kararsız olup,



reaksiyonuna göre bozunur.

Nitrik asit üretiminde önemli bir ara ürün olan bu gaz, oksitleme aracı olarak fosfor gibi maddelerin yanmasında kullanılır. Ayrıca oksitleyici maddelerle reaksiyon verir ve potasyum permanganat ile nitrik aside; oksijen ile azot dioksit; flor, klor ve brom gibi halojenlerle de nitrozil halojenlere dönüşür. Bazı metal iyonları ile kompleks oluşturarak metal nitroziller oluşturur ve metal karbonillere katılabilir. Saf halde korozyon etkisi olmadığı halde, nem ve oksijen içeren ortamlarda nitrik ve nitroz asit oluşturduğu için korozyona neden olur [3,8(a)].

2.1.2. Azot Dioksit (NO₂) Gazının Özellikleri

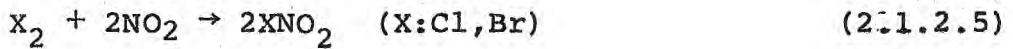
Atmosferik koşullarda NO'in hava oksijeni ile birleşerek oluşturduğu, yanıcı olmayan, zehirli azot dioksit gazı, görünür bölgedeki ışığı, özellikle kısa dalga boyu bölgesinde (3000-4000 Å) daha şiddetli olarak absorpladığı için kırmızımsı-kahverenkli bir görünümündedir. Bir ppm derişimde gözle görülebilen bu gaz, radikal yapısından dolayı paramağnetik bir özellik taşır. Ancak katı hale geçerken, bu paramağnetizma özelliğini kaybederek dimeri ile dengede bulunduğu hal ile açıklanabilen diamağnetik özellik kazanır [2,11]:



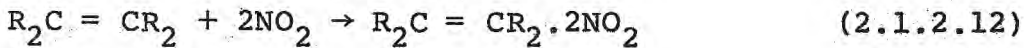
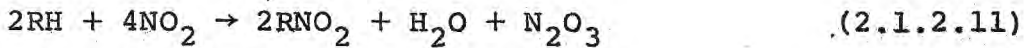
Sıvı fazda iken bu karışım, % 1'den daha az NO₂ içerdiği halde katı faz tümüyle N₂O₄'ten oluşur. Buharı ise 100°C sıcaklıkta, yaklaşık olarak % 90 NO₂ içerir. Sıcaklık 140°C değerinin üzerine çıkarıldığında NO₂'e dönüşme tamamlanır. Bu sıcaklığın altında gaz ve sıvı özellikleri, NO₂ ve N₂O₄

arasındaki dengeye bağlıdır [8(b)] .

Azot dioksit buharları, metalleri ve diğer bazı element ve bileşikleri oksitler. Ayrıca ozon, NO_3 ve hidrojen peroksit gibi kuvvetli oksitleyiciler azotun yüksek oksitlerini oluşturur [8] .



Azot dioksit buharları, alifatik hidrokarbonları nitro-rolar ve doymamış bileşiklerle kompleks oluşturur [8(b)] .



Özellikle 600°C 'in üzerindeki yüksek sıcaklıklarda ısıl bozunmaya uğrar :

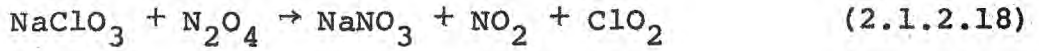
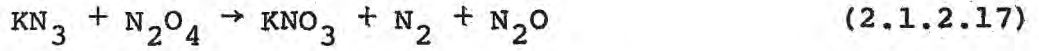
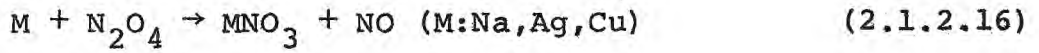


Su ile reaksiyon vererek, nitrik ve nitröz asit oluşturur. Oluşan nitröz asit ^{ise}, yüksek sıcaklıklarda bozunarak

nitrik asit ve azot monoksit d6nüşür :



Yine oksitleyici özellik gösteren sıvı haldeki N_2O_4 , farklı kimyasal karakter taşıyan ürünleri içeren reaksiyonları oluşturur [8(b)].



Ticari amaca uygun N_2O_4 , sodyum klorür ve nitrik asitin sodyum nitrat verdiği reaksiyondan elde edildiği gibi nitrozil klorür, oksijen ile reaksiyona girerek N_2O_4 oluşturur. Amonyakın platin katalizör üzerinde 600°C sıcaklıkta hava ile reaksiyonundan ve sodyum nitritten elde edilen NO, ortamda bulunan oksijen ile reaksiyona girerek N_2O_4 oluşturur [8].

Azotun bu bileşiminden roket yakıtı olarak yararlanılabildiği gibi hamurun beyazlatılmasında, sıvı patlayıcıların üretiminde (organik bileşiklerin nitrolanmasında), kağıdın rutubete dayanıklılığını arttırmak, damıtma sırasında akrilatların polimerizasyonunu önlemek için, ayrıca bazı oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak da diazot tetrakstitten faydalanılabilmektedir [8(b),12].

2.1.3. NO_x Gazlarının İnsan Sağlığına Etkisi

Gazların insan sağlığına etkisi sudaki çözünürlükleri ile yakından ilgilidir. Azot oksit gazlarının çözünürlüğünün, kükürt oksitlere (SO_x) göre daha az olması nedeni ile NO_x gazları, akciğerlerdeki hava boşluklarında birikerek bu organı çalışamaz duruma getirirler. Bu nedenle NO_x, insan sağlığı için kükürt oksitlerden daha tehlikelidir ve giderilmesi çok daha önemlidir [1-4, 6-8]. Azot oksitlerin 25 ppm gibi düşük derişimlerini sekiz saat süre ile teneffüs eden kişilerin akciğerlerinde hastalık izlerine rastlanmıştır. Derişimlerin 100-150 ppm olduğu aralıkta ise 30-60 dakikalık bir süre içinde akciğer ödemi görülmüştür. Yine 200-700 ppm NO_x içeren bir ortamda, 5-8 saat boyunca kalındığında şiddetli akciğer hastalıklarına rastlanmıştır [8].

Ayrıca 118-156 µg/m³ (0,063-0,083 ppm) derişim aralığındaki azot dioksit ortamında altı ay süre ile kalınmasının insan sağlığı için öldürücü etkilere neden olduğu bilinmektedir. Azot dioksit ve kükürt dioksit karışımının ise bitkiler üzerinde, bu iki gazdan her birinin daha yüksek dozlarında, bireysel olarak yapacağı etkilerden daha zararlı olduğu da tespit edilmiştir [3].

2.2. NO_x Gazlarının Kaynakları

Azot oksit gazlarının oluşumuna yol açan kaynakların doğal ve yapay olmak üzere iki grupta toplanabileceği daha

Önceden belirtilmişti. Bu kaynaklardan "yapay" olarak adlandırılanlar, hareketli (motorlu taşıt araçları) ve sabit (endüstriyel tesisler ve kuvvet santralleri) kaynaklar olmak üzere yine iki grupta incelenebilir [3].

Benzin veya dizel motorlarında yanma sonucu, hareketli kaynaklardan açığa çıkan NO_x miktarı, Çizelge 5 ve 6'dan da görüleceği gibi, taşıtın hızına ve yakıtın kalitesine bağlı olarak önemli derecede değişir.

ÇİZELGE 5. Egzos Gazının Bileşimi [3] .

Arabanın Durumu	Yanmamış Hidrokarbonlar(ppm)	NO_x (ppm)	Hacimce %			
			CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O
Rölantı	750	30	5,2	9,5	1,7	13,0
Hareket halinde	300	1500	0,8	12,5	0,2	13,1
Hızlanma	400	3000	5,2	10,2	1,2	13,2
Yavaşlama	4000	60	4,2	9,5	1,7	13,0

ÇİZELGE 6. Benzin ve Dizel Motorlarında Egzosdan Havaya Atılan Kirletici Bileşimlerine Ait Emisyon Faktörleri [4] .

Bileşen	Benzin (kg/ton)	Dizel (kg/ton)
Aldehit	0,65	1,47
Hidrokarbonlar	32,61	20,02
Azot oksitler	18,42	123,71
Kükürt oksitler	1,47	5,88
Partiküller	1,96	16,19
Karbon monoksit	375,01	8,85

Nitrik asit üreten ve kullanan işletmeler, petrol rafinerileri, petrokimya kompleksleri, demir ve çelik üreten işletmeler ile, çeşitli yakıtların kullanıldığı sanayi tesisleri sabit NO_x kaynakları arasında sayılabilir [9,13,14]. Çizelge 7'den de görüleceği gibi NO_x miktarının % 43,8'ini kömür, fuel oil ve doğal gaz yakan buhar kazanları, kuvvet santralleri, evsel ve ticari amaçlı ısıtma sistemleri oluştururken, %51,3'nü hareketli kaynaklar oluşturmaktadır [2,6,7].

Ayrıca doğal gaz naklinde kullanılan kompresör ve makinelerin da NO_x emisyonunu artırdığı bilinmektedir [3].

Yukarıda adı geçen kaynaklardan yayılan NO_x miktarı bölgesel olup, zamana bağlı olarak değişir. Yılın belirli mevsimlerinde, özellikle kış aylarında yakıt gereksiniminin artması ve günün belirli saatlerinde trafiğin yoğunlaşması nedeni ile NO_x derişim seviyesinde, özellikle NO derişiminde, yükselme gözlenir [1,3,6]. Ayrıca bölgenin nüfus, endüstrileşme ve şehirleşme durumu da, o bölgenin topoğrafik yapısı ve meteorolojik (rüzgar, basınç ve hava kütlelerinin kararlılığı gibi) koşullarına bağlı olarak emisyon seviyelerini etkiler.

Yakıtların yanması sonucunda çıkan NO_x miktarı, yakıtın ısı değeriyle ilgili olarak ve bu yakıtların yanması sırasında erişilebilecek maksimum alev sıcaklıklarına ve yakıtta bulunan kimyasal bağlı azot miktarına paralel olarak kömür > fuel oil > doğal gaz sırasında azalır [3]. Çizelge 8'de yakıtın cinsine bağlı olarak aynı ısı değeri veren

ÇİZELGE 7. Amerika Birleşik Devletleri'nde, 1970 Yılına Ait
NO_x Emisyonu [3,7(a)].

Kaynak	Emisyon (10 ⁶ ton/yıl)	Hacimce %
1) Hareketli Kaynaklar	10,6	51,3
a) Motorlu taşıtlar	8,3	39,9
Benzinli	7,1	34,2
Dizel	1,2	5,7
b) Hava Taşıtları	0,4	1,8
c) Demiryolu Taşıtları	0,1	0,4
d) Deniz Taşıtları (Vessels)	0,2	0,9
e) Ara Yollar (Non- highways)	1,7	8,3
2. Sabit Kaynaklar	9,1	43,8
a) Kömür	3,5	17,1
b) Fuel Oil	1,2	5,7
c) Doğal Gaz	4,3	20,6
d) Orman Ürünleri	0,1	0,4
3. Endüstriyel Süreçler	0,2	0,9
4) Katı Atıklar	0,4	1,8
5) Çeşitli	0,5	2,2
a) Orman Yangınları	0,2	0,9
b) Zirai (Agricultural)	0,3	1,3
T O P L A M	20,8	100

yakıt miktarının oluşturduğu NO_x emisyonları karşılaştırılmıştır.

ÇİZELGE 8. Yakıta Bağlı NO_x Emisyonları [3].

Yakıt	Emisyon (kg NO_x /Cal)
Kömür	$1,50 \times 10^{-9}$
Fuel Oil	$1,25 \times 10^{-9}$
Tabii Gaz	$0,70 \times 10^{-9}$

2.3. NO_x Gazlarının Oluşumu

Yanma reaksiyonlarında NO_x oluşumuna yol açan iki önemli azot kaynağı, yakma işlemlerinde kullanılan havanın azotu ile yakıtlardaki bileşik azottur. Bu iki azot kaynağından NO_x oluşumunda asıl önemi taşıyan, yakıtların içerdiği bileşik azottur. Yakıtların temizlenmesi sırasında, bu kimyasal bağlı azotun uzaklaştırılması, bağlı kükürdün uzaklaştırılmasından çok daha güçtür [2].

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 reaksiyon verir. Elementel azotun bulunmadığı $860-1150^\circ\text{K}$ sıcaklık aralığındaki ortamlarda yapılan deneysel çalışmalar sonucu, karbon monoksidin oksitleyici olarak kullanıldığı yanma ortamına, azot içeren bir organik bileşik ilavesinin NO_x oluşturduğu gözlenmiştir [15].

Yanma süreçlerinde ikinci azot kaynağı, yakma işlemlerinde kullanılan havanın azotudur. Bileşiminde azot içermeyen yakıtların (metan gibi) hava ile yakıldığı deneysel araştırmalarda NO_x gazlarının oluştuğunun gözlenmesi, hava azotunun da NO_x oluşumunda önemli bir etken olduğunu belirtmektedir [2].

Azot içermeyen hidrokarbonların hava ile ve bileşik azot içeren maddelerin hava azotu içermeyen yakıtlarla (CO gibi) yanması sonucu NO_x gazlarının oluşması, ancak deneysel gözlemlere dayanmaktadır. Her iki süreçte de oldukça karmaşık bir yapıya sahip olabileceği varsayılan, gerçek kinetik mekanizma henüz bilinmemektedir. Deneysel sonuçların yalnız termodinamik prensiplerle izah edilemeyeşi de bu gerçeği kanıtlamaktadır.

2.3.1. NO_x Oluşum Termodinamiği ve Kinetiği

Azot oksit gazlarının oluşumunu etkileyen başlıca faktörler termodinamik (sıcaklık) ve kinetik(zaman) etkenlerdir.

Azot monoksit, yüksek sıcaklık ve basınçta yanma süreçleri sonucunda Zeldovitch (serbest radikal zincir) mekanizmasına göre, moleküler hava azotu ve oksijeninden



şeklinde iki basamakta oluşur. Toplam reaksiyon ise



yine bir denge reaksiyonudur ve kısmî basınçlara göre denge sabiti

$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{O}_2})} \quad (2.3.1.4)$$

bağıntısı ile verilir. 1000°K değerinin altındaki sıcaklıklarda denge sabiti 10^{-4} değerinden düşük olduğu için, bu sıcaklıklarda NO oluşumu ihmal edilebilir. Ancak, 1500°K değerinin üzerindeki sıcaklıklarda oluşan gerçek yanma süreçlerinde NO oluşumu önemlidir. Bu koşullarda, sabit ve hareketli kaynaklarda oluşan azot oksitler % 90 NO içerir [2]. Denklem 2.3.1.3 ile gösterilen reaksiyonun farklı sıcaklıklardaki denge sabiti değerleri, Çizelge 9'dan da görüldüğü gibi, sıcaklık artışı ile artmaktadır.

Azot dioksit oluşumu ise normal atmosfer koşullarında



reaksiyonuna göre azot monoksidin azot diokside oksitlenmesi ile gerçekleşir. Bu reaksiyon için denge,

$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})}{(P_{\text{NO}})(P_{\text{O}_2})^{1/2}} \quad (2.3.1.6)$$

bağıntısı ile verilir. Çizelge 10'da, bu sistem için K_p değerlerinin sıcaklık artışı ile azaldığı görülmektedir.

ÇİZELGE 9. Azot Monoksidin Elementlerinden Oluşumuna Ait Denge Sabitlerinin Sıcaklıkla Değişimi [2] .

T(°K)	K _p
300	10 ⁻¹⁵
1000	8,7x10 ⁻⁵
1200	5,3x10 ⁻⁴
1500	3,3x10 ⁻³
2000	2,0x10 ⁻²
2500	5,9x10 ⁻²

ÇİZELGE 10. Azot Dioksidin, Azot Monoksit Oksidasyonu ile Oluşumuna Ait Denge Sabitlerinin Sıcaklıkla Değişimi [2] .

T(°K)	K _p
300	10 ⁶
500	1,2x10 ²
1000	1,1x10 ⁻¹
1500	1,1x10 ⁻²
2000	3,5x10 ⁻³

Bir termodinamik parametre olan K_p, yine bir termodinamik özellik olan sıcaklığın önemli bir fonksiyonudur. K_p değerinin sıcaklıkla artması veya azalması ise, o reaksiyonun kendiliğinden olabilme koşullarına bağlıdır.

Tabiatta kendiliğinden olan tüm fiziksel ve kimyasal olaylar, Gibbs serbest enerji değişiminin minimum olacağı yönde gerçekleşir ($\Delta G^{\circ} < 0$). Reaksiyon kendiliğinden oluyorsa ($\Delta G^{\circ} > 0$), o reaksiyonun oluşması için sıcaklık ve/veya basınç artırılarak sisteme dışardan enerji verilebilir.

Buna göre kendiliğinden olmayan reaksiyonlarda $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$ veya $K_p = e^{-\Delta G^{\circ}/RT}$ bağıntısına göre sıcaklık arttıkça denge sabitinin değeri de artar. Olay kendiliğinden gerçekleşiyorsa, denge sabitinin değeri, sıcaklık artışı ile azalacaktır.

Gerçekte NO_2 'in moleküler azottan oluşumu, 2.1.3.1 ve 2.3.1.5 denklemleriyle verilen toplam reaksiyonlar kadar basit ve direkt değildir. Yakma kamaralarının ön ısıtma bölgesinde önemli derecede NO_2 oluşumu gözlenmiştir [2]. Bu NO_2 'in bir kısmının alev bölgesinde NO 'e dönüştüğü, NO 'in diğer kısmının ise alev bölgesinde veya bu bölgenin ardında, bilinmeyen başka mekanizmalarla oluşabileceği sanılmaktadır [2,3].

Gerçek yanma süreçlerinde 2.3.1.3 ve 2.3.1.5 reaksiyonları birlikte oluşur. Çizelge 11'den de anlaşılacağı gibi, oda sıcaklığında (300°K) N_2 ve O_2 kolaylıkla reaksiyon veremeyeceğinden, NO ve NO_2 oluşumu çok düşük seviyelerdedir. 800°K civarında, ortamda bulunan NO ve NO_2 miktarları yine düşük seviyelerde olmakla beraber, NO miktarı NO_2 'den daha fazladır. Ancak uygulanan gerçek yanma sıcaklıklarında (1500°K), ortamda ihmal edilebilir seviyelerde NO_2 bulunurken, NO oluşumu önem kazanır.

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 NO_2 denge bileşimini değiştirecektir. Gazın soğuması sırasında ortamda fazla O_2 bulunuyorsa, NO 'in NO_2 'e dönüşümü artacaktır. Bu durumda termodinamik açıdan, yanma sürecini terkeden soğumuş baca gazındaki NO_x miktarının NO_2 yönünden zengin olduğu düşünülebilir.

ÇİZELGE 11. Bileşiminde % 3,3 O₂ ve % 76 N₂ Bulunan Bir Baca Gazı Karışımında NO ve NO₂ Bileşenlerinin Denge Derişimlerinin Sıcaklıkla Değişimi [2].

T (°K)	NO(ppm)	NO ₂ (ppm)
300	1,1x10 ⁻¹⁰	3,3x10 ⁻⁵
800	0,77	0,11
1400	250	0,87
1873	2000	1,87

Ancak, gerçekte durum daha farklıdır. Hernekadar NO_x karışımı doğada NO₂ şeklinde bulunuyorsa da, birçok yanma süreçlerini terkeden baca gazlarının önemli derecede NO içerdiği bilinmektedir [2]. 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'in moleküler N₂ ve O₂'e dönüşümü, hem de NO'in NO₂ oluşturmak üzere O₂ ile reaksiyonu kinetik açıdan sınırlıdır (denge reaksiyonu). Sıcaklığın 1550°K değerinin altına düşmesi, bu reaksiyonların hızını azaltır. Bununla birlikte NO_x'in baca gazındaki derişimleri, daha yüksek sıcaklıklarda oluştukları derişim değerlerinde donar (fixation). Bu sıcaklığın (1550°K) altındaki değerlerde oluşan NO₂ miktarı çok düşüktür. Böylece, yanma gazlarında daha yüksek sıcaklıklarda bulunan NO değişmeden doğal atmosfere taşınır. NO'in NO₂'e oksitlenme reaksiyonunun hemen tümü, reaksiyon kinetiği yardımı ile belirlenen zaman aralığı içinde atmosferde tamamlanır.

Azot monoksidin N_2 ve O_2 'e bozunması, reaksiyonun yüksek aktivasyon enerjisi (~ 375 kJ/g mol) ile sınırlıdır ve bu da kinetik hızı sınırlar. Sonuçta, yüksek sıcaklıklarda oluşan NO, düşük sıcaklıklarda, elementlerine bozunmak yerine tercihen NO_2 'e dönüşür [2,3].

2.4. NO_x Oluşumunun Kontrolü

Azot oksit emisyonunu, çevreye zarar vermeyecek düzeye düşürmek için uygulanan yöntemlerin esası, bu oluşuma neden olan reaksiyonların kontrol edilmesidir.

Sıcaklık ve basınçtan başka gazların derişimi, işlem koşullarında gazların reaktörde adyabatik alev sıcaklığında kalma süresi, soğutma ve seyreltme hızları gibi faktörler ve ayrıca yakma işleminde kullanılan hava/yakıt oranı, NO_x gazlarının oluşumunu etkileyen başlıca parametrelerdir (yüksek yanma sıcaklıkları, hızlı soğutma ve egzoz gazının ani seyrelmesi, NO'in yüksek, NO_2 'in düşük derişimlerdeki emisyonlarına neden olur) [2].

Bu parametrelerden en önemlisi, sıcaklık ve zamandır. Termodinamik ve kinetik ilkeler, $1900^{\circ}K$ 'in üzerindeki yüksek sıcaklıklarda havanın moleküler N_2 'u ve O_2 'i arasındaki reaksiyonun, NO oluşumu yönünde gelişeceğini gösterir. Bu durumda NO oluşumunu önlemek için adyabatik alev sıcaklıklarının düşürülmesi veya yüksek alev sıcaklıklarında kalış sürelerinin kısaltılması gerekir [3].

Yanma bölgesinin sıcaklığı düşürüldüğü zaman, reaksiyon hızları sınırlayıcı bir faktör olur. Sonuçta, baca gazlarının yakma cihazını terkettiği noktadaki derişimi, reaksiyon karışımının sıcaklık-zaman bağıntısına bağlıdır. Alev sıcaklığının düşürüldüğü koşullarda (ısının açığa çıkış hızını azaltarak veya açığa çıkan ısıyı hızla uzaklaştırarak) dengeye henüz erişilmemiş olduğu için, NO'in elementlerinden oluşum kinetiği, bozunma kinetiğinden daha önemlidir. Hızlı soğutma sonucunda NO'in oluşum hızı azalacağından, daha düşük miktarlarda NO₂ meydana gelecektir [2].

Sıcaklığa bağımlı olan üçüncü önemli parametre, reaksiyon karışımında bulunan oksijen miktarıdır. Hava/yakıt oranı, alev sıcaklıklarını önemli derecede etkiler. Ayrıca ortamda moleküler azotla reaksiyon verebilecek fazla oksijenin de bulunması gerekir. Bu fazla oksijenin varlığı, her ne kadar işlem sıcaklığını düşürecek ve dolayısı ile NO oluşumuna ait denge sabitini küçültecekse de, dengede daha fazla NO'in bulunmasına neden olacaktır. Bu durumda stokiometrik hava miktarının altındaki değerlerde çalışılması, yanmada oluşan NO_x'lerin kontrolü için temel prensibi oluşturacaktır. Ancak bu durumda, yanma süreçlerinde, CO ve yanmamış hidrokarbonlar gibibaşka kirletici problemleri doğar. Yine de zengin hava/yakıt oranı bölgesinde işlem yapılması, NO_x kontrolünde kullanılabilecek bir temel yöntemdir [2,3].

Fazla hava miktarının (veya hava/yakıt oranının) ayarlanması, yakma havasının ön sıcaklığını düşürerek veya yanma

sonrasında hızlı soğutarak maksimum alev sıcaklıklarının düşürülmesi [16] , iki devreli yakma [7] , baca gazının dolaşıma geri verilmesi (resirculation) [3,17,18] , yakıcı tipinin değiştirilmesi (yakıcıları yerleştirme aralığının ayarlanması ve ateşleme yöntemi gibi) [2,3,7] ve yeni yakma cihazlarının tasarımı (akışkan yatakta yakma gibi) [5,7] , kontrol işlemlerinde uygulanabilen başlıca tekniklerdir.

Motorlu taşıt araçlarından ve sabit kaynaklardan yayılan NO_x miktarı farklı olduğu için, bu iki kaynağa uygulanan teknikler dedoğal olarak farklılık gösterecektir.

2.5. NO_x Gazlarının Giderilme Yöntemleri

Azot oksit emisyonunun azaltılması için öncelikle yanma süreçlerinin uygun tasarımı ve çalışma koşullarının uygun seçimi gerekir. Yüksek derişimlerde bulunan NO_x miktarının azaltılması için genellikle önerilen ilk temel yöntem, daha önce de belirtildiği gibi kirlenmeye neden olan oluşum reaksiyonlarının kontrolüdür. Ancak, birçok kurulu tesiste, oluşum reaksiyonlarının kontrol edilmesi, büyük yatırımlara neden olabileceğinden, çıkan gazların yanma sonrası giderilmesi tercih edilir. Bu ikinci yöntemle, NO_x gazlarının giderilmesi için önerilen teknikler arasında, sıvı fazda absorplama, katı fazda adsorplama [19] , tersinir veya tersinmez bir reaksiyonla, katalitik olarak [14,20-22] veya özel ayıraçlar [23,24] yardımı ile başka bir bileşiğe dönüştürme sayılabilir [2,3] .

Bu çalışmanın asıl konusunu oluşturan absorpsiyon hakkında genel bilgi, literatür araştırması ve yapılan tasarım çalışması 3. ve 4. bölümlerde etraflıca anlatılacaktır.

3.0. GAZ ABSORPSİYONU

3.1 Genel Tanım

Bir gaz karışımını uygun bir sıvı faz ile temas ettirerek, bu gaz karışımında bulunan bir veya daha fazla sayıda bileşenin tercihli olarak ayrılması işlemi "gaz absorpsiyonu (gaz yıkama)" olarak bilinir [25-27].

Gaz absorpsiyonu işlemlerinin yorumunda sistemin ideallik derecesi önemli rol oynar. Gaz absorpsiyonu, absorplayıcı ile absorplanan madde arasındaki etkileşim ve benzerliğe bağlı olarak fiziksel veya kimyasal karakter taşıyabilir [28,29]. Ayrıca sistem sıcaklığına ve basıncına bağlı olan gaz çözünürlüğü [30] ve absorpsiyon işlemlerinde kullanılacak uygun çözücünün seçimi, absorpsiyon verimini ve tasarımı etkileyici kritik faktörlerdir. Bu arada gaz-sıvı sistemlerinin denge ilişkileri de, fazlar arası kütle aktarımında yer alan önemli basamakların tayini açısından büyük önem taşır.

3.1.1. İdeal Çözeltiler

İdeallik, madde moleküllerinin boyutça, yapı olarak ve kimyasal karakter açısından benzerliğini gerektirir. Gerçekte ideal çözelti yoktur. Gerçek karışımlar ancak sınırdaki idealliğe yaklaşır.

İdeal çözeltileri tanımlayan dört önemli özellik şöyle özetlenebilir [25,31,32]:

a) Karışma olayı (mixing), çözeltildeki moleküller arası ortalama çekme ve itme kuvvetlerini etkilemez.

b) Çözeltinin hacmi, derişim (mol kesri) ile doğrusal olarak değişir (Amagat kanunu).

c) Maddelerin karışması sırasında ısı absorplanması veya ısı açığa çıkışı olmaz. Ancak, gazların sıvılarda absorpsiyonu için bu koşul, gazın yoğunlaşma ısısını içermez.

d) Çözeltinin toplam basıncı, derişim (mol kesri) ile doğru orantılıdır.

İdeal bir sıvı çözeltili ile dengede bulunan bir gaz karışımı, ideal gaz kanununa uyuyorsa, çözünen gazın kısmî basıncı (ρ), aynı sıcaklıktaki buhar basıncı (ρ^0) ile çözeltildeki mol kesrinin (x) çarpımına eşit olur (Raoult Kanunu):

$$\rho = x \rho^0 \quad (3.1.1.1)$$

İdeal gaz kanunun uygulanabileceği sınırın üzerindeki toplam basınç değerlerinde çalışıldığında, basınç terimi yerine fugasiteler alınarak aynı kanun uygulanabilir (Lewis-Randall kanunu).

Böylece sıvı fazın ideal varsayılabildiği hallerde, bir gazın denge kısmî basıncı, deneysel işleme gerek olmadan, yalnız çözeltili özelliklerinden yararlanarak hesaplanabilir.

3.1.2. İdeal Olmayan Sıvı Çözeltileri

İdeal olmayan çözeltilerde, çözünen maddenin sıvıdaki derişiminin yüksek ($x \approx 1$) olmadığı hallerde 3.1.1.1. bağıntısı hatalı sonuç verir. Bu durumda, sıvı faz ile dengedeki çözünen gazın kısmî basıncı, Henry kanunu ile ifade edilir [25, 30-32] :

$$p = x H \quad (3.1.2.1)$$

Henry sabiti(H), özellikle sıcaklığın bir fonksiyonudur.

Gaz fazının ideal olmaması ve sıvı faz ile kimyasal etkileşmesi veya elektrolitik ayrışma(dissociation), sıvı çözeltilerde, geniş bir derişim aralığında Henry kanunundan sapmaya neden olur. Gazların çoğu 5 Atmosfer basınca kadar Henry kanununa uyar. Çözünürlüğün düşük olduğu hallerde ($x \approx 0$) (hidrojen-su sistemi) aynı kanun 34 atmosfere kadar uygulanabilir. Sıvıda kimyasal etkileşme olmadıkça, kritik sıcaklığın altında(buhar halinde) ve doygunluk değerinin yaklaşık %50'sine kadar olan basınçlarda, gazlar Henry kanununu izler[25].

3.1.3. Absorpsiyon Sistemlerinde Termodinamik Denge İlişkileri

Absorpsiyon işlemlerinde, öncelikle denge verilerine [(P-X) veya (x-y) bağıntısı] gerek duyulur. Dengedeki sistemlerde, gaz fazındaki kısmî basınçlar sistemin ideal oluşuna, sıcaklık ve toplam basınca bağlı olarak değişir[31,32].

Gaz fazının ve bu fazla dengedeki sıvı çözeltilinin ideal davrandığı sistemlerde, bir gaz bileşenin kısmî basıncı, Dalton kanunu ($p = y.P_t$) yardımı ile gaz fazının özellikleri cinsinden veya Raoult kanunu yardımı ile sıvı fazın özellikleri cinsinden ifade edilebilir.

Yalnız gaz fazının ideal olduğu ve Henry kanununun uygulanabildiği sistemlerde, sıvısı ile dengedeki bir gaz fazının çözünen bileşenin kısmî basıncı ise benzer şekilde, Dalton kanunu yardımı ile gaz fazın özellikleri cinsinden veya Henry kanunu yardımı ile sıvı faz özellikleri cinsinden bulunabilir. Denge durumunda gaz ve sıvı faz özellikleri cinsinden bulunan kısmî basınç değerleri eşit olduğundan

$$y = \left(\frac{H}{P_t} \right) . x = m . x \quad (3.1.3.1)$$

bağıntısı yazılabilir.

Bu bağıntılar yardımı ile gaz bileşenin sıvıdaki çözünürlüğü ve ayrıca sistem sıcaklığının ve basıncının bir fonksiyonu olarak, istenen denge eğrileri elde edilebilir.

3.1.4. Gaz Çözünürlüğü

Bir gaz, uçucu olmayan bir sıvı ile, sistem sıcaklığı ve basıncında dengeye geldiği an, çözünen gazın sıvıdaki derişimi (x) "gaz çözünürlüğü" olarak bilinir. Herbir gaz-sıvı sistemi için genellikle deneysel olarak bulunması gereken gaz çözünürlüğünün, absorpsiyon hızını artırması ve gerekli çözücü miktarını azaltması açısından yüksek olması

istenir.

Sistemin ideallik derecesine bağlı olarak, çözünlük, sistem basıncı ve sıcaklığı ve seçilen çözücü ile değişebilir. Verilen bir sıvı derişimi için, çözünen bileşenin gaz fazındaki denge basıncı (kısmi basınç), o gazın çözünlüğünün bir ölçüsüdür [30].

Sabit sıcaklıkta çözünlük, sistem basıncı ile değişir. Yeterli basınç uygulandığında, gazın yoğunlaşarak sıvı fazda tamamen çözünmesi mümkündür.

Gaz çözünlüğü, Van't Hoff prensibi uyarınca, sıcaklıkla da değişir. Bir gazın çözünmesi sonucu genellikle ısı açığa çıktığından, dengedeki bir sistemin sıcaklığı arttırıldığında gazın çözünlüğü azalır. Diğer yandan, hidrojen, oksijen, azot ve metan gibi düşük moleköl ağırlıklı birçok gazın sudaki çözünlüğü, 100°C sıcaklığın ve atmosfer basıncının üzerinde, sıcaklık artışı ile artar [25].

Tek bir gaz yerine bir gaz karışımının sıvı ile dengeye getirildiği bazı özel hallerde (denge, gaz karışımı için kısmi basınçlar çinsinden ifade edilebildiği süreç) her bir gazın denge çözünlüğü, diğer gazların varlığından bağımsız olacaktır.

Çözünlüğün yüksek olması için, öncelikle, çözünenin kimyasal yapısının çözücüye benzer olması araştırılır. Oluşan çözeltilerin ideal olduğu hallerde, mol kesirleri

cinsinden gaz çözünürlüğü, çözücüye bağlı değildir. Bu durumda, bir gazın, herhangi bir çözücü içeren ideal bir çözeltideki çözünürlüğü her zaman aynıdır ve çözücü sıvının yapısı, çözeltinin idealliğini belirlemekten başka bir etki yapmaz.

Ancak, çözünürlük, ağırlık kesirleri cinsinden ifade edilirse, düşük molekül ağırlıklı çözücüler için daha yüksek çözünürlük değerleri elde edilir. Bu durumda, düşük molekül ağırlıklı çözücülerin kullanılması gerektiği açıktır.

Çözücü ile çözünen arasındaki kimyasal tepkime, gaz çözünürlüğünün artmasına neden olmakla beraber, çözücünün yeniden kullanılmak üzere geri kazanılabilmesi, bu tepkimenin tersinin olması ile mümkündür.

İdeal olmayan çözeltilerde, gaz çözünürlüğü, sıvıda uçucu olmayan bir bileşenin (sulu tuz çözeltisi gibi) varlığı ile de etkilenebilir [25].

3.1.5. Çözücü Seçimi

Absorpsiyon işleminde amaç, özel bir çözelti elde etmek ise, çözücü, ürünün yapısına bağlı olarak seçilmelidir. Amaç, bir gaz karışımından bazı bileşenlerin giderilmesi ise çözücüde belirli özellikler aranır. Bu özellikler arasında, gazın çözünürlüğü, çözücünün uçuculuğu ve korozyon etkisi, maliyeti, viskozitesi ve sağlığa zararlı etkileri, tutuşabilirliği, kimyasal açıdan kararlı oluşu ve

düşük donma noktasına sahip oluşu gibi diğer faktörler sayılabilir [25].

Uçuculuk yönünden bir absorpsiyon işlemi terk eden gaz, genellikle çözücüsü ile doymuş olduğundan, bu yolla oluşacak çözücü kayıplarını önlemek üzere, düşük buhar basıncına sahip çözücüler kullanılmalıdır. Gerekirse, daha az uçucu olan bir ikinci sıvı, buharlaşan sıvının geri kazanılmasında kullanılabilir.

Çözücünün korozyon etkisinden dolayı, kolay bulunamayan ve pahalı yapı malzemelerinin seçimi gerekebilir.

Çözücünün ucuz ve kolay bulunabilir olması, kayıpların yüksek maliyete neden olması açısından da önemlidir. Bu yönden, su en sık kullanılan genel bir absorpsiyon sıvısıdır.

Ayrıca, yüksek absorpsiyon hızları sağlamak, absorpsiyon kolonunun, taşma karakteristiklerini iyileştirmek ve iyi bir ısı aktarımı sağlamak için çözücü viskozitesinin düşük olması istenir.

3.2. Absorpsiyon İşleminde Temel Kütle Aktarım Prensipleri

Gaz karışımından uzaklaştırılması istenen gazın uygun bir sıvı akımı tarafından absorpsiyonu, fiziksel açıdan oldukça karmaşık bir kütle aktarım işlemidir. Bu aktarım sırasında gaz bileşen, sıvı yığınınına geçmeden önce üç ayrı dirençle (gaz filim tabakası, gaz-sıvı arayüzeyi ve sıvı filim tabakası) karşılaşır [26,27].

Absorpsiyon kolonlarının tasarımı, gaz-sıvı ara yüzey alanının geniş, basınç ve sıcaklığın düşük, absorpsiyon hızlarının yüksek olması ve ayrıca gaz ve sıvı yığındaki (bulk) karışmanın tam olması istenir.

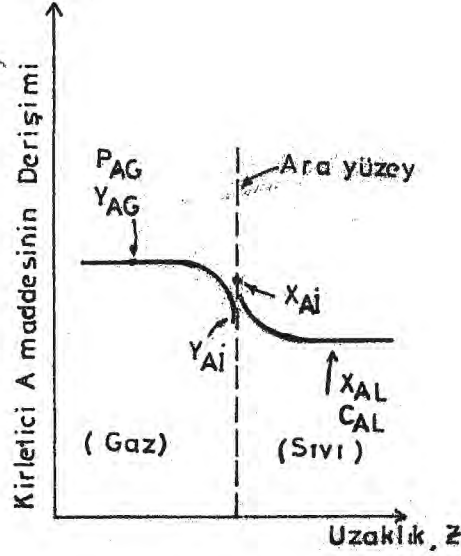
Bu iki fazlı sistemlerde, aktarım işlemi iki temel mekanizma ile gerçekleşir [25]:

a) Gaz fazındaki bileşen, dağınık (türbülent) akımdaki döngüsel (eddy) hareketlerle, gaz-sıvı ara yüzeyinin gaz tarafındaki düzgün hareketli (laminer) film tabakasına aktarılır.

b) Bu film tabakasının içinde gaz molekülleri, moleküler yayınlılık (diffüzyon) ile ara yüzeye taşınır.

Aynı temel iki mekanizma, sıvı faz için ters yönde gerçekleşir (önce yayınlılık sonra aktarım).

İki faz, ara yüzeyin her noktasında sürekli dengede varsayılır. Gaz karışımında bulunan bir bileşenin ara yüzeyin gaz ve sıvı taraflarındaki derişimleri (y_{A1} , p_{A1} ; C_{A1} , X_{A1}), termodinamik denge bağıntıları yardımı ile gaz ve sıvı fazlarına bağılı olarak belirlenir. Şekil 1'de görülen derişimlerin, ara yüzeyde y_{A1} değerinden X_{A1} değerine artışı, gazdan sıvıya doğru olan moleküler aktarım yönünü engellemez. Bu iki değer, denge derişimleri olup, ara yüzeyde A maddesinin her iki tarafta kimyasal potansiyellerinin eşit olduğunu gösterir.



Şekil-1. Gaz-sıvı sistemlerinde derişim değişimleri [25].

Fazlardan herbiri için kütle aktarım hızı (N_A), bireysel kütle aktarım katsayılarına (k_L , k_x , k_G , k_y) ve itici kuvvetlere (driving force) (yani herbir fazda yığın derişimi ile ara yüzey derişimlerinin farkına) bağlıdır:

$$N_A = k_G (P_{AG} - P_{AI}) = k_y (y_{AG} - y_{AI}) \quad (3.2.1)$$

$$N_A = k_L (C_{AI} - C_{AL}) = k_x (x_{AI} - x_{AL}) \quad (3.2.2)$$

Bu eşitliklerden ilki, A bileşeninin gaz yığının-
dan ara yüzeye, ikincisi ise aynı bileşenin ara yüzeyden
sıvı yığına aktarım hızını göstermektedir.

Yatışkın durumda, A bileşeninin gaz yığının-
dan ara yüzeye ve ara yüzeyden sıvı yığına aktarım hızları eşit
olacağından,

$$N_A = k_G (P_{AG} - P_{A1}) = k_L (C_{A1} - C_{AL}) \quad (3.2.3)$$

$$N_A = k_Y (y_{AG} - y_{A1}) = k_X (x_{A1} - x_{AL}) \quad (3.2.4)$$

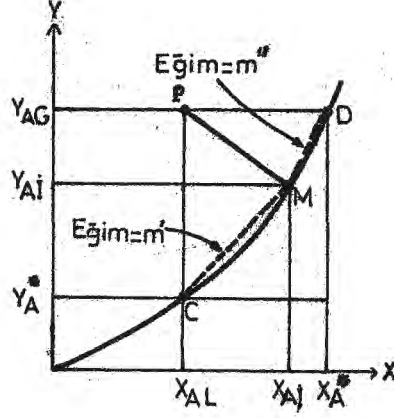
bağıntıları yazılabilir.

Aynı kütle aktarım hızı, bireysel kütle aktarım katsayıları yerine toplam kütle aktarım katsayıları (K_G, K_Y, K_L, K_X), yığın ve ara yüzey derişimlerinin farkı yerine itici kuvvet olarak, fazlardan birinin yığın derişimi (y_{AG}) ile aynı fazın diğer fazla dengedeki (hipotetik) derişimi (y_A^*) arasındaki farklar kullanılarak benzer şekilde verilebilir:

$$N_A = K_G (P_{AG} - P_A^*) = K_Y (y_{AG} - y_A^*) \quad (3.2.5)$$

$$N_A = K_L (C_A^* - C_{AL}) = K_X (x_A^* - x_{AL}) \quad (3.2.6)$$

Şekil 2'de görülen P noktası, A bileşeninin gaz ve sıvı yığınınındaki mol kesirlerinin koordinatlarını içermekte olup, bu koordinatlar arasında bir denge söz konusu değildir. Ancak denge eğrisi üzerinde bulunan D, M ve C noktaları, sırası ile (a) A bileşeninin gaz yığınınındaki mol kesri ile (hipotetik olarak) dengede bulunan sıvı yığın mol kesrine; (b) ara yüzeyin gaz tarafındaki mol kesri ile dengede olan ara yüzeyin sıvı tarafındaki mol kesrine ve (c) yine A bileşeninin sıvı yığınınındaki mol kesri ile (hipotetik olarak) dengede bulunan gaz fazındaki mol kesrine karşı gelmektedir. M ve C noktalarını birleştiren doğrunun eğimi m' , D ve M noktalarını birleştiren doğrunun eğimi m'' ile gösterilirse,



Şekil-2. Gaz-sıvı sistemlerinde denge derişimleri arasındaki ilişki [2,25].

$$m' = \frac{Y_{Aİ} - Y_A^*}{x_{Aİ} - x_{AL}} \quad (3.2.7)$$

$$m'' = \frac{Y_{AG} - Y_{Aİ}}{x_A^* - x_{Aİ}} \quad (3.2.8)$$

bağıntılarına göre, Şekil 2'de tanımlanan derişimler arasında mol kesirleri cinsinden

$$Y_{AG} - Y_A^* = (Y_{AG} - Y_{Aİ}) \pm (Y_{Aİ} - Y_A^*) \quad (3.2.9)$$

veya

$$Y_{AG} - Y_A^* = (Y_{AG} - Y_{Aİ}) + m' (x_{Aİ} - x_{AL}) \quad (3.2.10)$$

veya benzer şekilde

$$x_A^* - x_{AL} = (x_A^* - x_{Aİ}) + (x_{Aİ} - x_{AL}) \quad (3.2.11)$$

veya

$$x_A^* - x_{AL} = \frac{Y_{AG} - Y_{Aİ}}{m''} + (x_{Aİ} - x_{AL}) \quad (3.2.12)$$

ilişkisi yazılabilir.

Denklem 3.2.10'da görülen yürütücü kuvvetler yerine kütle aktarım hızları ve kütle aktarım katsayıları cinsinden (3.2.5; 3.2.1 ve 3.2.2 eşitlikleri) değerleri ile ifade edilerek

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m'}{k_x} \quad (3.2.13)$$

ilişkisi; ayrıca 3.2.12 bağıntısında verilen yürütücü kuvvetler yerine de 3.2.6; 3.2.1 ve 3.2.2 eşitliklerindeki değerleri konarak

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{m''k_y} + \frac{1}{k_x} \quad (3.2.14)$$

eşitliği elde edilir.

Son iki bağıntı, toplam kütle aktarım katsayıları ile bireysel kütle aktarım katsayıları arasındaki ilişkiyi göstermesi açısından önem taşır.

Gaz tarafı direnci ($1/k_y$), işlemi kontrol ediyorsa 3.2.13 bağıntısı uyarınca toplam kütle aktarım katsayısı, gaz tarafı için verilen bireysel kütle aktarım katsayısı ile belirlenebilir.

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + (\approx 0) \quad (3.2.15)$$

Bunun sonucunda, $m' \approx 0$ olacağından, Şekil 2'den yararlanarak 3.2.9 denkleminde

$$Y_{AG} - Y_A^* \approx Y_{AG} - Y_{Af} \quad (3.2.16)$$

bağıntısının yazılabileceği açıktır.

Aynı şekilde, sıvı tarafı direnci ($1/k_x$) işlemi kontrol ediyorsa, toplam kütle aktarım katsayısı sıvı tarafı için tanımlanan bireysel kütle aktarım katsayısı ile belirlenir:

$$\frac{1}{K_x} = (\approx 0) + \frac{1}{k_x} \quad (3.2.17)$$

Sonuç olarak, m'' değeri çok büyük olacağından, Şekil 2'den yararlanarak, 3.2.11 bağıntısına göre

$$X_A^* - X_{AL} \approx X_{Af} - X_{AL} \quad (3.2.18)$$

ilişkisinin varsayılacağı açıktır.

3.3 NO_x Gazlarının Absorpsiyonu ile İlgili Literatür Araştırması

Azot oksitlerin (NO_x), absorpsiyon yöntemi ile giderilmesine yönelik olarak yapılan çalışmalarda, çeşitli sıvı ortamlar incelenmiştir. Azot oksitlerin özellikle azot monoksidin sudaki çözünürlüğünün az olması nedeni ile, çözünürlüğü arttırabilmek için, ortama çeşitli asidik ve bazik maddeler eklenerek, absorpsiyon verimleri karşılaştırılmıştır.

Komiyama ve Inoue [33] tarafından yapılan bir teorik model çalışmasında, azot monoksit ve azot dioksit karışı-

mının sudaki absorpsiyonu incelenmiştir. Nitrik asit üretmek amacı ile bu iki azot oksidin, N_2O_3 ve N_2O_4 şeklinde ve kimyasal absorpsiyon temelinde, düzgün-sıvı-seviyeli (flat-liquid-level) ve kabarcıklı (bubbling) tip absorplayicilerde, laboratuvar ölçeğinde giderilmesi düşünülmüştür. Her iki absorpsiyon kolonu için kütle aktarım katsayılarının, absorpsiyon hızına etkisi incelenmiştir.

Sada ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmaları birinde, $KMnO_4$ ve ayrıca $KMnO_4$ -NaOH çözeltilerinde azot monoksidin absorpsiyonunu [34], diğerinde de yine azot monoksidin $NaClO_2$ -NaOH karışımını içeren çözeltilerdeki absorpsiyonunu incelemişlerdir [35]. Adı geçen yazarlar, laboratuvar ölçeğindeki çalışmalarında kesikli-karıştırmalı (batch-stirred) absorplayiciler kullanarak, reaksiyon hız sabitinin NaOH derişimi ile değişimini incelemişlerdir.

Kameoka ve Pigford [36] ise azot dioksidin, su, sülfirik asit, sodyum sülfid çözeltilerindeki absorpsiyonunu inceleyerek, absorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmışlardır. Azot dioksidin önce N_2O_4 şekline dönüştürülüp, daha sonra absorpsiyonun gerçekleştirildiği bu çalışmada, NaOH ile yapılan absorpsiyonun sudan daha büyük verim sağladığı, ayrıca SO_2 ve NO_2 'nin birlikte giderilmesi için Na_2SO_3 çözeltilisinin kullanılabileceği gösterilmiştir.

Sada ve çalışma arkadaşları, sabit yanma kaynaklarından yayılan azot monoksidin yanısıra kükürt dioksidin de aynı anda giderilmesine yönelik olarak yaptıkları iki

ayrı çalışmada [37,38], FeSO_4 çözeltisi ve $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-EDTA}$ (etilen diamin tetra asetik asit) ilave edilmiş MgSO_3 çözeltileri, absorpsiyon sıvısı olarak kullanılmışlardır. Bu çalışmalarda azot monoksidin, FeSO_4 ve $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-EDTA}$ ile kompleks bir ürüne dönüştüğü reaksiyonlar için absorpsiyon kapasitesinin büyük olduğu ve bu çözeltilerin kolayca geri kazanılabildikleri belirtilmiştir.

Nitrik asit üreten tesislerle ilgili bir başka çalışmada [13], azot oksitlerin nitrik asitte absorplanarak giderilmesi incelenmiştir. Çözünürlüğü arttırmak amacı ile sıvı ortama permanganat, klorit gibi iyonları içeren maddelerin eklenmesinin ekonomik olmadığı ve ayrıca değişik kirlenmelere de neden oldukları düşüncesi ile bu tür işletmelerde, absorplayıcı olarak HNO_3 kullanımının verimi artırabileceği ve ekonomik avantajlar sağlayabileceği önerilmiştir.

Myerson ve Sandy'in 1981 yılında yaptıkları çalışma [39], azot monoksidin, kireçtaşı (CaCO_3) doldurulmuş bir dolgulu kolondaki absorpsiyonu ile ilgili olup, özellikle gübre üreten tesisler için önerilmiştir. Azot monoksidin önce azot diokside, daha sonra da N_2O_4 şekline yükselttiği bu çalışmada, kolon hacminin, NO derişiminin, gaz akım hızının ve NO_x 'lerin kısmi basıncının ve dolgu maddesi miktarının absorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir.

Niiyama ve Smith [40], absorpsiyon ve adsorpsiyon işlemlerinin birlikte gerçekleşmesinin giderme verimini

arttıracağını düşünerek, üç fazlı (gaz-sıvı-katı) sistemler üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada, adsorplayıcı olarak aktif karbon içeren bir bulamaç (slurry) reaktöründe, 25°C ve 1 atm. basınç koşullarında azot monoksidin giderilmesi incelenmiş ve belirlenen kütle aktarım parametreleri deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Ayrıca, Erzurum'da fosil kökenli yakıtların yanması sonucu meydana gelen hava kirleticileri içerisinde azot oksitleri belirlemek amacıyla 1980-1981 kış döneminde, azot oksit gazlarının ölçümü yapılmış, Erzurum'daki hava kirliliğinde azot oksit gazlarının önemli bir role sahip olduğu gösterilmiştir [41].

4.0. ABSORPLAYICI TASARIMI

Absorpsiyon işlemlerinde, gaz ve sıvı fazların kolona verilmiş şekli, bu fazların bireysel ve bağıl akım hızları ve özellikleri ve belirli bir kolon hacminde fazlararası temas yüzeyinin büyüklüğü, istenen giderme etkinliğini, kolonun fiziksel işleyişini, çap ve yüksekliğini, geri kazanma işlemlerini ve dolayısı ile sürecin ekonomisini etkileyen önemli tasarım parametreleridir.

Absorpsiyonla kütle aktarım hızını arttırmak üzere gaz ve sıvı fazlar kolona genellikle ters akım prensibine göre iletilir [25-28]. Kolona üstten verilen sıvının akış hızının tasarım değerinden yüksek olması, pompalama masraflarını artırır ve sıvının kolondan çıkışta, absorplanan bileşen açısından seyreltik olmasına neden olur. Bu durumda, gaz ve sıvı fazlar arasındaki itici kuvvet yüksek olduğu halde, seyreltik çözüldüden gazın geri kazanılma maliyeti artar. Ancak sıvı akım hızının belirli bir tasarım değerinden düşük olması ise, pompalama ve geri kazanma masraflarını düşürdüğü halde fazlararası sürükleyici kuvveti azalttığı ve dolayısı ile kolon yüksekliğinin artmasına neden olduğu için tercih edilmez [42].

Aynı şekilde gaz hızı için de tasarımda belirlenmesi gereken bir alt ve üst sınır vardır. Gaz fazı, düşük hızlarla kolona iletilildiğinde yeterli gaz-sıvı teması ve dolayısı ile istenen uzaklaştırma verimi sağlanamaz. Ancak gaz akı-

şının üst sınırda sıvı akışını önlemeyecek ve taşmaya (flooding) neden olmayacak şekilde ayarlanması gerekir.

Belirli bir kolon hacminde, fazlararası temas yüzeyinin büyüklüğü, kütle aktarımını etkiler. Bu arayüzey alanının arttırılması için gaz ve sıvı fazların yığın akımının dağınık akım bölgesinde olması ve fazların iyi karışması gerekir. Bu amaçla dolgulu veya tepsili kolonlar kullanılır [25,43,44].

Tepsili kolonlarda, gaz-sıvı temasını arttırmak üzere tepsilerde özel kapakçıklar (bubble-cap) kullanılır.

Dolgulu kolonlarda, gaz-sıvı temasını sağlamak üzere kullanılan dolgu maddelerinin geometrik şekli, boyutu (d_p), ağırlıkları ve etkin yüzey alanları (a) kolon tasarımında önemli rol oynar. Bu maddelerin absorpsiyon sistemini oluşturan fazlarla reaksiyon vermemesi istenir. Bu özellikleri içeren çeşitli dolgu maddeleri (tahta, kil, grafit, porselen, cam veya metal) vardır [43].

Belirli bir gaz akım hızı için tepsili kolonlarda basınç düşmesi daha az, fakat sıvı fazın kolondaki hacimsal yüzdesi (holdup) daha fazladır. Ayrıca tepsili kolonlar, dolgulu kolonlara göre daha hafif olup, temizlenmeleri daha kolaydır. Buna karşın dolgulu kolonlar daha ucuz ve korosif maddeler için daha uygundur. Bu kolonların işletme ve kontrolü de daha basittir. Ancak büyük çaplı dolgulu kolonlar, sıvının iyi dağılmaması (kanallaşma gibi) nedeni ile tercih edilmezler [44,45].

4.1. Absorpsiyon Kolonlarında Temel Tasarım Bağıntıları

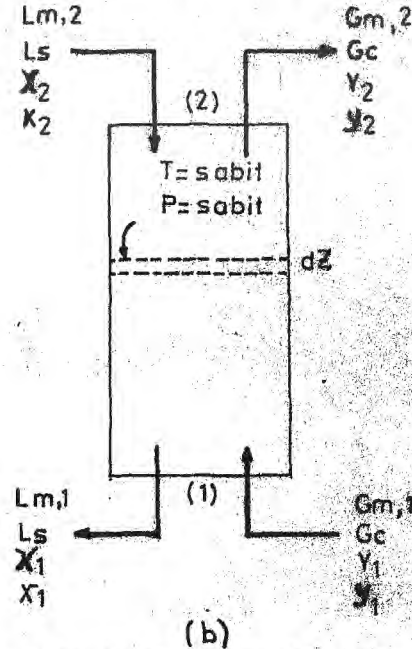
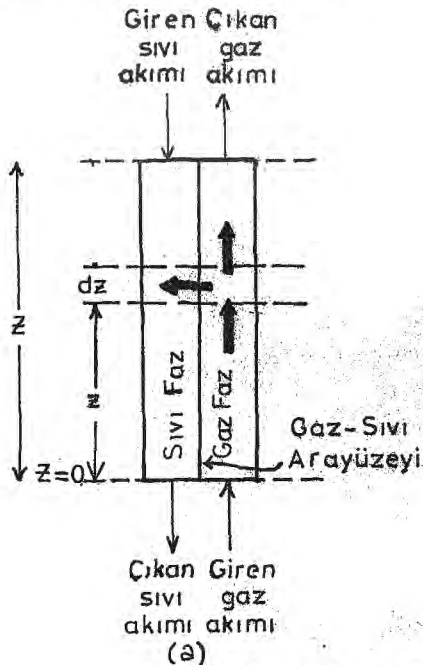
4.1.1. Kütle Denklikleri

Ters akım prensibine göre, yatışkın halde çalışan/dolgu bir absorpsiyon kolonunda toplam kütle bağıntısı ve absorplanan bileşen için madde denkliği, reaksiyonun olmadığı durum için molar birimler ve Şekil-3'te belirtilen terimler cinsinden

$$G_{m,1} + L_{m,2} = G_{m,2} + L_{m,1} \quad (4.1.1.1)$$

$$G_{m,1}Y_1 + L_{m,2}X_2 = G_{m,2}Y_2 + L_{m,1}X_1 \quad (4.1.1.2)$$

şeklinde yazılabilir.



Şekil-3. Dolgu bir absorpsiyon kolonunda gaz ve sıvı akımları [25,46].

Inert taşıyıcı gaz ve sıvı çözücünün hızları, kolon boyunca değişmeyeceğinden 4.1.1.2 bağıntısı molar hızlar

(G_m, L_m) ve mol kesirleri (x, y) yerine inert taşıyıcı gaz (G_s) ve sıvı çözücü hızları (L_s) ve mol oranları (X, Y) cinsinden verilebilir.

$$G_s (Y_2 - Y_1) = L_s (X_2 - X_1) \quad (4.1.1.3)$$

Bu bağıntılarda "1" ve "2" alt indisleri sıra ile kolonda fazların derişik olduğu alt ve seyreltik olduğu üst kesitine karşı gelmektedir.

Son bağıntı, kolonun üst kesiti ile derişimlerin X, Y olduğu herhangi bir kesiti arasında yazılıp,

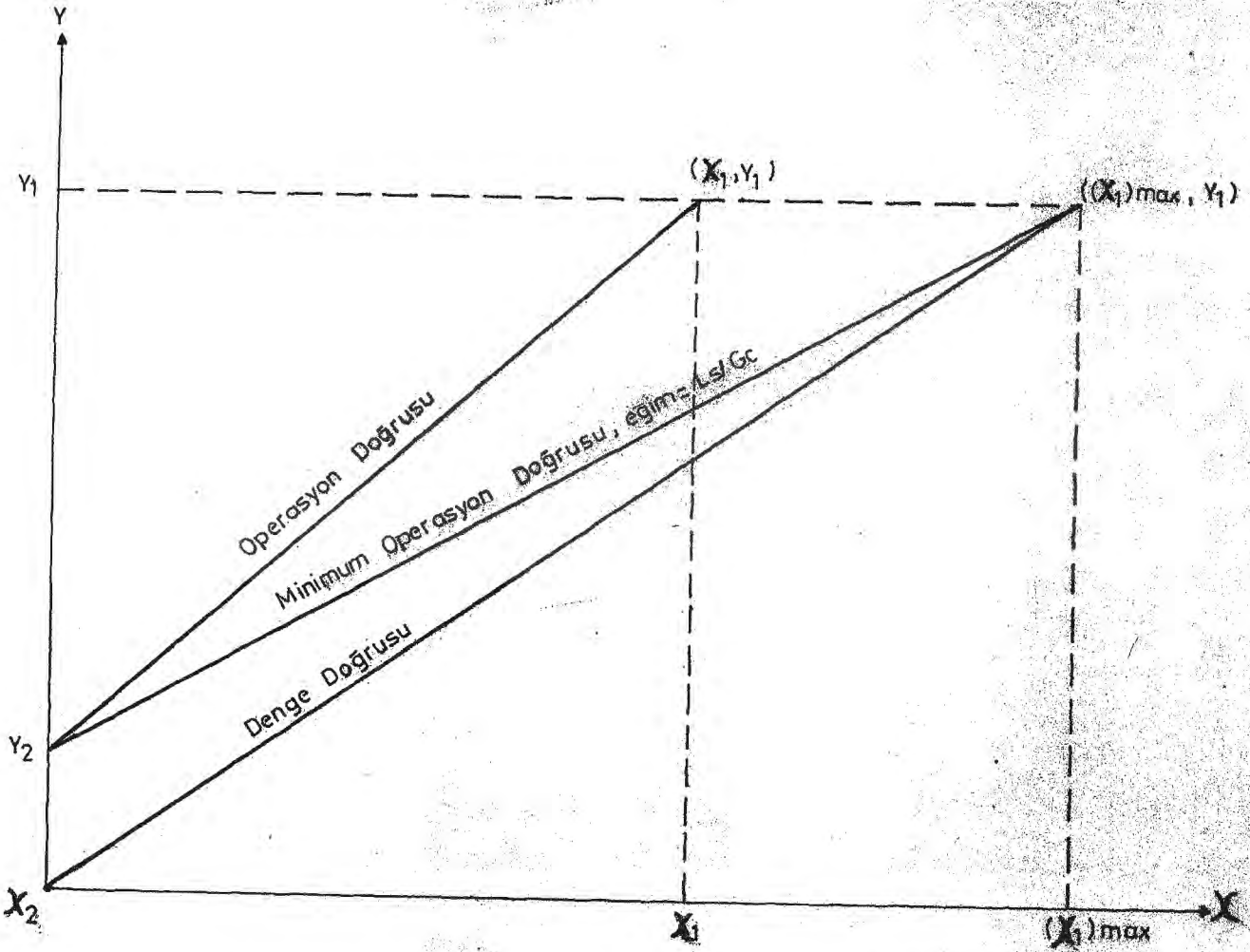
$$Y = \frac{L_s}{G_s} (X - X_2) + Y_2 \quad (4.1.1.4)$$

şeklinde düzenlenerek, eğimi L_s/G_s olan "işletme doğrusu" nun denklemi elde edilir.

Bir absorpsiyon sürecinde, gaz fazının kolona giriş ve çıkışındaki hızı $(G$ veya $G_s)$ ve derişimi (y_1, y_2) ile sıvının kolona giriş derişimi (X_2) genellikle belirlidir. Ancak sıvının çıkış derişimi (X_1) ile akış hızının $(L_s; L_{m,1}; L_{m,2})$ tasarım sonucu belirlenmesi gerekir.

Kolonda gaz akım hızı bilindiği halde, bilinmeyen sıvı akım hızının ve buradan da sıvının çıkış derişiminin belirlenmesi için işletme ve denge eğrileri arasındaki bağıntıların incelenmesi gerekir. Derişimlerin X_2, Y_2 olduğu noktadan geçen işletme doğrusunun Şekil-4'te gösterilen üst ucunun $(X_1$ ve L_s/G_s değerleri bilinmediği için) ancak Y_1 ordinatı üzerinde herhangi bir noktada olduğu söylenebilir.

Eğimin (L_s/G_s) minimum olduğu koşul, işletme doğrusunun denge eğrisi ile kesiştiği (X_1, Y_1) noktaya karşı gelir. Ancak bu durumda gazın kolona giriş derişimi (Y_1), sıvının kolon çıkışındaki derişimi (X_1) ile dengede olacağından kolonun alt kısmında itici kuvvetler sıfır olur ve daha önce de belirtildiği gibi sonsuz yükseklikte kolonlar gerekir.



Şekil-4. Absorpsiyon için denge ve işletme doğruları [2].

İşletmede kullanılan sıvı akım hızı olarak genellikle bu minimum sıvı akım hızının % 30-70 fazlası kullanılır [2,42,44].

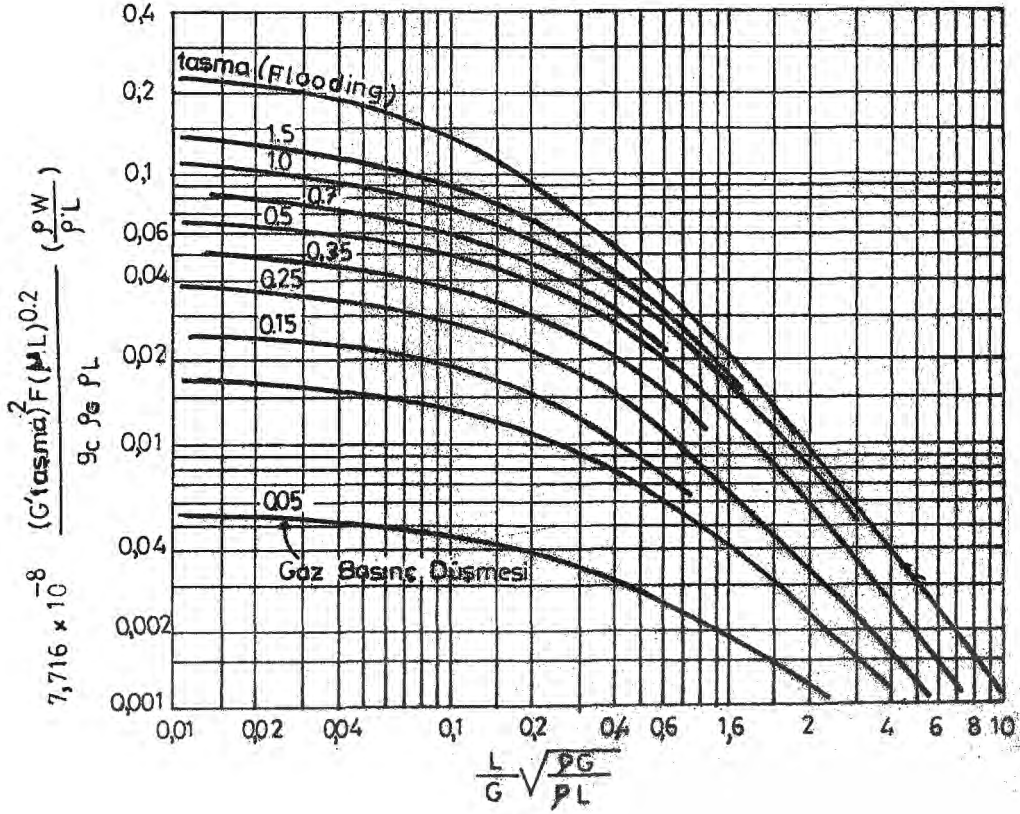
Kademe sayısını ve kule yüksekliğini azaltacağı halde, bu değerlerin üstüne çıkılması, kolonda basınç düşmesini ve dolayısıyla ile pompalama masraflarını artıracacağı için istenmez. İşletme doğrusunun eğiminin bu yeni tasarım değerinden yararlanarak, sıvının kolondan çıkış derişimi, 4.1.1.3 bağıntısı yardımı ile bulunur.

4.1.2. Kolon Alanı

Dolgulu kolonların kesit alanı, gaz ve sıvı fazların akım hızları ile bu hızların oranlarına, herbir fazın özelliğine, dolgu maddesinin türüne ve boyutuna bağlıdır.

Belirli bir sıvı besleme hızında ve belli bir dolgu maddesini içeren absorplayıcılarda, gaz akım hızının artması ile basınç düşmesi artar ve sıvı faz kolonun üst kısmında bir tabaka halinde tutulur. Sıvının dolgu içerisinden aşağıya akamayıp gazla birlikte dışarıya püskürtüldüğü bu gaz hızına "taşma hızı" denir.

Dolgulu kolonlarda, taşma hızı Şekil-5'te gösterilen grafik yardımı ile bulunabilir. Bu grafikteki apsis ve ordinatın değerini veren ifadelerde, gaz ve sıvının akım hızları, yoğunlukları (ρ), vizkoziteleri (μ) ve dolgu maddesine ait sabitler (F) bulunmaktadır. Dolgu maddesinin gözenekliliği (ϵ) ve özgül yüzeyine (a) bağlı olan F sabiti, değişik dolgu maddeleri için literatürden bulunabilir [2,25,42-45].



Şekil-5. Dolgulu kolonlarda taşma hızı [2,42].

Tasarımda kullanılacak gaz akım hızı (G'), taşmaya neden olacak hızlardan % 40-70 daha küçük olacak şekilde seçilir [44]. Bu hızı belirledikten sonra kolon alanı ve buradan da kolon çapı

$$A = \frac{G}{G'} \quad \text{ve} \quad D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (4.1.2.1)$$

bağıntıları yardımı ile bulunabilir.

4.1.3. Kolon Yüksekliği

Toplam dolgu hacmi, istenen derişim değişimleri ve dolgunun birim hacmi başına kütle aktarım hızına bağlı olan

kule yüksekliğinin belirlenmesi için absorpsiyon hızının veya itici kuvvetler ile kütle aktarım katsayılarının bilinmesi gerekir.

Şekil-3.1'de gösterilen ΔZ yüksekliğindeki bir hacim elemanı üzerinde yatışkın durum için

$$\left(\begin{array}{l} \text{Elemana birim zamanda} \\ \text{giren A mol sayısı} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Elemandan birim zamanda} \\ \text{çıkan A mol sayısı} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Elemanda birim zamanda} \\ \text{absorplanan A mol sayısı} \end{array} \right)$$

veya

$$(Gy) \Big|_Z - (Gy) \Big|_{Z+\Delta Z} = N_A \Delta S \quad (4.1.3.1)$$

şeklinde diferansiyel kütle denkliği kurulabilir.

Hacim elemanındaki (ΔV) toplam temas yüzey alanı (ΔS), birim kolon hacmi başına arayüzey alanı (a) cinsinden

$$\Delta S = a\Delta V = aA\Delta Z \quad (4.1.3.2)$$

bağıntısı ile verilebilir. Bu bağıntı, 4.1.3.1'de yerine konup, denklemin her iki tarafı $A\Delta Z$ ile bölünür ve $\Delta Z \rightarrow 0$ iken limit alınır,

$$d(G_m y) = N_A a dz \quad (4.1.3.3)$$

bağıntısı elde edilir.

Ayrıca inert taşıyıcının hızı, kolon boyunca sabit olduğundan,

$$d(G_m y) = d\left(\frac{G_s y}{1-y}\right) = \frac{G_s dy}{(1-y)^2} = \frac{G_m dy}{(1-y)} \quad (4.1.3.4)$$

bağıntısı yazılabilir. Bu ifade, 3.2.5 bağıntısı ile birlikte 4.1.3.3'te yerine konup, düzenlenerek kolon yüksekliği için

$$\int_0^Z dz = \int_{y_2}^{y_1} \frac{G_m dy}{K_y a (y-y^*) (1-y)} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{G_m dy}{K_G P_t a (y-y^*) (1-y)} \quad (4.1.3.5)$$

veya

$$Z = N_{toG} H_{toG} \quad (4.1.3.6)$$

bağıntıları elde edilir. Burada transfer ünitelerinin toplam yüksekliği gaz ve sıvı fazlar için sıra ile

$$H_{toG} = \frac{G_m}{K_y a (1-y) \log} = \frac{G_m}{K_G P_t a (1-y) \log} \quad (4.1.3.7)$$

$$H_{toL} = \frac{L_m}{k_x a (1-x) \log} = \frac{L_m}{K_L a (1-x) \log} \quad (4.1.3.8)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Gaz ve sıvı faz transfer üniteleri sayısı da sıra ile

$$N_{toG} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{(1-y) \log}{(1-y) (y-y^*)} dy \quad (4.1.3.9)$$

bağıntıları yardımı ile hesaplanabilir.

Yukarıdaki ifadelerde kullanılan logaritmik ortalama terimi,

$$(1-y) \log = \frac{(1-y^*) - (1-y)}{\ln[(1-y^*)/(1-y)]} \quad (4.1.3.10)$$

şeklinde tanımlanmıştır [25,42,44,45].

4.1.4. Gaz Çözünürlüğünün Düşük Olduğu Seyretlik Çözeltiler İçin Kolon Yüksekliğinin Hesaplanması

Gazın sıvıdaki çözünürlüğünün az olduğu sistemlerde, Raoult yasası yerine Henry bağıntısının kullanılmasının daha uygun olacağı, önceki bölümlerde belirtilmişti. Bu sistemlerde denge bağıntısı doğrusal olup, gaz bileşenin sıvıdaki derişim değişimi ve kolonun giriş ve çıkışındaki gaz derişimleri farkı düşüktür. Bu nedenle $(1-y)_{\log}$ terimi yerine, $(1-y)$ ve $(1-y^*)$ değerlerinin aritmetik ortalaması alınarak, toplam transfer ünitelerinin sayısını belirleyen 4.1.3.9 ve 4.1.3.10 denklemleri gaz ve sıvı faz terimleri cinsinden sıra ile

$$N_{\text{toG}} = \frac{Y_1 - Y_2}{(y - y^*)_{\log}} \quad \text{ve} \quad N_{\text{toL}} = \frac{x_1 - x_2}{(x^* - x)_{\log}} \quad (4.1.4.1)$$

şeklinde yazılabilir (EK-1).

Aynı koşullarda, gaz ve sıvı fazların toplam transfer birimleri yüksekliği için, 3.2.13 denkleminde yararlanarak (*)

$$H_{\text{toG}} = H_{\text{tG}} + \left(\frac{mG}{L_m}\right) H_{\text{tL}} \frac{(1-x)_{\log}}{(1-y)_{\log}} \quad (4.1.4.2)$$

bağıntısı elde edilir. Belirlenen koşullarda $(1-x)_{\log}/(1-y)_{\log}$ oranının, toplam transfer birimleri yüksekliğine etkisinin ihmal edilebileceği varsayımı da yapılırsa [25], bu bağıntı

$$H_{\text{toG}} = H_{\text{tG}} + \left(\frac{mG}{L_m}\right) H_{\text{tL}} \quad (4.1.4.3)$$

şekline dönüşür.

(*) 3.2.13 bağıntısının tüm terimlerini $G/a(1-y)_{\log}$ ile çarpılarak ve aynı bağıntının sağındaki son terimi $L_m(1-x)_{\log}$ ile çarpıp bölerek, 4.1.4.2 denklemini elde edilir.

Benzer şekilde 3.2.14 ifadesinden yararlanarak, sıvı faz terimleri cinsinden

$$H_{toL} = H_{tL} + \left(\frac{L_m}{mG_m}\right)H_{tG} \quad (4.1.4.4)$$

denklemini yazılabilir.

Son iki denklikte m , doğrusal denge bağıntısının ortalama eğimi ($m'' = m' = m$) olup, bireysel gaz ve sıvı faz transfer üniteleri yüksekliği sıra ile

$$H_{tG} = \frac{G_m}{k_y a(1-y) \log} \quad \text{ve} \quad H_{tL} = \frac{L_m}{k_x a(1-x) \log} \quad (4.1.4.5)$$

şeklinde tanımlanmıştır [25,31].

Transfer ünitelerinin toplam yüksekliğini bulabilmek için gerekli olan bireysel transfer üniteleri yüksekliği (4.1.4.3 bağıntısında), $k_y a$ ve $k_x a$ değerleri bilindiğinde 4.1.4.5 ifadesinden veya deneysel verilerin boyutsal analizinden elde edilmiş olan

$$H_{tG} = \alpha \frac{(G')^\beta}{(L')^\gamma} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_G}\right)^{0,5} \quad (4.1.4.6)$$

$$H_{tL} = \phi \left(\frac{L'}{\mu_L}\right)^\eta \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L}\right)^{0,5} \quad (4.1.4.7)$$

şeklindeki yarı ampirik bağıntılardan hesaplanmalıdır. Bu ifadelerdeki $\alpha, \beta, \gamma, \phi$ ve η terimleri, dolgu maddesine bağlı sabitler olup, literatürden bulunabilir [2,42].

4.2. Azot Monoksit Absorplayıcı Kolonun Tasarımı

Bu çalışmada, yanma olayları sonucu oluşan gazların yalnız hava ve azot monoksit içerdiği varsayımı yapılarak, bu karışımdan azot monoksidin su ile fiziksel olarak giderilmesi için ters akım prensibine göre çalışan dolgulu bir absorpsiyon kolonunun tasarımı yapılmıştır.

Hesaplamalarda gazın besleme hızı ve giriş derişimi ile absorplayıcı sıvının hızı ve dolgu maddesinin boyutları bağımsız parametreler olarak alınıp, konu ile ilgili kısıtlı ve hatta çelişkili literatür verilerinden yararlanarak [2,30,42,44-47], gerekli kolon alanı ve yüksekliği belirlenmiştir.

Tasarım işlemleri, azot monoksidin sudaki çözünürlüğünün düşük olması nedeni ile, 25-650°C sıcaklık aralığındaki çalışma koşulları için ancak 7 atm basınç değerlerinin üzerinde fiziksel anlam taşıyan sonuçlar vermiştir. Bu sonuçlar ise azot monoksitten nitrik asit üretmek üzere uygulanan endüstriyel kimyasal absorpsiyon işlemlerinde kullanılan basınç değeri ile uygunluktadır [28].

Kolonda, % 95 oranında giderme amaçlanmış, azot monoksidin kolona giriş derişimi olarak 1000, 8000 ve 15000 ppm seçilmiş, absorplayıcı suyun kolona girişte, azot monoksit içermediği varsayılmıştır.

İşlemlerde öncelikle gerek duyulan denge bağıntısı, Henry yasası uyarınca oluşturulmuş ve Henry sabiti (H ; mmHg/mol kesri) sıcaklığın ($T^{\circ}K$) fonksiyonu olarak

$$\log H = 6,350 - \left(\frac{232,7}{T} \right) \quad (4.2.1)$$

ifadesinden hesaplanmış [30], 3.1.3.1 bağıntısı uyarınca denge eğrisinin eğimi (m) bulunmuş ve sonuçlar Çizelge 12 de belirtilmiştir.

ÇİZELGE 12. Mol Oranları Cinsinden Hesaplanan Denge Derişimleri

T: 25°C P _t : 7 Atm H: 3,711x10 ⁵ m: 69,76		T: 25°C P _t : 50 Atm H: 3,711x10 ⁵ m: 9,77		T: 650°C P _t : 7 Atm H: 12,53x10 ⁵ m: 235,52		T: 650°C P _t : 50 Atm H: 12,53x10 ⁵ m: 32,974	
X10 ⁴	Y10 ³	X10 ³	Y10 ³	X10 ⁵	Y10 ³	X10 ⁴	Y10 ³
0	0	0	0	0	0	0	0
0,2	1,40	0,1	0,98	0,5	1,18	0,5	1,65
0,4	2,80	0,2	1,96	1,0	2,36	1,0	3,31
0,6	4,20	0,4	4,00	1,5	3,54	1,5	4,97
0,8	5,61	0,5	4,91	2,0	4,73	2,0	6,63
1,0	7,02	0,6	5,89	2,5	5,92	2,5	8,31
1,2	8,44	0,8	7,87	3,0	7,12	3,0	9,99
1,4	9,86	1,0	9,85	4,0	9,51	3,5	11,67
1,6	11,29	1,2	11,85	4,5	10,71	4,0	13,36
1,8	12,71	1,3	12,85	5,0	11,92	4,5	15,06
2,0	14,15	1,4	13,85	5,5	13,12	5,0	16,76
2,2	15,58	1,5	14,85	6,0	14,33	-	-
2,4	17,02	1,6	15,85	6,5	15,55	-	-

Dolgu maddesi olarak 2,54 cm ve 5,08 cm boyutlarında seramik Raschig halkaların kullanıldığı kolon için uygulanabilen gaz akım hızları, literatürde önerildiği üzere [2,42,44], taşma hızlarınının % 40,60 ve 70'i alınarak hesaplanmıştır.

Tasarımda kullanılan sıvı hızları ise 4.1.1.3 bağıntısından belirlenen minimum sıvı hızlarından % 30-50-70 daha fazla olacak şekilde seçilmiştir.

Taşma hızlarının belirlenmesinde kullanılan Şekil-5, apsis ve ordinat değeri olarak

$$\left(\frac{L}{G}\right) \times \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0,5} \quad (4.2.2)$$

ve

$$7,716 \times 10^{-8} \frac{(G'_{\text{taşma}})^2 F(\mu_L)^{0,2}}{g_C \rho_G \rho_L} \left(\frac{\rho_W}{\rho_L}\right) \quad (4.2.3)$$

bağıntılarını içermektedir. Bu bağıntılarda kullanılan gaz karışımının yoğunluğu,

$$\rho_G = \frac{MP_t}{RT} \quad (4.2.4)$$

ifadesinden hesaplanabilir. Yoğunluk hesabı için gereken ortalama molekül ağırlığı ise

$$M = \sum_1^n y_i M_i \quad (4.2.5)$$

bağıntısı uyarınca bulunabilir. Derişim değişimi nedeni ile gaz yoğunlukları ve ortalama molekül ağırlıklarınının, kulenin

üst ve alt kesitleri için ayrı ayrı hesaplanması gerekir

$$(\rho_{G_1}, \rho_{G_2}).$$

Çözünürlüğün az olduğu NO-H₂O sistemi için 4.2.2 ve 4.2.3 bağıntılarında kullanılması gereken sıvı faz yoğunluğu ve viskozitesi olarak saf suyun yoğunluğu ($\rho_w = \rho_L = \rho_{L1} = \rho_{L2}$) ve vizkozitesi (μ_L) alınabilir.

Bu çalışmada, sıcaklık ve basıncın sıvı yoğunluğuna etkisi ihmal edilmiş [44,47], sıcaklığın sıvı vizkozitesine etkisi gözönüne alınmıştır (EK 2). Ancak basıncın sıvı vizkozitesine ve yayınlılık katsayısına etkisi incelenmemiştir.

Tasarımda kullanılan dolgu maddesi ile ilgili F sabiti ve diğer parametrelerin değerleri Çizelge 13'te özetlenmiştir.

ÇİZELGE 13. Seramik Raschig Halkalarla İlgili Sabitlerin Değerleri [2,25,42].

Dolgu Büyüklüğü (cm)	F ($\frac{m^2}{m^3}$)	Gaz Fazı İçin			Sıvı Fazı İçin	
		α	β	γ	ϕ	η
2,54	508,53	2,88	0,39	0,58	$2,35 \times 10^{-3}$	0,22
5,08	213,25	1,24	0,41	0,41	$2,94 \times 10^{-3}$	0,22

Bulunan değerlerden, boş kule kesit alanını (A) hesaplamak için taşma hızlarından belirli oranlarda daha düşük olarak seçilen tasarım hızları (G' -kg/m² st) ve 4.1.2.1 bağıntısından yararlanılabilir. Böylece kolonun üst ve altı

için iki farklı alan değeri elde edilir.

Kolon yüksekliğinin 4.1.3.6 ifadesinden bulunabilmesi için 4.1.4.1 bağıntısından toplam transfer üniteleri sayısının ve 4.1.4.3; 4.1.4.6 ve 4.1.4.7 ifadeleri ile de bireysel ve toplam transfer ünitelerinin yüksekliğinin hesaplanması gerekir. Bu işlem için, yayınlılık katsayıları EK-3'te verilen bağıntılarla bulunur.

Yukarıda kısaca özetlenen hesaplama yöntemi EK-4'te bir örnek için uygulanmış ve toplu sonuçlar Bölüm-5'te verilmiştir.

5.0. BULGULAR

Çalışılan parametrelerin kolon çapı ve yüksekliğine etkisi Çizelge 14, 15 ve 16'dan izlenebilir :

(a) Sıcaklık etkisi : Sıcaklık, Henry sabitine etkisi nedeni ile denge eğrisinin eğimini değiştirecektir. Sıcaklık arttıkça, Çizelge 16'da hesaplamalarla da kanıtlandığı gibi, gaz çözünürlüğünün azalması nedeni ile, istenen gidermeyi sağlamak için daha yüksek kolon gerekecektir. Ancak sıcaklığın gaz ve sıvı yayınlılık katsayısı ve viskozitesine etkisi de gözönüne alındığı zaman, sıcaklığın gaz yoğunluğuna etkisi yanında sıvı yoğunluğuna etkisi ihmal edilerek yapılan hesaplamalar, kolon yüksekliğinin ve hacminin azaldığını göstermiştir. Bu ise sıcaklığın Henry sabitinden çok D_G, D_L, μ_G, μ_L ve ρ_G üzerinde daha etkin olduğunu ve sıcaklığın Henry sabitine etkisi dolayısı ile çözünürlüğün artmasından ileri gelecek etkiyi azaltacak şekilde tasarımı etkilediğini göstermekte ve dolayısı ile kolon yüksekliği ve hacmi azalmaktadır.

Aynı fiziksel parametrelerin gaz ve sıvı hızlarına etkileri nedeni ile sıcaklık arttıkça, kolon çapı da artmaktadır.

(b) Basıncın etkisi : Bu çalışmada, toplam basıncın sıvının yayınlılık katsayısı, yoğunluğu ve viskozitesine etkisi ihmal edilmiştir. Toplam basıncın denge eğrisinin eğimine

ÇİZELGE 14 Çalışılan Parametrelerin Kolon Çapı ve Yüksekliğine Etkileri

T (°C)	P _t (Atm)	d _p (cm)	G _m knol/st (Z)	y ₁	1,3x(Ls)min (kg/st)	0,4xG ¹ taçma (kg/m ² st)	D (m)	Z (m)	0,6xG ¹ taçma (kg/m ² st)	D (m)	Z (m)	0,7xG ¹ taçma (kg/m ² st)	D (m)	Z (m)	
25	7	22,7	0,1 0,8 1,5	0,1	35202	1026	0,90	2,96	1540	0,74	3,15	1798	0,68	3,22	
				0,8	35198	1026	0,90	2,93	1540	0,74	3,12	1798	0,68	3,20	
				1,5	35195	1026	0,90	2,91	1540	0,74	3,09	1798	0,68	3,18	
		45,4	0,1 0,8 1,5	0,1	70404	1026	1,28	2,96	1540	1,04	3,15	1798	0,97	3,22	
				0,8	70397	1026	1,28	2,93	1540	1,04	3,12	1798	0,97	3,20	
				1,5	70390	1026	1,28	2,91	1540	1,04	3,09	1798	0,97	3,18	
		2,54	0,1 0,8 1,5	0,1	352020	1026	2,86	2,96	1540	2,33	3,15	1798	2,16	3,22	
				0,8	351982	1026	2,86	2,93	1540	2,33	3,12	1798	2,16	3,20	
				1,5	351950	1026	2,86	2,91	1540	2,33	3,09	1798	2,16	3,18	
		454	0,1 0,8 1,5	0,1	704040	1026	4,04	2,96	1540	3,30	3,15	1798	3,05	3,22	
				0,8	703965	1026	4,04	2,93	1540	3,30	3,12	1798	3,05	3,20	
				1,5	703898	1026	4,04	2,91	1540	3,30	3,09	1798	3,05	3,18	
	5,08	22,7	0,1 0,8 1,5	0,1	35202	1584	0,73	4,40	2377	0,60	4,69	2773	0,55	4,81	
				0,8	35198	1584	0,73	4,36	2377	0,60	4,66	2773	0,55	4,77	
				1,5	35195	1584	0,73	4,33	2377	0,60	4,62	2773	0,55	4,74	
		45,4	0,1 0,8 1,5	0,1	70404	1584	1,03	4,40	2377	0,84	4,69	2773	0,78	4,81	
				0,8	70397	1584	1,03	4,36	2377	0,84	4,66	2773	0,78	4,77	
				1,5	70390	1584	1,03	4,33	2377	0,84	4,62	2773	0,78	4,74	
	50	22,7	0,1 0,8 1,5	0,1	4930	5283	0,40	4,35	8019	0,32	4,41	9251	0,30	4,44	
				0,8	4926	5283	0,40	4,28	8019	0,32	4,34	9251	0,30	4,37	
				1,5	4923	5283	0,40	4,04	8019	0,32	4,10	9251	0,30	4,13	
		45,4	0,1 0,8 1,5	0,1	9859	5283	0,56	4,35	8019	0,46	4,41	9251	0,43	4,44	
				0,8	9852	5283	0,56	4,28	8019	0,46	4,34	9251	0,43	4,37	
				1,5	9845	5283	0,56	4,04	8019	0,46	4,10	9251	0,43	4,13	
5,08	22,7	0,1 0,8 1,5	0,1	4930	8156	0,32	7,28	12238	0,26	7,51	14273	0,24	7,56		
			0,8	4926	8156	0,32	7,13	12238	0,26	7,35	14273	0,24	7,45		
			1,5	4923	8156	0,32	6,64	12238	0,26	6,85	14273	0,24	6,93		
45,4	0,1 0,8 1,5	0,1	9859	8156	0,45	7,28	12238	0,37	7,51	14273	0,34	7,56			
		0,8	9852	8156	0,45	7,13	12238	0,37	7,35	14273	0,34	7,45			
		1,5	9845	8156	0,45	6,64	12238	0,37	6,85	14273	0,34	6,93			
650	7	22,7	0,1 0,8 1,5	0,1	118848	493	1,31	1,88	739	1,07	2,00	862	0,99	2,05	
				0,8	118844	493	1,31	1,86	739	1,07	1,98	862	0,99	2,02	
				1,5	118840	493	1,31	1,84	739	1,07	1,95	862	0,99	2,00	
		45,4	0,1 0,8 1,5	0,1	237696	493	1,85	1,88	739	1,51	2,00	862	1,40	2,05	
				0,8	237689	493	1,85	1,86	739	1,51	1,98	862	1,40	2,02	
				1,5	237680	493	1,85	1,84	739	1,51	1,95	862	1,40	2,00	
		5,08	22,7	0,1 0,8 1,5	0,1	118848	761	1,05	2,82	1142	0,86	3,00	1333	0,79	3,09
					0,8	118844	761	1,05	2,80	1142	0,86	2,98	1333	0,79	3,06
					1,5	118840	761	1,05	2,76	1142	0,86	2,94	1333	0,79	3,02
		45,4	0,1 0,8 1,5	0,1	237696	761	1,48	2,82	1142	1,21	3,00	1333	1,12	3,09	
				0,8	237689	761	1,48	2,80	1142	1,21	2,98	1333	1,12	3,06	
				1,5	237680	761	1,48	2,76	1142	1,21	2,94	1333	1,12	3,02	
	50	22,7	0,1 0,8 1,5	0,1	16641	2734	0,55	1,74	4098	0,45	1,78	4781	0,41	1,79	
				0,8	16635	2734	0,55	1,73	4098	0,45	1,76	4781	0,41	1,78	
				1,5	16633	2734	0,55	1,71	4098	0,45	1,75	4781	0,41	1,76	
		45,4	0,1 0,8 1,5	0,1	33282	2734	0,78	1,74	4098	0,64	1,78	4781	0,59	1,79	
				0,8	33270	2734	0,78	1,73	4098	0,64	1,76	4781	0,59	1,78	
				1,5	33265	2734	0,78	1,71	4098	0,64	1,75	4781	0,59	1,76	
		5,08	22,7	0,1 0,8 1,5	0,1	16641	4219	0,45	2,33	6328	0,36	2,37	7383	0,34	2,39
					0,8	16635	4219	0,45	2,31	6328	0,36	2,35	7383	0,34	2,37
					1,5	16633	4219	0,45	2,30	6328	0,36	2,34	7383	0,34	2,36
		45,4	0,1 0,8 1,5	0,1	33282	4219	0,63	2,33	6328	0,52	2,37	7383	0,48	2,39	
				0,8	33270	4219	0,63	2,31	6328	0,52	2,35	7383	0,48	2,37	
				1,5	33265	4219	0,63	2,30	6328	0,52	2,34	7383	0,48	2,36	

etkisi nedeni ile sistem basıncı arttıkça, gaz çözünürlüğünün artması ve kolon yüksekliğinin azalması beklenir. Ancak toplam basınç arttıkça, gazın yayınlılık katsayısı azalacağından gerekli kolon yüksekliği artacaktır. Bu iki zıt etki karşılaştırıldığında düşük sıcaklık bölgesinde basınç, çözünürlüğe kıyasla yayınlılık üzerinde daha etkin olup, kolon yüksekliğini az da olsa azaltmaktadır. Ancak her iki durumda, kolon hacimlerinin, basınç artışı ile arttığı gözlenmektedir. Basıncın, ρ_G ve μ_G üzerine etkisi de gözönüne alınırsa, bu parametrelerin gazın taşma hızına olan etkisinden dolayı basınç arttıkça G' değerleri artacak ve 4.1.4.6 bağıntısı uyarınca kule yüksekliği artış gösterecektir.

Düşük sıcaklık bölgesinde, kule yüksekliğinin basınç artışı ile artması, basıncın yayınlılık katsayısı ile G' üzerine etkisinin bileşik sonucudur. Fakat yüksek sıcaklık bölgesinde basıncın gaz çözünürlüğüne etkisi, yayınlılık ve G' değerlerine etkisinden daha fazla olduğu için kule yüksekliğinin azaldığı düşünülmüştür.

(c) Dolgu maddesinin boyutunun etkisi : Aynı bir basınç ve sıcaklıkta, dolgu maddesinin boyutu arttıkça kolon yüksekliğinin artması, daha önce de belirtildiği gibi, gaz-sıvı temas alanının azalması ve bu nedenle 4.1.3.5 bağıntısı uyarınca, kütle aktarım hızının azalmasından ileri gelir. Aynı sırada kolon hacimleri de artmaktadır.

(d) Gaz giriş hızının etkisi : Diğer tüm parametreler sabit tutulduğunda, gazın kolona giriş hızı arttırıldıkça

ÇİZELGE 15. Sıcaklık ve Basıncın D_G , D_L , μ_G , μ_L ve ρ_L Üzerine Etkisinin İhmal Edildiği Durumlarda Absorplayıcı Boyutları

T (°C)	P _t (Atm)	D _p (cm)	G _m (kmol/st)	y ₁ (%)	1,3(L _s) _{min} (kg/st)	0,6(G'taşma) (kg/m ² st)	D (m)	Z (m)
650	7	5,08	45,4	0,1	237696	809	1,44	4,89
				0,8	237689	809	1,44	4,87
				1,5	237680	809	1,44	4,80
	50	5,08	45,4	0,1	33282	6328	0,52	2,78
				0,8	33270	6328	0,52	2,75
				1,5	33265	6328	0,52	2,73

ÇİZELGE 16. Minimum Sıvı Hızının 1,5 ve 1,7 Katları ile Çalışılması Durumunda Kolon Çapı ve Yüksekliği

T (°C)	P _t (Atm)	D _p (cm)	G _m (kmol/st)	y ₁ (%)	L _s (kg/st)	0,4G'taşma (kg/m ² st)	D (m)	Z (m)									
650	50	5,08	22,7	0,1	16641	6328	0,36	2,78									
				0,8					16635	6328	0,36	2,75					
				1,5					16633	6328	0,36	2,73					
				45,4					0,1	33282	6328	0,52	2,78				
									0,8					33270	6328	0,52	2,75
									1,5					33265	6328	0,52	2,73
				22,7					0,1	19201	5764	0,38	2,15				
									0,8					19196	5764	0,38	1,98
									1,5					19191	5764	0,38	1,96
			45,4		0,1	38403	5764	0,54	2,15								
					0,8									38388	5764	0,54	1,98
					1,5									38384	5764	0,54	1,96
			22,7	0,1	21762	5460	0,39	1,60									
				0,8					21753	5460	0,39	1,59					
				1,5					21751	5460	0,39	1,58					
				45,4					0,1	43523	5460	0,55	1,60				
									0,8					43507	5460	0,55	1,59
									1,5					43502	5460	0,55	1,58

kolon çapı artacak (4.1.2.1; 4.2.2 ve 4.2.3 bağıntıları uyarınca) ve beklendiği gibi kule yüksekliği değişmeyecektir. Aynı paralelde, kolon hacmi da artacaktır.

(e) Gazın giriş derişiminin etkisi : Yüzde doksanbeş oranında gidermenin amaçlandığı bu çalışmada, diğer koşullar sabit tutularak gazın kolona giriş derişimi arttırıldığında, derişim bir itici kuvvet olduğundan kolon çapı etkilenmediği halde, kütle aktarımı ile ilişkili olan transfer üniteleri sayısı ve dolayısı ile kolon yüksekliği azalacaktır. Çünkü istenen giderme, yüksek derişim bölgesinde, düşük derişim bölgesine kıyasla daha kolay gerçekleştirilebilir.

(f) Sıvı hızının etkisi : Minimum sıvı hızı, gazın kolona giriş derişimi ve denge eğrisinin eğimi ile belirlenebilir. Bu hızın belirli oranlarda artışı ile sıvının koldan çıkış derişimi azalacak, bu ise denge eğrisi ile işletme doğrusu arasındaki kademe sayısını azaltacağı için kule yüksekliği de azalacaktır (Çizelge 16).

Ayrıca, Şekil-5 ve 4.1.2.1 bağıntısı uyarınca L değerinin artması, kolon çapının artmasına neden olacaktır.

(g) Tasarımda kullanılan gerçek gaz akım hızının etkisi : Taşma hızına bağlı olarak, kolonun birim kesit alanı başına düşen gaz akım hızı arttırıldığında, yine 4.1.2.1 bağıntısı uyarınca kolon çapı artarak, buna karşın 4.1.4.6 bağıntısına göre birim transfer ünitesi yüksekliği ve böylece kule yüksekliği artış gösterecektir.

6.0. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu kuramsal çalışmada, yalnız NO ve hava içeren bir gaz karışımından NO'in kısmen giderildiği, dolgulu bir absorpsiyon kolonunun tasarımı yapılmıştır.

Ters akım prensibinin esas alındığı ve dolgu maddesi olarak seramik Raschig halkaların, sıvı faz olarak suyun kullanıldığı tasarım sonuçları, incelenen parametrelerin çalışma aralığında boyutsal açıdan yapılabilir bir sistemi belirlemektedir.

Çalışmada sıcaklık, basınç, dolgu maddesinin boyutu, gazın giriş hızı ve derişimi, minimum sıvı hızının katları, ve taşma hızının belirli yüzdeleri bağımsız parametreler olarak seçilmiş, bu parametrelerin kolon çapı ve yüksekliğine etkileri ayrı ayrı incelenmiştir. Sıcaklığın Henry sabitine, gaz yayınlılık katsayısı, viskozitesi ve yoğunluğuna ve ayrıca sıvının yayınlılık katsayısı ve viskozitesine etkileri gözönüne alınmış, sıvı yoğunluğuna etkisi ihmal edilmiştir. Benzer şekilde basıncın denge eğrisinin eğimine, gazın yayınlılık katsayısı ve yoğunluğuna etkisi incelenmiş ancak sıvı yayınlılığı, viskozitesi ve yoğunluğuna etkisi ihmal edilmiştir.

Daha önce de belirtildiği gibi, sıvı hızının üst sınırı ancak ekonomik faktörler tarafından belirlenebilir. Bu çalışmada, literatürde önerildiği gibi, minimum sıvı hızının

% 30,50 ve 70 fazlası kullanılmıştır. Kolon çapının belirlenmesi için de, yine literatürde önerildiği gibi gazın taşıma hızının % 40-60 ve 70'i alınmıştır.

Bu tasarımla ilgili olarak içerilmeyen, ancak ilerde yapılabileceği düşünülen işlemleri şöyle sıralayabiliriz:

(a) Azot monoksit ile birlikte diğer kirletici gazları ($\text{NO}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{SO}_x$) içeren sistemlerle ve gerçek baca gazları ile denge verilerinin elde edilmesi,

(b) Düşük sıcaklık ve basınç koşullarında çalışarak, azot monoksidin önce azot diokside oksitlenip daha sonra absorpsiyonun gerçekleştirilmesi,

(c) a ve b şıklarında belirtilen hususların ve daha önce, literatürde çelişkili değerlerle karşılaşıldığı söylenen Henry sabitinin, çalışılan sistem için deneysel olarak bulunması,

(d) Çalışmanın ancak sabit kaynaklar için önerilebileceği düşünülerek, hareketli kaynaklar için kuru katalitik yöntemlerin araştırılması [48],

(e) Tasarımı yapılan bütün bu sistemlerin, ekonomik analizin de katkısı ile optimizasyonu ve dolayısı ile pilot ve endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğinin saptanması ve mümkünse denenmesi,

(f) Fiziksel absorpsiyon yerine kimyasal absorpsiyon temeline dayalı olarak, daha etkin olabilecek sistemlerin tasarımının yapılması ve azot monoksidin çözünürlüğünü arttırmak amacı ile kuvvetli oksitleyicilerin sıvı akımına eklenmesi,

(g) Absorplanan maddenin, geri kazanım yöntemlerinin araştırılması, değerli ürün ve yan ürünlere (amin polimerleri gibi) dönüştürülebilme süreçlerinin incelenmesi [12,13,28],

(h) Bu çalışma sonuçlarının farklı absorpsiyon kolonları (tepsili kolonlar) kullanılarak yapılabilecek tasarım sonuçları ile kıyaslanması,

(i) Absorpsiyon kapasitesini karşılaştırmak üzere değişik dolgu maddeleri için tasarımın yapılması,

(k) Yalnız gaz-sıvı sistemleri için tasarlanan absorpsiyon sistemlerinin, adsorpsiyon (gaz-katı) ve üç fazlı bulamaç (katı-sıvı-gaz) sistemleri ile karşılaştırılması [40],

(l) Kule yüksekliğinin bulunmasında, yarı ampirik bağıntı yerine kütle aktarım katsayılarının, bu sistem için deneysel olarak belirlenip kullanılması.

EK 1.

TRANSFER BİRİMLERİNİN TOPLAM YÜKSEKLİĞİNİ GÖSTEREN BAĞINTININ(4.1.4.1) TÜRETİLMESİ

Henry yasasının geçerli olduğu sistemlerde, 4.1.3.9 bağıntısı, $(1-y)_{\log}$ terimi yerine aritmetik ortalama alınarak

$$N_{tOG} = \int \frac{Y_1}{Y_2} \frac{(1-y^*) + (1-y)}{2(1-y)(y-y^*)} dy = \int \frac{Y_1}{Y_2} \frac{(1-y^*) dy}{2(1-y)(y-y^*)} + \int \frac{Y_1}{Y_2} \frac{(1-y) dy}{2(1-y)(y-y^*)} \quad (E.1.1)$$

$$N_{tOG} = \int \frac{Y_1}{Y_2} \frac{(1-y^* + y-y) dy}{2(1-y)(y-y^*)} + \int \frac{Y_1}{Y_2} \frac{dy}{2(y-y^*)} \quad (E.1.2)$$

$$N_{tOG} = \int \frac{Y_1}{Y_2} \frac{(1-y) + (y-y^*)}{2(1-y)(y-y^*)} dy + \int \frac{Y_1}{Y_2} \frac{dy}{2(y-y^*)} \quad (E.1.3)$$

$$N_{tOG} = \int \frac{Y_1}{Y_2} \frac{dy}{y-y^*} + \frac{1}{2} \ln \frac{1-y_2}{1-y_1} \quad (E.1.4)$$

şeklinde yazılabilir. Seyreltik çözeltilerde, gaz bileşenin kolona giriş ve çıkış derişimleri fazla farklı olmadığından son bağıntının ikinci terimi ihmal edilerek;

$$N_{\text{TOG}} = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dy}{Y - Y^*} \quad (\text{E.1.5})$$

ifadesi elde edilir. Yine seyreltik çözeltilerde denge bağıntısı $X_1 - X_2$ aralığında doğrusal olduğu için

$$Y^* = m x + r \quad (\text{E.1.6})$$

şeklinde yazılabilir. İşletme doğrusu için de

$$Y = \frac{L}{G} (x - x_2) + Y_2 \quad (\text{E.1.7})$$

denkliği verilebilir. Bu iki denklemin farkından oluşan

$$Y - Y^* = \frac{L}{G} (x - x_2) + Y_2 - (mx + r) \quad (\text{E.1.8})$$

veya

$$Y - Y^* = \left(\frac{L}{G} - m\right)x + \left(Y_2 - \frac{L}{G} x_2 - r\right) = qx + s \quad (\text{E.1.9})$$

ifadesi, E.1.5 denkleminde yerine konup, integral alınarak

$$N_{\text{TOG}} = \frac{L}{G} \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{qx + s} = \frac{L}{Gq} \ln \frac{(Y - Y^*)_1}{(Y - Y^*)_2} \quad (\text{E.1.10})$$

bağıntısına geçilebilir. Ayrıca E.1.6 ve E.1.7 bağıntılarından yararlanarak

$$q = \frac{L}{G} - m = \frac{Y_1 - Y_2}{x_1 - x_2} - \frac{Y_1^* - Y_2^*}{x_1 - x_2} \quad (\text{E.1.11})$$

veya

$$N_{\text{TOG}} = \frac{L/G}{L/G-m} \ln \frac{(y-y^*)_1}{(y-y^*)_2} = \frac{y_1-y_2}{(y-y^*) \log} \quad (\text{E.1.12})$$

yazılabilir.

EK 2.

GAZ VE SIVI FAZLARIN VİSKOZİTELERİ

Düşük basınçlarda, basıncın viskoziteye etkisi ihmal edilmiş ve 7 atmosfere kadar olan basınçlarda gaz fazı için azot monoksidin viskozitesi ($\mu_G = 0,01188$ cp) ve sıvı fazı içinde saf suyun viskozitesi ($\mu_L = 0,89$ cp) alınmıştır. Yüksek basınçlarda (50 Atm) ve yüksek sıcaklıklarda (650°C), gaz viskoziteleri aşağıdaki bağıntı ve grafik yardımı ile belirlenmiştir [46].

Karışımın viskozitesini bulmak için Şekil 6'da verilen grafiği kullanmak üzere öncelikle kritik viskozite (μ_c) belirlenmelidir:

$$P_c = \sum_{i=1}^n y_i P_{ci} \quad T_c = \sum_{i=1}^n y_i T_{ci} \quad (\text{E.2.1})$$

$$\mu_{ci} = 7,7 M_i^{1/2} P_{ci}^{2/3} T_{ci}^{-1/6} \quad (\text{E.2.2})$$

$$\mu'_c = \sum_{i=1}^n y_i \mu_{ci} \quad (\text{E.2.3})$$

Azot monoksit, hava ve su için kritik sıcaklık (T_{ci}) ve basınç (P_{ci}) değerleri ve ayrıca E.2.2 denkleminde hesaplanan kritik viskoziteler (μ_{ci}) Çizelge 17'de verilmiştir. Bu değerlerden yararlanarak indirgenmiş sıcaklık ve basınç belirlenerek, grafikten indirgenmiş viskoziteler ve aşağıdaki bağıntıdan karışımın viskozitesi belirlenebilir (Çizelge 18).

$$\mu = \mu' (\mu/\mu_c)$$

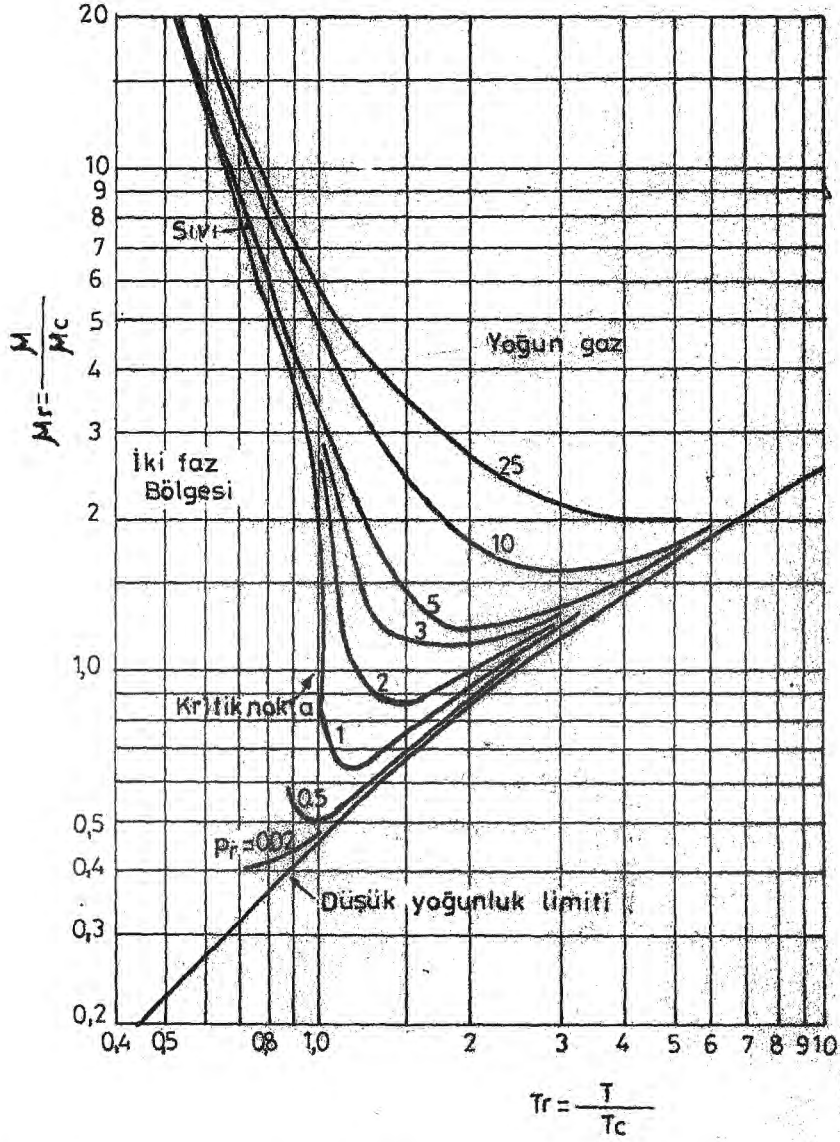
(E.2.4)

ÇİZELGE 17. Bileşenlerin T_{ci} , P_{ci} ve μ_{ci} Değerleri[44].

Bileşen	T_{ci} (°K)	P_{ci} (Atm)	μ_{ci} (cp)
NO	180	64	284×10^{-4}
H ₂ O	647	217,7	402×10^{-4}
Hava	132	36,4	201×10^{-4}

ÇİZELGE 18. Karışım Viskozitelerine Sıcaklık ve Basıncın Etkisi

T (°C)	P_t (Atm)	μ_G (cp)	μ_L (cp)
25	7	0,0188	0,89
25	50	0,054	0,89
650	7	0,098	0,027
650	50	0,098	0,027



Şekil-6- Sıcaklık ve basınca bağlı olarak viskozitenin belirlenmesinde kullanılan grafik [46].

EK 3.

GAZ VE SIVI FAZLARIN YAYINIRLIK KATSAYILARI

Gaz fazında bulunan azot monoksit-hava karışımı için yayınırılık katsayısı (D_G) Wilke-Lee bağıntısından bulunabilir[40].

$$D_G = \frac{BT^{3/2} \sqrt{(1/M_1) + (1/M_2)}}{P_t r_{12}^2 [f(kT/\epsilon_{12})]} \quad (E.3.1)$$

$$B = [10,7 - 2,46 \left(\sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \right)] 10^{-4} \quad (E.3.2)$$

Bu bağıntılarda M_1 ve M_2 , azot monoksit ve hava için molekül ağırlığını göstermektedir. Moleküler çarpışmada, moleküllerin ayrılma mesafesi (r_{12})

$$r_{12} = \frac{(r_o)_1 + (r_o)_2}{2} \quad (E.3.3)$$

bağıntısından hesaplanır; r_o değerleri ise Çizelge 19'da verilmiştir. Moleküler etkileşim enerjisi (ϵ_{12}):

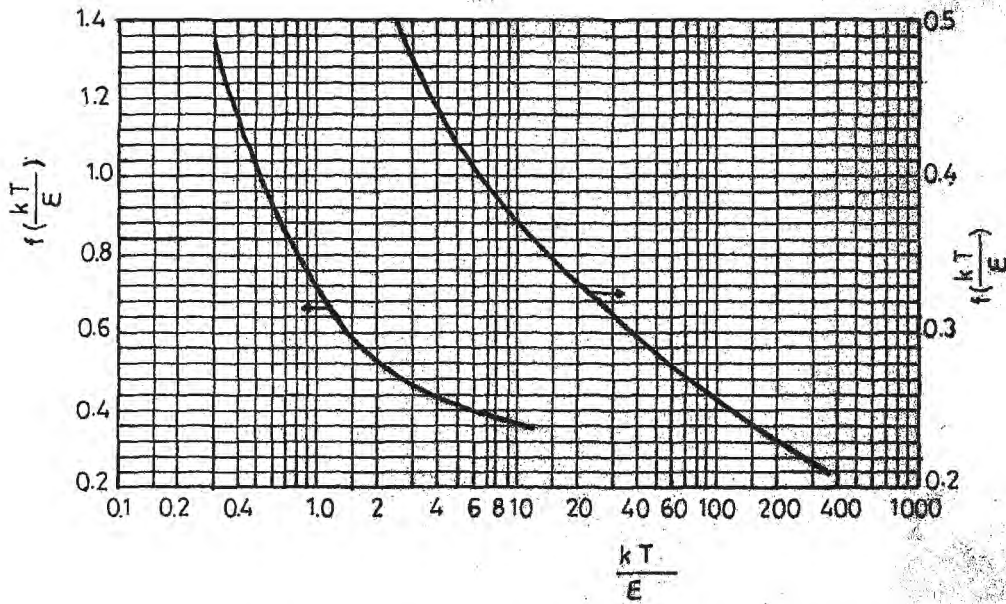
$$\frac{\epsilon_{12}}{k} = \sqrt{\frac{\epsilon_1}{k} \times \frac{\epsilon_2}{k}} \quad (E.3.4)$$

denkleminde bulunabilir. Hesaplama gereken ϵ_1/k ve ϵ_2/k değerleri Çizelge 19'dan bulunabilir.

Çarpışma fonksiyonu $f(kT/\epsilon_{12})$ ise Şekil-7'de verilen grafik yardımı ile belirlenir.

ÇİZELGE 19. Gazların Viskozite Verilerinden Belirlenen Kuvvet Sabitleri[44].

Bileşen	ϵ/k ($^{\circ}K$)	r_0 (A°)
H ₂	33,30	2,968
O ₂	113,50	3,433
N ₂	91,46	3,681
N ₂ O	220,00	3,879
NO	119,00	3,470
Hava	97,00	3,617
CO ₂	190,00	3,996



Şekil-7. Yayınırılık için çarpışma fonksiyonunu veren grafik [25].

Sıvı faz (NO-H₂O) için moleküler yayınlılık katsayısı (D_L), Wilke-Chang ampirik bağıntısından bulunur[25]:

$$D_L = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\varphi M_2)^{0,5} T}{\mu_2 V_1^{0,6}} \quad (E.3.5)$$

Bu bağıntıda M₂, suyun molekül ağırlığını; V₁, azot monoksidin normal kaynama noktasındaki molal hacmini (23,6 cm³/gr-mol); μ₂, suyun viskozitesini (EK-2) ve φ, çözücü için birleşme (association) faktörünü (çözücü olarak su kullanıldığında φ=2,6) göstermektedir.

Değişik sıcaklık ve basınçlarda E.3.1 ve E.3.5 bağıntılarını kullanarak hesaplanan yayınlılık katsayıları Çizelge 20'de gösterilmiştir.

ÇİZELGE 20. Sıcaklık ve Basıncın Gaz ve Sıvı Yayınlılık Katsayılarına Etkisi

T (°C)	P _t (Atm)	D _G (cm ² /st)	D _L (cm ² /st)
25	7	112,9	0,0916
25	50	15,8	0,0916
650	7	615,8	0,2836
650	50	86,2	0,2836

EK.4

TASARIMLA İLGİLİ ÖRNEK HESAPLAMA

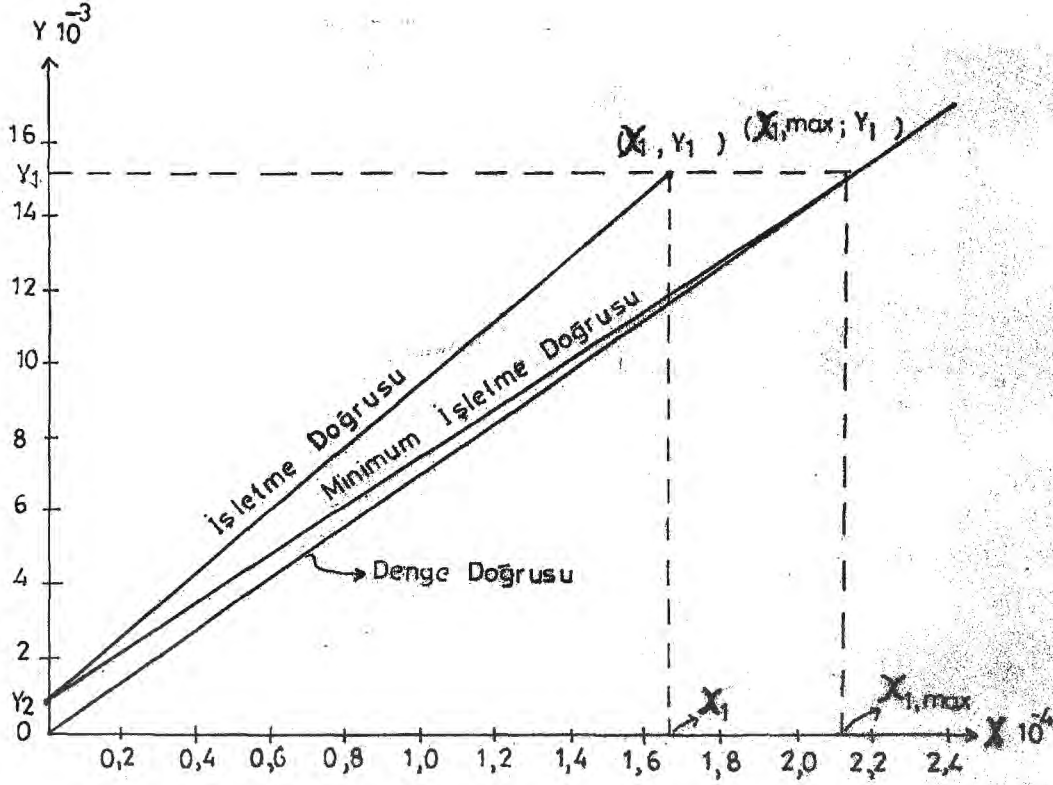
Bölüm 4'de verilen bilgileri kullanarak, dolgulu bir absorpsiyon kolonu için kolon alanı, transfer birimlerinin sayısı ve kolon yüksekliğinin bulunuşu, aşağıda açıklanmıştır.

Kolona giren gaz karışımı, hacimce %1,5 NO ve %98,5 hava içermekte ve gaz 45,4 kmol/st hızla kolona girmektedir. Kolon 25°C ve 7 atmosfer basınçta çalışmakta olup 5,08 cm büyüklüğünde seramik Raschig halkalarla doldurulmuştur. Kolona giren azot monoksit derişiminin %95'inin giderilmesi amaçlanarak, azot monoksit derişimi 15 000 ppm'den, 750 ppm'e düşürülmüştür.

Gaz fazının ideal olduğu ve Henry kanununun uygulandığı sistemler için 3.1.3.1 bağıntısında mol kesirleri yerine mol oranları yazılarak

$$\frac{Y}{1+Y} = 69,76 \frac{X}{1+X} \quad (\text{E.4.1})$$

şeklinde denge eğrisini veren doğrusal bağıntı elde edilir. Bu bağıntı ve Çizelge 12'deki verileri kullanarak Şekil 8'de gösterilen denge doğrusu çizilmiştir.



Şekil-8. Tasarıma ait denge ve işletme doğruları.

Kolona girişte gaz karışımı, hacimca %1,5 NO ve %98,5 hava içerdiğinden, girişteki gazın derişimi (Y_1) için

$$Y_1 = \frac{0,015}{0,985} = 1,52284 \times 10^{-2} \frac{\text{kmol NO}}{\text{kmol Hava}}$$

değeri hesaplanır.

Bu azot monoksidin %95'i giderileceğinden, çıkıştaki gaz derişimi (Y_2) için de

$$Y_2 = 0,05 \times Y_1 = (0,05) \times (1,52284 \times 10^{-2}) = 7,6142 \times 10^{-4}$$

$$\frac{\text{kmol NO}}{\text{kmol Hava}} \quad Y_2 = 7,6084 \times 10^{-4}$$

değerleri bulunur.

Gaz karışımı kolona 45,4 kmol/st hızla girdiğinden, kolona giren ve çıkan gaz akım hızları molar birimleri cinsinden

$$\text{Giren NO: } G_1 = (0,015) \times (45,4) = 0,681 \text{ kmol NO/st}$$

$$\text{Giren Hava: } G_s = (0,985) \times (45,4) = 44,719 \text{ kmol Hava/st}$$

$$\text{Çıkan NO: } G_2 = (0,05) \times (0,681) = 0,03405 \text{ kmol NO/st}$$

$$\text{Absorplanan No: } \Delta G = (0,95) \times (0,681) = 0,64695 \text{ kmol NO/st}$$

ve kütleli birimler cinsinden

$$G_1 = (0,681) \times (30) = 20,43 \text{ kg/st}$$

$$G_s = (44,719) \times (29) = 1296,851 \text{ kg/st}$$

$$G_2 = (0,03405) \times (30) = 1,0215 \text{ kg/st}$$

$$\Delta G = (0,64695) \times (30) = 19,4085 \text{ kg/st}$$

olarak hesaplanır.

Çalışmada yapılan varsayımlardan biri de, kolona girişte suyun hiç azot monoksit içermemesidir ($x_2 = 0$). Şekil-8'de gösterilen denge doğrusundan yararlanarak, x_1 , max değeri grafikten bulunabilir. Azot monoksidin kolona girişteki derişimini gösteren y_1 noktasından x eksenine çizilen paralelin, denge doğrusunu kestiği nokta: $x_{1, \text{max}} = 2,15067 \times 10^{-4}$ değerini verir. Bu nokta ($x_{1, \text{max}} ; y_1$) ile x_2, y_2 noktasının birleştirilmesi sonucu, 4.1.1.3 bağıntısı

uyarınca, minimum işletme doğrusunun eğimi

$$\left(\frac{L_s}{G_s}\right)_{\min} = \frac{7,6142 \times 10^{-4} - 1,52284 \times 10^{-2}}{0 - 2,15067 \times 10^{-4}} = 67,266944$$

ve inert çözücü akım hızı

$$(L_s)_{\min} = (67,26694) \times (44,719) = 3008,1104 \text{ kmol su/st}$$

olarak bulunur. Gerçek sıvı hızı, minimum hızdan %30 fazla alınarak

$$(L_s)_{1,3} = (1,3) \times (3008,1104) = 3910,5435 \text{ kmol su/st}$$

veya

$$(L_s)_{1,3} = (3910,5435) \times (18) = 70389,783 \text{ kgsu/st}$$

değeri hesaplanır. Gerçek x_1 değeri, 4.1.1.3 bağıntısı uyarınca

$$x_1 = \frac{44,719 \times (1,52284 \times 10^{-2} - 7,6142 \times 10^{-4})}{3910,5435}$$

$$x_1 = 1,65436 \times 10^{-4} \text{ kmolNO/kmolsu}$$

$$x_1 = 1,65408 \times 10^{-4}$$

şeklinde hesaplanır.

Belirlenen koşullar için $(x_1, Y_1) = (1,65436 \times 10^{-4}; 1,52284 \times 10^{-2})$ ve $(x_2, Y_2) = (0; 7,6142 \times 10^{-4})$ | minimum

sıvı hızından %30 fazla alınarak, tasarım için işletme doğrusu çizilebilir(Şekil-8).

Kolon alanının belirlenmesi için öncelikle gazın taşma hızı bilinmelidir.

Kolonun alt(1) ve üst(2) kesitinde, gaz ve sıvı akımlarının toplam kütle hızları için

$$G_1 = 1296,851 + 20,43 = 1317,281 \text{ kg/st}$$

$$L_1 = 70389,783 + 19,4085 = 70409,1915 \text{ kg/st}$$

$$G_2 = 1296,851 + 1,0215 = 1297,8725 \text{ kg/st}$$

$$L_2 = 70389,783 \text{ kg/st}$$

değerleri yazılabilir.

Absorpsiyon kolonunun alt ve üst kısmında, gaz fazın yoğunluğu ve ortalama molekül ağırlığı, 4.2.4 ve 4.2.5 bağıntılarından hesaplanır:

$$M_1 = (0,015 \times 30) + (0,985 \times 29) = 29,015 \text{ kg/kmol}$$

$$M_2 = (7,6084 \times 10^{-4} \times 30) + (1 - 7,6084 \times 10^{-4}) \times 29 = 29,00 \text{ kg/kmol}$$

$$\rho_{G,1} = \frac{29,015 \times 7}{0,08205 \times 298,14} = 8,303 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{G,2} = \frac{29 \times 7}{0,08205 \times 298,14} = 8,298 \text{ kg/m}^3$$

Azot monoksit suda çok az çözüldüğünden sıvı fazın yoğunluğu ($\rho_L = \rho_{L,1} = \rho_{L,2} = 997,95 \text{ kg/m}^3$) olarak saf suyun yoğunluğu alınmıştır.

Gazın taşma hızı, Şekil-5'in apsis değerini veren 4.2.2 bağıntısından

$$\frac{70409,1915}{1317,281} \times \left(\frac{8,303}{997,95} \right)^{0,5} = 4,875$$

ve apsisin bu değerine karşılık, 4.2.3 bağıntısı ile verilen ordinatın 0,003104 değerini kullanarak, gazın taşma hızı hesaplanır. Bu bağıntıda kullanılan F' değeri Çizelge 13'ten ve suyun viskozitesi ($\mu_L = 0,89 \text{ cp}$) EK.2'den alınmıştır.

$$G'_{1, \text{taşma}} = \left(\frac{0,003104 \times 981 \times 8,303 \times 997,95}{7,716 \times 10^{-8} \times 213,25 \times (0,89)^{0,2}} \right)^{0,5}$$

$$= 3961,7559 \text{ kg/m}^2 \text{st}$$

Gazın gerçek tasarım hızı, taşma hızının %60'ı alınarak

$$G'_1 = (0,6) \times (3961,7559) = 2377,0535 \text{ kg/m}^2 \text{st}$$

şeklinde belirlenir. Kolon alanı ve çapı, 4.1.2.1 bağıntısından hesaplanır:

$$A_1 = \frac{1317,281}{2377,0535} = 0,554 \text{ m}^2 \quad D_1 = \sqrt{\frac{4 \times 0,554}{\pi}} = 0,840 \text{ m}$$

Kolonun üst kısmı için de, benzer hesaplamalar yapılarak, kolon alanı ve çapı belirlenir. Yine Şekil-5'te apsisin değeri

$$\frac{70389,783}{1297,8725} \times \left(\frac{8,298}{997,95} \right)^{0.5} = 4,944$$

olarak ve apsisin bu değerine karşılık ordinatın değeri 0,00308 okunur. Ordinatin değerini veren 4.2.3 bağıntısından taşma hızı ve gazın gerçek hızı bulunur:

$$G'_{2, \text{taşma}} = \left(\frac{0,00308 \times 9,81 \times 8,298 \times 997,95}{7,716 \times 10^{-8} \times 213,25 \times (0,89)^{0,2}} \right)^{0.5}$$

$$= 3945,222 \text{ kg/m}^2 \text{st}$$

$$G'_2 = (0,6) \times (3945,222) = 2367,133 \text{ kg/m}^2 \text{st}$$

Kolon alanı ve çapı, 4.1.2.1 bağıntısından

$$A_2 = \frac{1297,8725}{2367,133} = 0,548 \text{m}^2 \quad D_2 = \sqrt{\frac{4 \times 0,548}{\pi}} = 0,835 \text{ m}$$

şeklinde hesaplanır.

Bu işlemlerden sonra, bir gaz transfer ünitesinin toplam yüksekliği (H_{TOG}) ve toplam sayısı (N_{TOG}) bulunarak, 4.1.3.6 bağıntısı uyarınca kolon yüksekliği elde edilir. Gaz fazın transfer ünitelerinin toplam sayısı 4.1.4.1 denkleminde göre aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$(y-y^*)_{\log} = \frac{(y-y^*)_1 - (y-y^*)_2}{\ln[(y-y^*)_1/(y-y^*)_2]}$$

$$y_1^* = mx_1 = (69,76) \times (1,65408 \times 10^{-4}) = 11,5388 \times 10^{-3}$$

$$y_2^* = mx_2 = 0$$

$$(y-y^*)_1 = 0,015 - 11,5388 \times 10^{-3} = 3,4612 \times 10^{-3}$$

$$(y-y^*)_2 = 7,6084 \times 10^{-4}$$

$$(y-y^*)_{\log} = \frac{3,4612 \times 10^{-3} - 7,6084 \times 10^{-4}}{\ln(3,4612 \times 10^{-3} / 7,6084 \times 10^{-4})} = 1,78247 \times 10^{-3}$$

$$N_{\text{TOG}} = \frac{0,015 - 7,6084 \times 10^{-4}}{1,78247 \times 10^{-3}} = 7,98$$

Gaz ve sıvı fazların bireysel transfer ünitelerinin yüksekliğinin belirlenmesinde gereken işlemler ise şöyle sıralanabilir:

Boş kulede gaz ve sıvı akım hızları

$$G'_{\text{ort}} = \frac{1}{2} \left(\frac{G_1}{A_1} + \frac{G_2}{A_2} \right) = \frac{1}{2} \times \left(\frac{1317,281}{0,554} + \frac{1297,8725}{0,548} \right)$$

$$= 2373,0719 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{st}}$$

$$L'_{ort} = \frac{1}{2} \left(\frac{L_1}{A_1} + \frac{L_2}{A_2} \right) = \frac{1}{2} \times \left(\frac{70409,1915}{0,554} + \frac{70389,783}{0,548} \right) = 127770,45 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{st}}$$

olarak hesaplanır.

Dolgu maddesine ait sabitlerin değeri ($\alpha, \beta, \gamma, \phi, \eta$) Çizelge 13'ten, gaz fazın viskozitesi ($\mu_G = 0,0188 \text{ cp}$) EK.2'den ve gaz ve sıvı karışımlarının yayınlılık katsayıları ($D_G = 1,129 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{st}$; $D_L = 9,196 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{st}$) EK.3'ten alınarak, gaz ve sıvı fazlar için transfer birimlerinin yüksekliği, denklem 4.1.4.6 ve 4.1.4.7'den, G' ve L' yerine yukarıda bulunan ortalama değerler konarak hesaplanır.

$$H_{tG} = 1,24 \times \frac{(2373,0719)^{0,41}}{(127770,45)^{0,45}} \times \left(\frac{0,0188 \times 3,6}{8,303 \times 1,129 \times 10^{-2}} \right)^{0,5}$$

$$= 0,128 \text{ m}$$

$$H_{tL} = 2,94 \times 10^{-3} \times \frac{(127770,45)^{0,22}}{(0,89 \times 3,6)^{0,22}} \times \left(\frac{0,89 \times 3,6}{997,95 \times 9,196 \times 10^{-6}} \right)^{0,5}$$

$$= 0,565 \text{ m}$$

Denklem 4.1.4.3'ten yararlanarak, gerekli transfer ünitesi yüksekliği (H_{tOG}) ve 4.1.3.6 bağıntısından kolon yüksekliği hesaplanabilir:

$$H_{\text{TOG}} = 0,128 + \left(\frac{69,76 \times 44,719}{3910,5435} \right) \times 0,565 = 0,579 \text{ m}$$

$$Z = (7,98) \times (0,579) = 4,62 \text{ m}$$

Buraya kadar yapılan işlemlerin toplu sonucu Çizelge 21'de verilmiştir.

ÇİZELGE 21. Örnek Hesaplama ile ilgili Sonuçlar*

Hacımca besleme bileşimi	% 1,5 NO % 98,5 Hava
Gazın giriş derişimi (ppm NO)	15 000
Gazın çıkış derişimi (ppm NO)	750
Gazın giriş hızı (kg/st)	1317,281
Sıvı hızı (kg/st)	70409,1915
Kolon çapı (m)	0,840
Kolon yüksekliği (m)	4,62

* Kolonda, giriş NO derişiminin % 95 oranında giderildiği varsayılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Moore, W.J., Moore, A.E., "Environmental Chemistry", Academic Press, New York, 1976.
2. Wark, K., Warner, C.F., "Air Pollution: Its Origin and Control", Harper and Row. Pub. Inc., New York, 1976.
3. Perkins, H.C., "Air Pollution", McGraw-Hill, New York, 1974.
4. Sağır, T., "Büyük Kentlerimizde Hava Kirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü.Makina Fakültesi, İstanbul, 1983.
5. Oruç, N., Kırımhan, S., "Seydişehir Alüminyum Fabrikası Civarındaki Topraklarda Atmosferik Kaynaklı Fluorür Dağılımı Üzerinde Bir Ön Çalışma", Çevre'84, V. Türk-Alman Çevre Mühendisliği Sempozyumu, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fak., Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir, 11-16 Haziran, 1984.
6. Ekinci, E., "Proses Dizaynı Ders Notları", Sayfa 56, İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği Fakültesi, İstanbul, 1982.
7. (a). NATO, "Air Pollution: Air Quality Criteria for Nitrogen Oxides", Committee on the Challenges of Modern Society, No.15, NATO, 1110, Brüksel, Belçika, 1973,
(b). NATO, "Air Pollution: Control Techniques for Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources",

- Comittee on the Challenges of Modern Society, No.20/0,
NATO, 1110, Brüksel, Belçika, 1973.
8. Braker, W., Mossman, A.L., "Matheson Gas Data Book",
(a). NO için sayfa 514, (b). NO₂ için sayfa 532, Mat-
heson Gas Products, Inc., 1980.
 9. Short, H., "Sea Burial of Radwaste: Still Drowned in
Debate", Chemical Engineering, 91(5), 14-18, 1984.
 10. Kerns, A.B., "Chemical Suppression of Nitrogen Oxides",
Industrial and Engineering Chemistry Process Design
and Development, 4(3), 263-265, 1965.
 11. Willard, H.H., Merritt, L.L., and Dean, J.A., "Inst-
rumental Methods of Analysis", Van Nostrand, Londra,
1967.
 12. Groggins, P.H., "Unit Processes In Organic Synthesis",
4.Konu, Beşinci Baskı, McGraw-Hill, New York, 1958.
 13. Lefers, J.B., Boks, F.C., Van den Bleek, C.M., Van
den Berg, P.J., "The Oxidation and Absorption of Nit-
rogen Oxides in Nitric Acid in Relation to the Tail
Gas Problem of Nitric Acid Plants", Chemical Engineering
Science, 35(19), 145-153, 1980.
 14. Andersen, H.C., Green, W.J., Steele, D.R., "Catalytic
Treatment of Nitric Acid Plant Tail Gas", Industrial
Engineering Chemistry, 53(3), 199-205, 1961.

15. Shaw, J.T., Thomas, A.C., "Oxides of Nitrogen in Relation to the Combustion of Coal", Kömür Bilimi Konferansına sunulan yayın, Prag, Çekoslavakya, 10-14 Haziran, 1968.
16. Rawdon, A.H., Sadowski, R.S., "An Experimental Correlation of Oxides of Nitrogen Emissions from Power Boilers Based on Field Data", No: 72-WA/PWR-5, ASME Annual Winter Meeting, New York, Kasım, 1972.
17. Turner, D.W., Andrews, R.L., Siegmund, C.W., "Influence of Combustion Modification and Fuel Nitrogen Content on Nitrogen Oxide Emissions from Fuel Oil Combustion", Winter American Institute of Chemical Engineers Meeting, San Francisco, Aralık, 1971.
18. Bienstock, D., "Control of NO_x Emissions in Coal Firing", Industrial Coal Conference, Purdue Üniversitesi, Ekim, 1972.
19. Erşahan, H., "Azot Dioksit Giderici Bir Hareketli-Yataklı Adsorpsiyon Kulesi Tasarımı", Y. Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 1985.
20. Shikada, T., Fujimoto, K., Kunugi, T., Tominaga, H., Kaneko, S., Kudo, Y., "Reduction of Nitric Oxide with Ammonia on Vanadium Oxide Catalysts Supported on Homogeneously Precipitated Silica Titanid", Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 20(1), 91-95, 1981.

21. Arastoopour, H., Hariri, H., Gidaspow, D., "NO_x Removal with High-Capacity Metal Oxides in the Presence of Oxygen", Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 20(2), 223-228, 1981.
22. Miyamoto, A., Inoue, B., Murakami, Y., "Automotive Exhaust Emissions Control Using the Three-Way Catalyst System. 1. computer Simulation of the NO-H₂-O₂ Reaction on Pt/Al₂O₃ Catalyst", Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 18(2), 104-109, 1979.
23. Kobayashi, H., Takezawa, N., Niki T., "Removal of Nitrogen Oxides with Aqueous Solutions of Organic and Inorganic Reagents", Environmental Science and Technology, 11(2), 190-192, 1977.
24. Earnshaw A., Hewlett P.C., Larkworthy L.F., "Transition Metal Oxide with Some Oxygen-Carrying Cobalt Compounds", Nature, 199, 1963.
25. Treyball, R.E., "Mass Transfer Operations", 8.Konu, 275-333, Üçüncü Baskı, McGraw-Hill, New York, 1980.
26. Çataltaş, İ., "Kimya Mühendisliğine Giriş 2", 9.Konu, 513, İnkilap ve Aka Basımevi, İstanbul, 1979.
27. Gülbaran, E., "Kimya Mühendisliği Ünit Operasyonları III", 20.Konu, 146-178, Matbaa Teknisyenleri Koll. Şti, İstanbul, 1981.

28. Carberry, J.J., "Some Remarks on Chemical Equilibrium and Kinetics in the Nitrogen Oxides-Water System", Chemical Engineering Science, 9(4), 189-194, 1959.
29. Juvekar, V.A., Sharma, M.M., "Absorption of CO₂ in Suspension of Lime", Chemical Engineering Science, 28(3), 825-837, 1972.
30. Gerrard, W., "Gas Solubilities", 342-346, Pergamon Press, Londra, 1980.
31. Smith, J.M., Van Ness, H.C., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 8.Konu, 290-357, Üçüncü Baskı, McGraw-Hill, New York, 1975.
32. Prausnitz, J.M., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 8.Konu, 351-384, Prentice-Hall, 1969.
33. Komiyama, H., Inoue, H., "Absorption of Nitrogen Oxides Into Water", Chemical Engineering Science, 35(20), 154-161, 1980.
34. Sada, E., Kumazawa, H., Hayakawa, N., Kudo, I., Kondo, T., "Absorption of NO in Aqueous Solutions of KMnO₄", Chemical Engineering Science, 32(10), 1171-1175, 1977.
35. Sada, E., Kumazawa, H., Kudo, I., Kondo, T., "Absorption of NO in Aqueous Mixed Solutions of NaClO₂ and NaOH", Chemical Engineering Science, 33(10), 315-318, 1978.

36. Kameoka, Y., Pigford, R.L., "Absorption of Nitrogen Dioxide Into Water, Sulfuric Acid, Sodium Hydroxide and Alkaline Sodium Sulfite Aqueous Solutions", Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 16 (1), 163-169, 1977.
37. Sada, E., Kumazawa, H., Tsuboi, N., Kudo, I., Kondo, T., "Absorption of Nitric Oxide in Aqueous Ferrous Sulfate Solutions", Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 17(3), 321-324, 1978.
38. Sada, E., Kumazawa, H., Kudo, I., Kondo, T., "Individual and Simultaneous Absorption of Dilute NO and SO₂ in Aqueous Slurries of MgSO₃ with Fe^{II}-EDTA", Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 19(3), 377-381, 1980.
39. Myerson, A.S., Sandy, C.W., "Nitric Oxide Gas Absorption in A Limestone-Packed Column", Chemical Engineering Research and Development, 27(3), 516-520, 1981.
40. Niiyama, H., Smith, J.M., "Adsorption of Nitric Oxide in Aqueous Slurries of Activated Carbon: Transport Rates by Moment Analysis of Dynamic Data", American Institute of Chemical Engineers Journal, 22(6), 961-970, 1976.
41. Kırımhan, S., Özdemir, M., "Erzurum'da Azot Oksit Gazlarının Hava Kirliliğine Katkısı", Doğa Bilim Dergisi, Seri B, 8(3), ^{269-273,} 1984.

42. McCabe, W.L., Smith, J.C., "Unit Operations of Chemical Engineering", 4.Bölüm, 640-678, İkinci Baskı, McGraw-Hill, Kogakusha, Ltd., Tokyo, 1976.
43. Chen, G.K., "Packed Column Internals", Chemical Engineering, 91(5), 40-51, 1984.
44. Perry, R.H., Chilton, C.H., "Chemical Engineers' Handbook", Bölüm 3, Beşinci Baskı, McGraw-Hill, Kogakusha, Ltd., Tokyo, 1973.
45. Foust., A.S., Wenzel, L.A., Maus.L., Andersen, L.B., "Principles of Unit Operations", Bölüm 16, 267-283, İkinci Baskı, John-Wiley and sons, New York, 1960.
46. Bird, R.B., Steward, W.E., Lighfoot, E.N., "Transport Phenomena", 1.Konu, 17-694, John Wiley, New York, 1960.
47. Dağdeviren, D., "Buhar Tabloları", Sayfa 16, Elif Matbaacılık, Ankara, 1972.
48. Özer, P., "Emission Control Systems for Gasoline Engines With Emphasis on Catalyst Concepts", Volkswagenwerk AG, Wolfsburg, Batı Almanya, Ekim, 1982.