

2496

AZOT DİOKSİT GİDERİCİ BİR HAREKETLİ-YATAKLI
ADSORPSİYON KULESİ TASARIMI

Hürriyet Erşahan

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
"YÜKSEK LİSANS TEZİ"
Olarak Hazırlanmıştır

Doç.Dr.Serap Kara

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

Eskişehir, 1985

ÖNSÖZ

Bilindiği gibi hava, toprak, su ve insan birbirine adeta kenetlenmiş unsurlardır. Anılan bu unsurlardan birinin eksikliği, yetersizliği ya da özelliklerini kaybetmesi halinde toplum hayatı tehlikeye girer.

Hava, toprak ve su üçlüsü, insanların hayat sürdürdükleri "çevre" olarak bilinir. Bu üçlüde çeşitli nedenlerle ortaya çıkan kirlenmeye, yani insanoğlunun ihtiyaç duyduğu hava, toprak ve suyun kullanılabilir bileşim ve özelliğini kaybederek yaşam için tehlikeli hüviyet kazanmasına "çevre kirlenmesi" diyoruz.

Türkiye ve diğer pekçok ülke için zikredilen bu üç kirlilikten en önemlisi ve en fazla tehlike arzedeni "hava" kirlenmesidir. Havaya çeşitli yollardan karışan duman, is, buhar, toz, kir, gaz, nem, koku, partikül ve radyoaktif maddelerin miktar ve konsantrasyonları izin verilen sınırları aşarak, insan, bitki, hayvan ve cansız varlıklar için, tehlikeli boyutlara ulaşip hava kirliliğine neden olur.

Artan nüfusa paralel olarak, sanayileşmenin ve trafik yoğunluğunun artması, kişilerin haklı olarak daha modern hayat istekleri ve en önemlisi vaktinde tedbir almadan çevreyi adeta "mirasyedice" kullanmak, dünyayı bugün hava kirliliği ile karşı karşıya getirmiştir. Günümüzde,

Ayrıca yakın ilgilerini gördüğüm Bölüm Başkanımız Sayın Yard.Doç.Dr. Mustafa KARA'ya ve bölümümüz hocalarından Sayın Yard.Doç.Dr. M.Ercengiz YILDIRIM'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Şekilleri büyük bir titizlikle çizen Teknik Ressam Sayın Azime Sünter'e teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca birlikte olup, her türlü desteği esirgemeyen yüksek lisans arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansa başlamamı çok arzulayan ancak bugünü göremeyen babamı rahmet ve saygıyla anar, öğrenimim süresince destek olan anneme minnet ve şükranlarımı sunarım.

SUMMARY

In this study, a moving-bed adsorber, providing removal of NO_2 due to its effect as an air pollutant, is designed. Silicagel is selected as the moving-bed and experimental NO_2 /air-silicagel equilibrium data, found from the literature for the conditions of 1 atm and 25°C are used in the design. NO_2 concentration and mass rate of the feed gas mixture, effluent gas concentration, gel rate and column diameter are all selected as independent design parameters and their influence on column height is investigated.

According to the results of this work, that does not include economical factors, plans for future work are also indicated.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	i
ÖZET	iv
SUMMARY	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	viii
TABLULARIN LİSTESİ	ix
SEMBOLLER	x
1.0 GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.0 GENEL VE TEORİK BİLGİ	3
2.1. Azot Oksitleri (NO_x)	3
2.1.1 Nitrik Oksit (NO)	4
2.1.2 Azot Dioksit (NO_2)	4
2.2. NO ve NO_2 Oluşumunun Termodinamiği	5
2.3. NO_x Kaynakları	7
2.4. NO_x Ölçüm Metodları	11
2.4.1 Otomatik Metod	11
2.4.2 Analitik Metod	12
2.4.3 Dedektör Tüp Metodu	12
2.5. NO_x Kontrol Teknikleri	13
2.5.1 Az Fazla Hava İle Yanma	13
2.5.2 İki Kademeli Yanma	15
2.5.3 Yakıcı (Burner) Modifikasyonları	15
2.5.4 Baca Gazı Resirkülasyonu	16
2.5.5 Buhar Ve Su Enjeksiyonu	16
2.5.6 Akışkan Yatakta Yanma	17

	Sayfa
2.6. NO _x Gazlarının Giderilme Yolları	18
2.6.1 Baca Gazı Temizlemesi	18
2.6.2 Katalitik Bozunma	19
2.6.3 Katalitik İndirgeme	19
2.6.4 Absorpsiyon	21
2.6.5 Adsorpsiyon	22
3.0. ADSORPSİYON	23
3.1. Genel Tanım ve Türleri	23
3.2. Adsorplayıcı Maddelerin (Adsorbent) Özellikleri	26
3.3. Teknik adsorpsiyon Sistemleri	28
3.4. NO _x Adsorpsiyonu İle İlgili Literatür Araştırması	29
4.0. ADSORPLAYICI TASARIMI	32
4.1. Birinci Adsorpsiyon Kolonu İçin Hesaplamalar	39
4.2. İkinci Adsorpsiyon Kolonu İçin Hesaplamalar	50
5.0. BULGULAR	61
6.0. SONUÇ VE ÖNERİLER	63
EK 1 DENGE EĞRİSİNİN DENKLEMİNİ VEREN REGRESYON PROGRAMI	67
REFERANSLAR	69

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	SAYFA
Şekil 1. Tipik bir analitik NO _x tayin sistemi	12
Şekil 2. Baca gazındaki O ₂ ile NO _x emisyonunun değişimi	14
Şekil 3. Resirkülasyonun ve fazla havanın NO _x emisyonuna etkisi	16
Şekil 4. Ters akım prensibine göre çalışan bir adsorberin şematik gösterimi	35
Şekil 5. Regresyonla ve orijinal verilerle çizilen denge eğrileri	40
Şekil 6. Denge eğrisinin ortalama eğiminin bulunması	41
Şekil 7. I. Adsorber için denge eğrisi ve minimum operasyon doğrusu	43
Şekil 8. I. Adsorberde (1.5) (S _{smin}) için N _{tOG} 'nin bulunması	45
Şekil 9. I. Adsorberde (2) (S _{smin}) için N _{tOG} 'nin bulunması	48
Şekil 10. II. Adsorber için denge doğrusu ve minimum operasyon doğrusu	51
Şekil 11. II. Adsorberde (1.5) (S _{smin}) için N _{tOG} 'nin bulunması	53
Şekil 12. II. Adsorberde (2) (S _{smin}) için N _{tOG} 'nin bulunması	55
Şekil 13. Adsorbsiyon sisteminin şematik gösterimi	58

TABLULARIN LİSTESİ

	SAYFA
Tablo 1. Moleküler N_2 ve O_2 'den NO oluşumu için denge sabitleri	5
Tablo 2. $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ denge reaksiyonu için başlangıçtaki N_2/O_2 oranına bağlı olarak değişik sıcaklıklarda NO bileşimleri	6
Tablo 3. NO_2 oluşumuna ait denge sabitleri	6
Tablo 4. Taşıtın hızı ile egzoz gazı bileşiminin değişimi	7
Tablo 5. A.B.D'de çeşitli yıllarda NO_x emisyonları	8
Tablo 6. A.B.D'de 1970 yılına ait NO_x emisyonları	9
Tablo 7. Fiziksel ve kimyasal adsorbsiyonun karşılaştırılması	26
Tablo 8. NO_2 silikajel sistemi için $25^\circ C$ ve 1 atm'de denge verileri	34
Tablo 9. Dönüştürülmüş denge verileri	38
Tablo 10. Tasarımda kullanılan veriler	41
Tablo 11. I. ve II. Adsorbere ait sonuçlar	57
Tablo 12. parametreleri değiştirerek bulunan kolon yükseklikleri	60

SEMBOLLER

a	Cihaz kesit alanı (m^2)
a_p	Katı yüzey alanı/toplam hacim (m^2/m^3)
G_s	Inert komponentin akım hızı (kg/s)
G'_s	Birim alan başına hızı ($kg/m^2 s$)
G'	Relatif hava hızı ($kg/m^2 s$)
H_{tG}	Bir gaz transfer ünitesinin yüksekliği (m)
H_{tS}	Bir katı transfer ünitesinin yüksekliği (m)
H_{tOG}	Bir gaz transefer ünitesinin toplam yüksekliği (m)
k_s	Katı faz kütle transfer katsayısı ($mol/m^2 s$ (mol/m^3))
k_Y	Gaz tarafı kütle transfer katsayısı ($kg/m^2 s$ ağırlık kesri)
K_Y	Tüm gaz tarafı kütle transfer katsayısı ($mol/m^2 s$ mol kesri)
m	Denge eğrisinin eğimi
N_{tOG}	Transfer ünitelerinin sayısı
Q_{hava}	Havanın yoğunluğu (kg/m^3)
S_s	Silikajel hızı hızı (kg/s)
$(S_s)_{min}$	Minimum silikajel hızı hızı (kg/s ,
$(S_s)_{1.5}$	Minimum silikajel hızının 1.5 katı (kg/s)
$(S_s)_2$	Minimum silikajel hızının 2 katı (kg/s :)
S'_s	Birim alan başına silikajel hızı ($kg/m^2 s$:)
X	Adsorplanan maddenin katıdaki konsantrasyonu (kg adsorplanan /kg katı)
x_{max}	Adsorplanan maddenin sonsuz sayıda kademe durumunda konsantrasyonu (kg adsorplanan/kg katı)

- V_H Lineer hava hızı (m/s)
- V_S Lineer katı hızı (m/s)
- Y Adsorblanan maddenin gaz fazındaki konsantrasyonu
(kg adsorblanan/kg hava)
- Y_i^* Adsorblanan maddenin denge konsantrasyonu
(kg adsorblanan / kg hava)
- Z Adsorber yüksekliği (m)

1.0 GİRİŞ VE AMAÇ

Hava kirliliğine neden olan gazlar (NO_x , SO_2 , CO , CO_2 gibi) arasında azot oksitler önemli yer tutar. NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$ karışımı) teşekkülüne çeşitli durgun ve hareketli kaynaklar neden olur. Durgun kaynaklar kömür, fuel-oil ve doğal gaz kullanan sanayi tesisleri, kuvvet santralleri ve kimyasal ürünleri üreten ve kullanan muhtelif endüstrilerdir. Özellikle motorlu kara taşıtlarını içeren hareketli kaynaklar da, yakıtların yanması sonucu doğan, benzer problemlere neden olur.

Katı, sıvı ve gaz yakıt kullanan bütün proseslerde azot oksitler meydana gelir. Kimyasal endüstriler arasında ise nitrik asit, patlayıcı madde ve gübre üreten ve bakır işleyen metalurjik tesisler sayılabilir.

NO_x emisyonunun azaltılması için ilk yol; yanma proseslerinin uygun tasarımı ve çalışma şartlarının uygun seçimidir. Ancak birçok kurulu tesiste bu hususun gerçekleştirilmesi büyük yatırımlara neden olacağından, çıkan gazların adsorbsiyon, absorbsiyon veya yoğunlaştırma yolu ile sonradan ortâmdan uzaklaştırılması tercih edilir.

Bu konudaki literatür bilgileri ancak laboratuvar ölçeğindeki çalışmalarla sınırlı olup, henüz endüstriyel ölçekte uygulanabilen bir sisteme rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, azot dioksit gazının giderilmesini sağlayacak hareketli yataklı (moving bed) bir adsorbsiyon kolununun tasarımı yapılmıştır. Hareket eden yatak olarak silika jel seçilmiş, tasarımda, 1 atm. ve 25°C koşullarında literatürden [1] sağlanan deneysel NO₂-silikajel denge verileri kullanılmıştır. Tasarım parametreleri olarak besleme gazındaki NO₂ miktarı, besleme hızı, gazın kolondan çıkış konsantrasyonu, jel hızı, kolon çapı alınıp bunlara bağlı olarak gerekli kolon yüksekliği belirlenmiştir.



2.0 GENEL VE TEORİK BİLGİ

2.1 Azot Oksitleri (NO_x)

Azotun başlıca kararlı oksitleri, NO (nitrik oksit), NO_2 (nitrojen dioksit), N_2O (nitroz oksit), N_2O_3 (nitrojen trioksit) ve N_2O_5 (nitrojen pentaoksit)'dir. NO_3 ise azotun kararsız bir oksididir.

Azotun bu oksitlerinden atmosferde önemli miktarlarda bulunanlar N_2O , NO ve NO_2 dir. Dolayısıyla hava kirliliğine yol açan da bu üçüdür. Ancak N_2O inert bir gazdır ve anastezik karakterlidir. Üstelik N_2O nun doğal konsantrasyonu 0,5 ppm [2] olup biyolojik zehir etkisi için gerekli eşik değerinin altındadır.

2.1.1 Nitrik Oksit (NO)

Azot monoksit (NO), renksiz ve kokusuz bir gazdır. Doğal konsantrasyonu 0,5 ppm'in [2] altındadır. Bu konsantrasyonlarda insan sağlığı açısından biyolojik zehir etkisi önemsizdir. Ancak NO, NO_2 'nin oluşumunu başlatır ve fotokimyasal duman oluşumunda da aktif bir komponent olup hava kirliliğine yol açan reaksiyonları başlatır. Bu yüzden NO'nun yakma ünitesinde kontrolü hava kirliliğinin önlenmesinde çok önemlidir.

Azot monoksit yüksek sıcaklıklı yanma proseslerinde aşağıda verilen Zeldovich mekanizmasına göre teşekkül eder [3].



Toplam reaksiyon ise,



şeklindedir.

Azot monoksit için tespit edilen eşik değer 25 ppm'dir [4].

2.1.2 Azot Dioksit (NO₂)

NO₂ kırmızımsı kahve renkli, korozif ve toksik bir gazdır. Renkli olduğundan dolayı, 1 ppm konsantrasyonunda dahi gözle görülebilir. NO₂ görünür ışığı absorplar kısa dalga boyunda absorplama daha kuvvetlidir. Normal sıcaklıkta NO oksitlenerek NO₂ teşekkül eder.



Azot dioksit için tespit edilen eşik 'değer 5 ppm' dir (5).

saatlik periyot içerisinde 25 ppm. NO_x e maruz kaldığında solunum sisteminde rahatsızlıklar başlar;

30-60 dakika süreyle 100-150 ppm. NO_x'e maruz kalmak solunum ödemi yapar. 200-700 ppm. konsantrasyon aralığında ise çok kısa süre ile maruz kalmak bile solunum sisteminde yaptığı tahribattan dolayı, 5-8 saat içersinde insanı ölüme götürür [4,5].

2.2. NO ve NO₂ Teşekkülünün Termodinamiği

Verileri yorumlamak, yanma proseslerinde bir takım modifikasyonlar yapmak ve yeni yanma proseslerini dizayn edebilmek için NO ve NO₂ teşekkülünün termodinamiği bilinmelidir. NO ve NO₂ aşağıdaki denge reaksiyonları ile oluşur.



NO oluşumuna tekabül eden denge sabiti Tablo 1'de de görüldüğü gibi sıcaklıkla doğru orantılıdır.

Tablo 1 : Moleküler N₂ ve O₂ den NO oluşumu için denge Sabitleri [2].

N ₂ + O ₂ ⇌ 2 NO	T (°K)	Kp
$K_p = \frac{(P_{\text{NO}})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{O}_2})}$	300	1.0x10 ⁻¹⁵
	1000	8.7x10 ⁻⁵
	1200	5.3x10 ⁻⁴
	1500	3.3x10 ⁻³
	2000	2.0x10 ⁻²
	2500	5.9x10 ⁻²

1000°K nin altında denge sabiti çok küçük olduğundan bu sıcaklıkta dengedeki NO miktarı da çok azdır. Sıcaklık artıkça dengedeki NO miktarı artacaktır. Dengedeki NO miktarının sıcaklıkla değişimi iki farklı N₂/O₂ oranı için Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2 : N₂ + O₂ ⇌ 2 NO denge reaksiyonu için başlangıçtaki N₂/O₂ oranına bağlı olarak değişik sıcaklıklarda NO bileşimleri [2].

T (°K)	4 N ₂ /O ₂ - ppm NO	40 N ₂ /O ₂ - ppm NO
1200	210	80
1500	1300	500
1800	4400	1650
2000	8000	2950
2200	13100	4800
2400	19800	7000

NO + $\frac{1}{2}$ O₂ ⇌ NO₂ denge reaksiyonu için denge sabitinin sıcaklıkla değişimi Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3 : NO₂ oluşumuna ait denge sabitleri [2].

NO + $\frac{1}{2}$ O ₂ ⇌ NO ₂	T (°K)	K _p
$K_p = \frac{P_{NO_2}}{(P_{NO}) (P_{O_2})^{1/2}}$	300	10 ⁶
	500	1.2x10 ²
	1000	1.1x10 ⁻¹
	1500	1.1x10 ⁻²
	2000	3.5x10 ⁻³

Tablo 3 de de görüldüğü gibi NO₂ oluşumu artan sıcaklıkla azalmaktadır. Kp'nin en yüksek değerinin 300°K'e tekabül etmesi NO₂ nin normal atmosfer sıcaklığında kolayca oluşabileceğine delildir.

2.3 NO_x Kaynakları

NO_x oluşumuna yol açan başlıca kaynaklar, hareketli kaynaklar denilen motorlu kara taşıtları ile durgun kaynaklar denilen sanayi tesisleri ve kuvvet santralleridir.

Benzinli ya da dizelle çalışan kara taşıtlarında yanma sonucu oluşan egzoz gazının önemli bir bölümünü NO_x ler teşkil eder. Egzoz gazı bileşimini etkileyen en önemli etkenlerden birisi Hava/Yakıt oranıdır. Bu oran arttıkça CO emisyonu azalır; buna karşılık NO_x miktarı artar. Bu yüzden tasarımda Hava/Yakıt oranı önemli bir parametre olmaktadır. Öte yandan egzoz gazı bileşimi taşıtın hızı ile de yakından ilgilidir. Tablo 4'de taşıtın hızı ile egzoz gazı bileşiminin değişimi gösterilmiştir.

Tablo 4 : Taşıtın hızı ile egzoz gazı bileşiminin değişimi [3].

Taşıtın Durumu	Yanmamış HC (ppm)	% CO	NO _x (ppm)	% H	% CO ₂	% H ₂ O
Rölanti	750	5.2	30	1.7	9.5	13
Hareket halinde	300	0.8	1500	0.2	12.5	13.1
Hızlanma	400	5.2	3000	1.2	0.2	13.2
Yavaşlama	4000	4.2	60	1.7	9.5	13.0

Yıllar itibariyle taşıt sayısının artmasına paralel olarak NO_x emisyonu da doğal olarak artmaktadır. ABD'de motorlu taşıtların çeşitli yıllara ait NO_x emisyonları Tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5 : ABD'de çeşitli yıllarda NO_x emisyonları [2].

Yıl	$\text{NO}_x \cdot 10^6$ ton/yıl
1966	7.6
1968	8.1
1970	10.6
1973	16.2

NO_x emisyonuna yol açan durgun kaynakların başında, fosil yakıtları yakan tesisler gelmektedir. Özellikle elektrik santralleri NO_x emisyonu bakımından ilk sırayı almaktadır. Örneğin; 1968 yılında ABD'de sabit kaynaklardan yayılan toplam 9×10^6 ton NO_x 'den 3×10^6 tonu elektrik santrallerinden oluşmuştur. Dahasonra 2×10^6 ton ile endüstriyel yanmanın olduğu tesisler gelmektedir.

HNO_3 fabrikaları, HNO_3 'in oksitleyici olarak kullanıldığı adipik asit, tereftalik asit fabrikaları ve organik bileşiklerin nitrolandığı endüstrilerde de NO_x oluşur. Bu sayılan endüstriler NO_x oluşumuna neden olan kimya endüstrilerindedir.

Durgun kaynaklar arasında sayılan kimya endüstrisi- nin NO_x emisyonu açısından payı düşüktür. Örneğin; 1973 yılında ABD'de kimya sanayinin NO_x emisyonu toplam emisyon içerisinde % 0.9 olmuştur. Ancak fosil yakıtları kullanılan diğer durgun kaynaklarda bu oran % 43.8 gibi yüksek bir değere sahiptir (7).

1970 yılında ABD'de durgun ve hareketli kaynakların NO_x emisyonları Tablo 6'da ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 6 : ABD'de 1970 yılına ait NO_x emisyonları [7]

Kaynak	Emisyon (10 ⁶ ton/yıl)	
1) Ulaşım Araçları	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) Demir Yolları	0.1	0.4
d) Madde Taşıyan Araçlar	0.2	0.9
e) Ara Yollar	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) Odun	0.1	0.4
3) Kimya Endüstrisi	0.2	0.9
4) Diğerleri	0.9	4.0
T O P L A M	20.8	100

NO_x emisyonu proste kullanılan yakıtın cinsi ile de yakından ilgilidir. Aynı bir ısıl değeri elde etmek için kömür, fuel-oil ya da doğal gaz kullanılması farklı NO_x emisyonlarına yol açar. Örneğin; bir elektrik santralinde 10⁹ Btu ısı elde etmek için kömür, fuel-oil, doğal gaz kullanılması halinde oluşacak NO_x emisyonları, bu santraller için teşkil edilen NO_x emisyonu standartları esas alınarak (980 kg NO_x/ton kömür; 47 kg NO_x/ton fuel-oil; 6.3 kg NO_x/milyon lt gaz) şöyle hesaplanabilir [2] :

10⁵ cal ısı elde edildiğinde oluşacak NO_x emisyonları:
Kömür için: (980 kg NO_x/ton kömür) (10⁶) x(1200) x(252)/(454)tonkömür/cal=
6.5x10¹²kgNO_x/cal=6.5x10¹⁷kgNO_x/10⁵cal,fuel oil için;(47kgNO_x/ton fuel oil)
(10⁶) (18000) (252)/(454) ton fuel oil/cal=4.7x10¹¹kgNO_x/cal=4.7x10¹⁶kgNO_x/10⁵cal,
doğal gaz için;(6.3kgNO_x/milyon lt gaz) (10⁶) (252000) x (28.3) milyon lt gaz/cal
=5.6x10¹⁰kgNO_x/cal=5.6x10¹⁵kgNO_x/10⁵cal

Bu sonuçlardan da görüleceği gibi aynı bir ısıl değer esas alınarak hesaplar yapıldığında, NO_x emisyonu açısından Kömür > Fuel-oil > Doğal gaz şeklinde bir sıralama yapmak mümkündür. Bu arada, kömürün NO_x emisyonu bakımından başta gelmesini kömürdeki kimyasal bağlı azota bağlayabiliriz.

2.4. NO_x Ölçüm Metodları

Durgun ve hareketli kaynakların yaydığı çevre havasındaki ve deneysel çalışmalardaki NO_x konsantrasyonunun hassas bir şekilde ölçülmesi önemli bir husustur. Özellikle, deneysel çalışmalarda oldukça düşük konsantrasyon aralıklarında çalışıldığı için, derişimin hassasiyetle belirlenmesi gerekir.

NO_x derişiminin belirlenmesinde kullanılan çeşitli metoöları üç grupta toplayabiliriz (8):

- (1) Otomatik metod (chemiluminescent)
- (2) Analitik metod
- (3) Dedektör tüp metodu

2.4.1 Otomatik Metod (chemiluminescent)

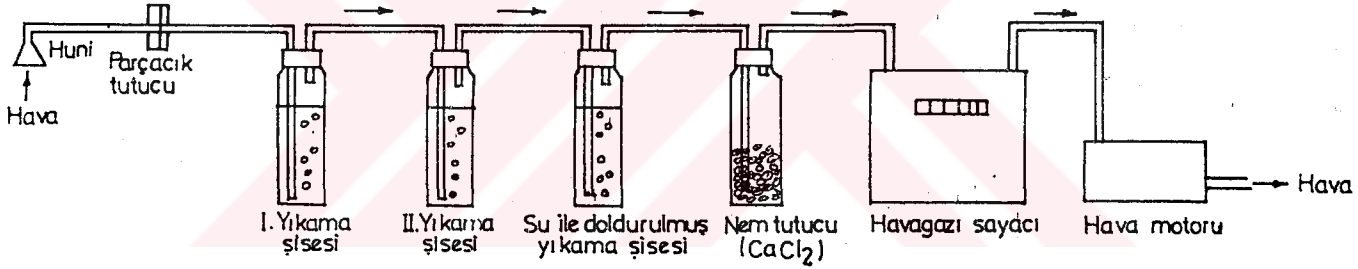
Bu metoda ışıklıreaksiyon metoduda denir. metodun esası, indirgenmiş veya atmosferik basınca yakın basınçta NO ile O₃ un reaksiyona girmesine dayanır. NO₂ derişimini belirlemek için NO₂ önce NO'e indirgenir, sonra derişimi ölçülür. Metod özellikle NO₂'in 0.005-100 ppm. aralığındaki konsantrasyonları için kullanılır.

Bu amaçla kullanılan birçok ticari analiz cihazı vardır.

2.4.2 Analitik Metod

Oldukça yaygın kullanılan analitik metod "Saltzman Metodu" diye de bilinir. Saltzman metodu diazo tuzu ile nitrit iyonunun renkli bir azo boyası veren spesifik bir reaksiyonuna dayanır. Ölçme, kolorimetrik olarak yapılır. Bu metod daha çok atmosferde 5 ppm'e kadar olan NO_2 konsantrasyonunu belirlemek için kullanılır.

Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi'nde kullanılan tipik bir analitik NO_x tayin sistemi Şekil-1'de verilmiştir.



Şekil-1 Tipik bir analitik NO_x tayin sistemi

2.4.3 Dedektör Tüp Metodu

Bu metod ile NO_2 veya $\text{NO} + \text{NO}_2$ karışımının 0.5 ppm'e kadar olan derişimleri belirlenebilir. Ölçüm yapılırken, hava NO_2 'e hassas bir indikatör ile silika jel içeren tüpten geçirilir. Tüpten doğal hava geçince indikatörün rengi değişir; meydana gelen rengin şiddetinden NO_2 derişimi tesbit edilir. NO derişimini ölçmek için NO önce NO_2 'e yük-

seltgenir. Bu amaç için tüp. bir oksitlevici ile birlikte kullanılır [8].

2.5 NO_x Kontrol Teknikleri

NO_x kaynakları ve termodinamiği ile ilgili bölümlerde de açıklandığı gibi, NO_x'ler yanmanın olduğu proseslerde, özellikle yüksek sıcaklıklı yanma proseslerinde meydana gelir. Bu durumda NO_x emisyonunu azaltmanın bir yolu yanma proseslerinin emisyonu azaltacak yönde tasarımı ve çalışma şartlarının gözden geçirilmesidir.

Genel olarak NO_x oluşumunu etkileyen başlıca parametreler; sıcaklık, kalma süresi, derişim ve karışma derecesidir. NO_x oluşumunu kontrol etmek için üzerinde durulan parametreler ise; hava/yakıt oranı, yanma havasının sıcaklığı, yanma bölgesindeki soğutma derecesi, fırın-yakıcı konfigürasyonudur.

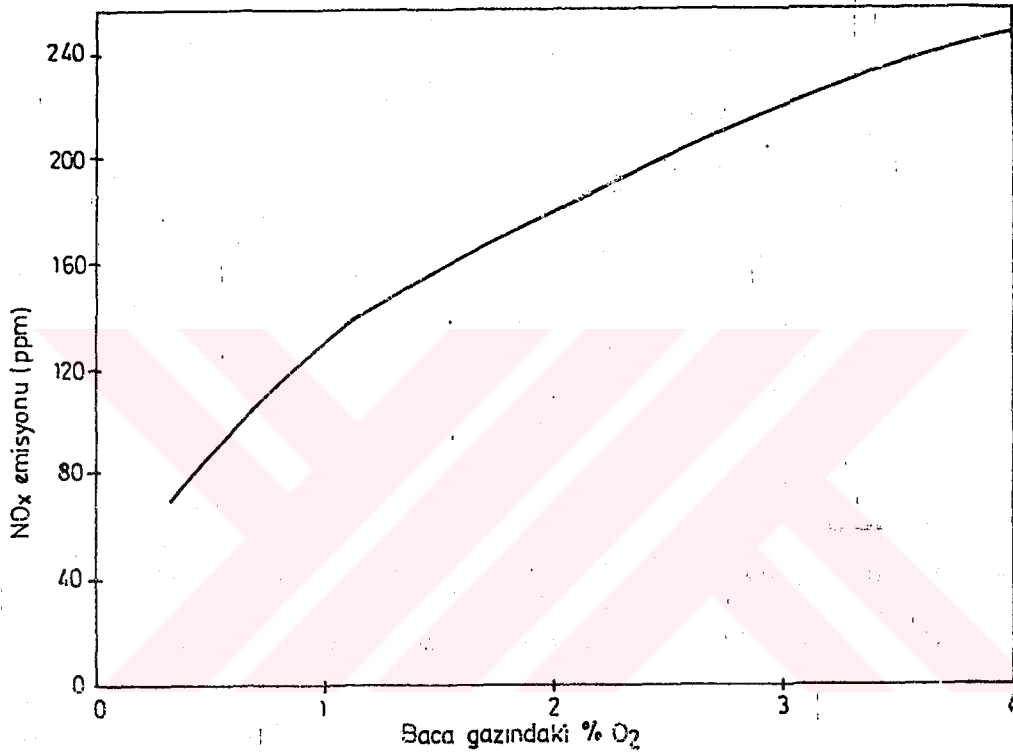
NO_x oluşumunu etkileyen parametreler gözönüne alınırsa, oluşumu azaltmak için pik sıcaklığını azaltacak ve ısı transfer hızını artıracak bir tasarımın yapılması ve kullanılan oksijenin azaltılması gerektiği anlaşılır.

2.5.1 Az Fazla Hava ile Yanma

Bilindiği gibi birçok yanma prosesinde, tam yanma için gerekli olan havadan daha fazlası kullanılır. Bu şekilde, hava ile yakıt arasındaki zayıf karışmanın etkile-

rinin giderilebileceği ve böylelikle tam yanmanın sağlanabileceği düşünülür. Normal kazan üniteleri % 10-20 fazla hava ile çalışır.

Şekil-2'de Fuel-oil yakan bir kazanda fazla havanın NO_x emisyonuna etkisi görülmektedir.



Şekil-2 Baca gazındaki O₂ ile NO_x emisyonunun değişimi [27]

Grafikten de görüleceği gibi baca gazındaki O₂, bir başka deyişle kullanılan fazla hava miktarı arttıkça, NO_x derişimi de artmaktadır. Burada baca gazındaki % 1 O₂ yaklaşık % 5 fazla havaya tekabül etmektedir.

Az fazla hava kullanımı NO_x emisyonunu azaltmakla beraber, CO ve yanmamış hidrokarbon emisyonunun artmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden az fazla hava ile yakma tekni-

ğinin dikkatli uygulanması gerekir. Bunun için de teknik uygulanırken, özel kontrol cihazları ve hassas denetleyici cihazlar kullanılır.

2.5.2 İki Kademeli Yanma

İki kademeli yanmanın amacı, pik sıcaklığını düşürmektedir. Bu tekniğin uygulandığı kazanlarda, stokiometrik havanın önce % 95'i yakıcıya verilir. Kalan % 5 hava ise yakıcının üzerinden tam yanmayı sağlamak üzere ikinci kademede enjekte edilir. Bu yolla fuel-oil yakan tesislerde NO_x emisyonunda % 35'e varan azalma gözlenmiştir [3]. Bu teknik ilk kademede O_2 ihtiyacının stokiometrik miktardan daha az kullanılmasını gerektirir. Isının bir kısmı kademeler arasında giderilir. Böylece 2.kademede pik sıcaklığından daha düşük olur.

2.5.3 Yakıcı (Burner) Modifikasyonları

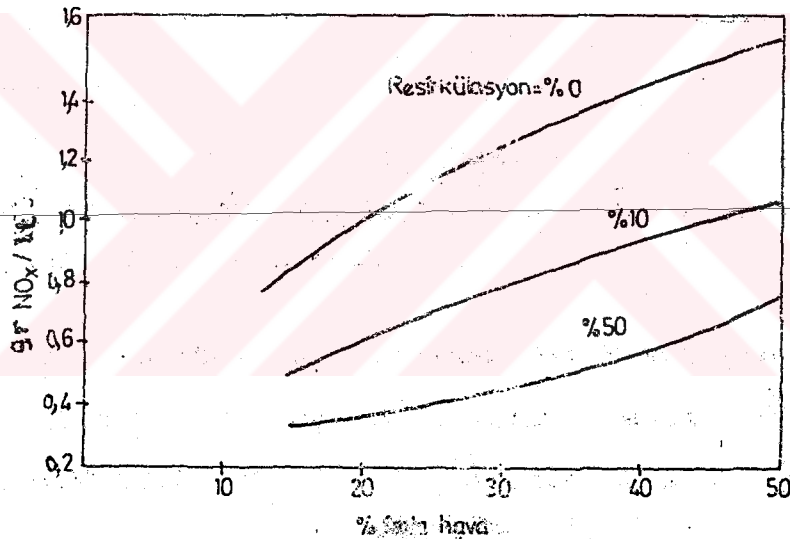
Emisyon açısından yakıcı aralıkları ve yerleştirilme şekilleri çok önemlidir. Yakın şekilde yerleştirilmiş yakıcılar pik sıcaklığının ve NO_x emisyonunun artmasına sebep olur.

Yakıcı aralıklarına ve yerleştirilmelerine göre; teğetsel ateşleme sisteminde yakıcılar kazanın köşelerine yerleştirilir. Bu yöntem ile NO_x emisyonunda % 50 azalma sağlanabilir. Güç santrallerinde ise bu metodun kullanılması ile NO_x emisyonunda % 30-40 azalma gözlenmiştir [6].

2.5.4 Baca Gazı Resirkülasyonu

Bu teknikte, baca gazının bir kısmı yanma bölgesine geri gönderilir. Böylece resirküle edilen gaz pik sıcaklığını düşürür. Bu ise NO_x emisyonunda azalma sağlar.

Metod oldukça etkilidir. Bir kullanın kazanında NO_x emisyonunda % 20, fuel-oil yakan domestik ısıtma fırınının da (heating furnace) % 70'e varan azalmalar gözlemlenmiştir [6]. Şekil-3'de resirkülasyon ve fazla hava yüzdesinin NO_x emisyonuna etkisi gösterilmiştir.



Şekil-3 Resirkülasyonun ve fazla havanın NO_x emisyonuna etkisi [2]

2.5.5 Buhar ve Su Enjeksiyonu

Bilindiği gibi alev sıcaklığı NO_x oluşumunu etkileyen önemli bir parametredir. Bu sıcaklık buhar veya su enjeksiyonu ile düşürülebilir. Böylece NO_x emisyonunda azalma sağlanabilir.

Su enjeksiyonu içten yanmalı bir motor için daha çok etkilidir. Buhar enjeksiyonu ise gaz ve fuel-oil yakan kazanlarda daha etkilidir. Kömür yakan kazanlarda ise bu teknik henüz düşünülmemektedir.

Su ve buhar enjeksiyonu korozyonun artmasına yol açacağından bir dezavantajdır.

Literatürde büyük kullanımlı kazanlarında buhar veya su enjeksiyonu tekniğinin kullanımına raslanılmamıştır. Ancak bazı gaz türbünlerinde kullanıldığı tesbit edilmiştir (6).

2.5.6 Akışkan Yatakta Yanma

~~Fosil yakıtların akışkan yatakta yakılması NO_x emisyonunu azaltmak açısından uygun bir tekniktir. Çünkü akışkan yatakta sağlanan iyi bir ısı transferinden ötürü, pik sıcaklığı diğer sistemlerdeki pik sıcaklığına göre daha düşük olur.~~

Bu hususta Argonne National Laboratuvarında akışkan yatakla yapılan çalışmada, kireçtaşı kullanılarak NO_x emisyonu % 20-40 (300 ppm) nispetinde azaltılmıştır [5]. Yine akışkan yatakta $CaSO_4$ kullanılarak ve iki kademeli yakma tekniği uygulanarak NO_x emisyonu 615 ppm'den 220 ppm'e düşürülmüştür [6].

2.6 NO_x Gazlarının Giderilme Yolları

Bundan önceki bölümde anlatılan NO_x kontrol teknikleri yanma prosesi sırasında oluşacak NO_x miktarını azaltmaya yöneliktir. Oysa bazı proseslerde direkt olarak yanmanın kontrolü, dolayısı ile NO_x miktarının kontrolü mümkün olmamaktadır. Bu durumda NO_x gazlarının, atmosfere verilmeden önce giderilme yolları araştırılmalıdır. Bu hususta kullanılabilecek metodlar şunlardır :

- (1) Baca gazı temizlenmesi,
- (2) Katalitik bozunma,
- (3) Katalitik indirgeme,
- (4) Absorpsiyon,
- (5) Adsorpsiyon

2.6.1 Baca Gazı Temizlenmesi

Bu metod, yanma prosesinde modifikasyonların yapılamadığı sistemler için etkili bir NO_x giderme metodudur. Aslında bu metod SO_x gazları için de uygulanmaktadır. Ancak SO_x gazları için elde edilen verimi, NO_x gazları için elde etmek zordur. Çünkü, NO_x'ler içinde önemli yer tutan NO gazının çok kararlı olması ve çözünürlüğünün azlığı verimi düşürmektedir.

Kireç (CaO) veya kireçtaşı (CaCO₃)'nin sulu süspansiyonları SO₂, NO ve NO₂'i uzaklaştırmada kullanılır.

maktadır. Bu amaçla kullanılan kireçtaşı ıslak-yıkama (wet-scrubbing) prosesinin iki temel türü vardır. Birincisinde kuru kireçtaşı direkt olarak kazan fırınına enjekte edilir Reaksiyondan sonra katı, kalsine edilerek yıkayıcıda tekrar kullanılır. İkinci metodda ise kireçtaşı direkt olarak yıkayıcıya verilir. Her iki durumda da katı reaktif bulamaç şeklindedir ve SO_x ve NO_x 'lerle birleşir. Pilot ölçekte yapılan çalışmalarda NO_x giderilmesinin % 60-70, SO_x giderilmesinin % 97-99 olduğu rapor edilmiştir [6]. ABD'deki bir güç santralinde kireçtaşı ile yapılan çalışmada ise NO_x giderilmesi % 20 olmuştur [6].

2.6.2 Katalitik Bozunma

Çeşitli katalizörlerle NO 'in direkt olarak azot ve oksijene ayrışması katalitik bozunmadır. Ancak literatürde bu bozunma için reaksiyon hızının oldukça düşük olduğu belirtilmektedir [2]. Bu bozunma reaksiyonunu gerçekleştirebilecek, yeterli aktiviteye sahip, bir katalist henüz bulunamamıştır.

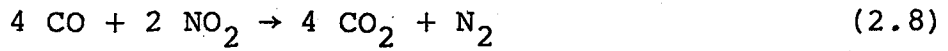
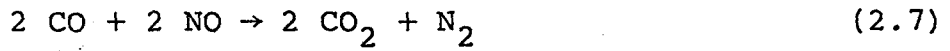
2.6.3 Katalitik İndirgeme

NO 'in bir başka bileşikle reaksiyonu NO 'i "selektif" veya "selektif olmayan" yoldan moleküler azota indirger. Selektif indirgemedede, eklenen reaktant NO 'i indirger. Selektif olmayan indirgemedede ise, öncelikle fazla O_2 tüketilmektedir. Gerekli reaktant miktarının azlığından dolayı se-

lektif indirgeme tercih edilir.

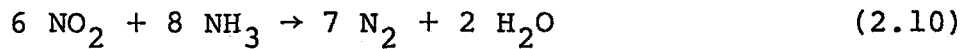
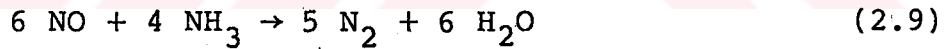
Selektif indirgemedede H₂, CO, NH₃ veya H₂S gazları reaktant gaz olarak kullanılabilir. Bu arada Pt, Pd vb. gibi uygun bir katalizörde kullanılır.

Örneğin; reaktant gaz olarak CO kullanılıyorsa indirgeme ;



şeklinde gerçekleşir. Ancak burada bir kısım CO'in reaksiyona girmemesi durumunda CO kirliliği ortaya çıkar.

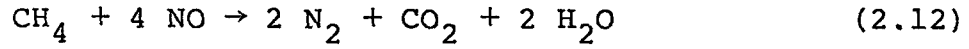
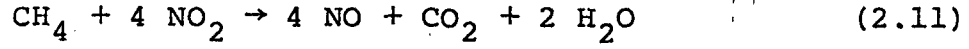
İndirgeme hususunda uzun süreden beri bilinen reaktanlardan birisi NH₃'dir. Özellikle, nitrik asit tesislerinde bu metod uygulanmaktadır. Reaksiyon;



şeklindedir.

Reaksiyonda dikkat edilecek nokta, sıcaklığın 720-1000°C arasında olmasıdır. Eğer sıcaklık yükselirse, NH₃ NO_x'le oksitlenir. Daha düşük sıcaklıklarda ise amonyum nitrat oluşur. Burada Gibbs enerji değişimi negatif ve değeri de oldukça yüksek olduğundan bu reaksiyon kendiliğinden oluşur.

Selektif olmayan indirgemede, NO_x elementel azota dönüşür. Reaktant olarak CH_4 veya H_2 kullanılabilir. CH_4 kullanımı halinde reaksiyon;



şeklinde olup, oldukça egzotermiktir.

İndirgemede Pt, Pd gibi soy metal ya da bakır oksit gibi soy olmayan metal katalizörler kullanılabilir.

2.6.4 Absorpsiyon

NO_x gazları su, hidroksit ve karbonat çözeltileri, H_2SO_4 ve organik çözeltiler tarafından absorplanabilir.

En iyi absorpsiyon NO/NO_2 molar oranının 1:1 olduğu durumda gerçekleşir.

NO_x gazlarının H_2SO_4 de absorpsiyonu öteden beri bilinmektedir. H_2SO_4 ile absorpsiyonda mor (violet) asit denilen $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NO}$ ve nitrosil sülfürik asit (NOHSO_4) oluşur reaksiyon;



şeklindedir. Baca gazındaki nem reaksiyonun sola ilerlemesine sebep olur. Bu durumu önlemek için absorpsiyon 400°C in üzerinde gerçekleştirilir.

2.6.5 Adsorpsiyon

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



3.0 ADSORPSİYON

3.1 GENEL TANIM VE TÜRLERİ

Adsorpsiyon, gaz, buhar ve sıvıların katı adsorplayıcıların kapiler yüzeylerinde toplanmasıdır. Günümüzde adsorpsiyonun pek çok uygulaması vardır. Örneğin; havadan ya da diğer gazlardan nemin, bazı endüstriyel gazlardan koku ve safsızlıkların giderilmesi ve hidrokarbon gazlarının fraksiyonu adsorpsiyon yolu ile gerçekleştirilen işlemlerdir. Gazolinden çözünmüş nemin, petrol ürünleri ve şeker çözeltilerinden rengin giderilmesi, suyun istenmeyen renk ve kokudan arıtılması da sıvı adsorpsiyonuna örnek verilebilir.

İki temel adsorpsiyon tipinden "fiziksel" adsorpsiyonda gazlar Van der Waals kuvvetleri ile adsorplayıcının yüzeyine çekilir ve moleküller arası kuvvetlerden dolayı gazlar sıvı halde yoğunlaşır. Yani katı ile gaz molekülleri arasındaki çekim kuvveti gaz moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetinden büyükse, gaz katı üzerinde yoğunlaşır. Genellikle adsorplanan madde katının kristal yapısına nüfuz etmez, yüzeyinde tutulur. Düzgün bir yüzey üzerinde adsorplanan tabaka birkaç molekül kalınlığından daha fazla değildir. Ancak poröz bir katının kapilerlerinde bu yüzey adsorpsiyonuna ek olarak kapiler yoğunlaşma olayı da gerçekleştiği için adsorplanan toplam miktar, düz yüzeylere kıyasla önemli miktarda artar. Fiziksel adsorp-

siyon tersinirdir. Yüksek basınç ve düşük sıcaklık gaz-katı arasındaki egzotermik dengenin lehinedir. Tersinir karakterinden dolayı, kullanılmış katı adsorplayıcılar rejenere edilerek yeniden kullanılabilir.

Aktifleştirilmiş adsorpsiyon olarak da bilinen "kimyasal" adsorpsiyonda ise, katı ile adsorplanan madde arasında kimyasal bir etkileşme söz konusu olup kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde enerji açığa çıkar. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinmezdir ve desorpsiyon sırasında katının yapısı kimyasal değişime uğrar.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayıran kriterlerden en önemlisi adsorpsiyon prosesindeki ısı değişimidir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı 2-6 kkal/mol mertebesinde dir. Kimyasal adsorpsiyonda ise bu ısı 10-50 kkal/mol mertebesinde dir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayıran ikinci kriter prosesin hızı ve özellikle hızın sıcaklığa bağlılığıdır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok hızlı olduğundan, gözlenen hız adsorpsiyon prosesi yerine moleküllerin yüzeye transfer oluş hızı ile kontrol edilir. Kimyasal adsorpsiyon hızı, fiziksel adsorpsiyon hızına göre düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon prosesleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilir ve bu yüzden ancak belirli bir minimum üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızla gelişir (aktifleşmiş kimyasal adsorpsiyon).

Bazı sistemlerde ise kimyasal adsorpsiyon çok düşük sıcaklıklarda bile hızla oluşur. Bu durumda aktivasyon enerjisi sıfıra yakındır. Örneğin; hidrojen ve oksijenin kimyasal adsorpsiyonu birçok temiz metal yüzeylerinde sıvı azot sıcaklığında gerçekleşir. Bu tür adsorpsiyona "aktifleşmemiş kimyasal adsorpsiyon" denir.

İki adsorpsiyon olayını ayırmaya yarayan üçüncü kriter desorpsiyon hızıdır. Fiziksel olarak adsorplanmış bir maddenin desorpsiyon aktivasyon enerjisi mol başına 1-2 kkal'yi geçmez. Oysa kemisorpsiyon ile adsorplanmış bir maddenin desorpsiyonunda bu enerji mol başına genellikle 20 kkal'den fazladır [15].

Bu hususta kullanılan bir başka kriter de adsorplanan madde miktarının sıcaklığa bağlılığıdır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan gaz miktarı artan sıcaklıkla azalır. Proses basıncında normal kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıklarda önemli miktarlarda fiziksel adsorpsiyon olmaz. Fakat, kaynama noktasının hatta maddenin kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda önemli derecede kimyasal adsorpsiyon olur.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırtetmeye yarayan bir başka kriter de spesifikliktir. Fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir. Adsorplanan maddenin kısmi basıncının doyumluk buhar basıncına oranının yeterince yüksek olması şartıyla, verilen bir gaz için fiziksel adsorpsiyon her yü-

zeyde oluşur. Oysa kemisorpsiyonda katının yüzeyinde cereyan eden bir kimyasal reaksiyon olduğundan, kimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi de reaktantların tabiatına bağlıdır. Dolayısıyla kemisorpsiyon ancak adsorbent ile adsorblanan arasında bir kimyasal bağ teşkil ederek gerçekleşir. Bu açıdan kemisorpsiyon spesifiktir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırmada kullanılan bu kriterler Tablo 7'de özetlenmiştir.

Tablo 7 : Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

Parametre	Kimyasal Adsorbsiyon	Fiziksel Adsorbsiyon
Bağ kuvvetleri	Intramoleküler	İntermoleküler
Adsorblayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorblanan	Kimyasal reaktif buharlar	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar
Tersinirlik	Tersinir ve tersinmez	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı veya yavaş	Hızlı ve difüzyonla limitli
Sıcaklığa Bağlılık	Kompleks	Artan sıcaklıkla azalır
Entalpi Etkisi	Çoğunlukla ekzotermik, reaksiyon ısıları mertebesinde	Daima egzotermik, yoğunlaşma ısıları mertebesinde

3.2 Adsorplayıcı Maddelerin (Adsorban) Özellikleri

Tipik adsorplayıcı maddeler oldukça porözdür ve bu nedenle de yüzey/hacim oranı büyüktür. Adsorbentin birim ağırlığı başına yüzey alanının büyüklüğü nisbetinde

adsorpsiyon verimi artar.

Pek çok katı madde adsorbent olarak kullanılabilceği halde, ancak bazıları iyi adsorbent özelliği taşır. Aktifleştirilmiş kil, aliminyum oksitleri, özellikle boksit, aktif karbon, çeşitli zeolitler ve silika jel en çok kullanılan adsorplayıcılarıdır.

Bu adsorplayıcıların spesifik maddelere karşı tercihli afiniteleri, onların endüstriyel çapta uygulanmasına neden olur. Aslında tüm adsorplayıcılar organik çözücü, safsızlık ve gazlardaki nemi adsorplama niteliğine sahiptir. Ancak bu maddelerden herbiri polar olan veya olmayan gaz ve buharlara karşı ayrı afinite gösterir. Su buharı polar bir bileşiktir. Organik buharlar polar değildir. Silisyum ve metallerin oksitleri polar bileşikler için afinite gösterir. Aktif karbon, polar olmayan maddeler için geniş çapta kullanılır. Silikajel ve aliminyum oksit, su miktarı organiklerden fazla olduğu takdirde tercihan suyu adsorplar. Ancak bu adsorplayıcılar sıvı su mevcudiyetinde parçalandığı için, desorpsiyon işlemlerinde ıslak buhar kullanılmamalıdır. Fakat bu iki madde dekantasyondan elde edilen su ile doymuş çözücülerin kurutulmasında başarı ile kullanılabilir.

3.3 Teknik Adsorpsiyon Sistemleri

Bir adsorpsiyon cihazının asıl fonksiyonu gaz ile katı adsorplayıcıyı direkt temasa getirmektir. Bu temas, yatay veya dikey şekilde yerleştirilmiş olan,

- (a) Sabit yataklı (fixed bed)
- (b) Hareketli yataklı (moving bed) veya
- (c) Akışkan yataklı (fluidized bed)

sistemlerde sağlanır.

Sabit yataklı adsorberler gaz akımı için yüksek temas yüzeyi sağlar. Ancak bu tür reaktörlerde basınç düşüşünün önemli seviyelerde olması, kanallaşma problemleri ve sıcaklık kontrolü gibi problemler proses maliyetini oldukça artırır bu yüzden ancak küçük çaptaki prosesler için uygulanabilir.

Büyük ölçekteki sürekli işlemler için akışkan yataklı ve hareketli yataklı sistemler kullanılır. Bu tür adsorberlerde katıya daha fazla gaz yüklemek mümkündür ve sabit yataklı sistemlerde karşılaşılan kanallaşma problemleri de kısmen ortadan kaldırılmış olur. Ayrıca bu sistemlerde desorpsiyon veya rejenerasyon işlemleri de kolaylaşmış olur.

Adsorpsiyon sırasında daha uçucu olan komponentin azalmaya ve buharlaşmaya başladığı noktaya "doyma noktası (breakeven point)" denir. Sürekli bir adsorpsiyon için sistemde iki veya daha fazla sayıda adsorber olmalıdır. Bi-

rincisi doyma noktasına yaklaşıncaya ikinci devreye sokulur.

Adsorpsiyon sistemlerinin kurma ve işletme maliyeti genellikle yüksektir. Ancak değerli maddelerin geri kazanılması söz konusu ise maliyet ikinci planda kalabilir. Adsorplanan kirleticilerin geri kazanılmasında bir ekonomik avantaj sağlanamadığı takdirde yatağın aktifleştirilmesi için termal rejenerasyon yerine vakum veya yakma teknikleri uygulanabilir.

3.4 NO_x Adsorpsiyonu ile İlgili Literatür Araştırması

Hava kirliliğine yol açan azot oksitlerin adsorpsiyonla giderilmesi için yapılan çalışmalar oldukça eski yıllara dayanmakla beraber, konuya ilişkin yayınların sayısı fazla değildir.

İlk çalışmalar genellikle, sadece katı ve gaz fazların temasını içeren adsorpsiyon sistemleri ile ilgilidir. Almquist ve Braham (9) 1925 yılında yaptıkları bir çalışmada, bir gaz karışımında bulunan NO_x gazlarının silikajel üzerinde adsorpsiyonla giderilmesini incelemişlerdir. Çalışmada silikajel üzerinde N₂O₄ adsorpsiyonuna, sıcaklık, konsantrasyon ve gaz hızının etkileri incelenmiş, beklenildiği gibi düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon veriminin yüksek olduğu görülmüştür. Doymunluğa erişen jel N₂O₄'ün 100°C'da distilasyonu sonucu geri kazanılmıştır.

Foster ve Daniels'da, 1951 yılında yaptıkları benzer çalışmada [1], NO_x adsorpsiyonu için çeşitli silikajel örneklerinin kapasitelerini incelemişlerdir.

Sunderasan ve Hendrickson . önce silikajel ile zeolit'in NO_x adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmış, zeolit'in silikajelden daha etkin olduğunu bulmuşlardır [10]. Aynı araştırmacılar daha sonra, zeolit içeren bir adsorplayıcı sistemini nitrik asit fabrikasında deneyerek olumlu sonuç elde edilmiş ve bu sistem için patent almışlardır.

Plekhotkin ve Gaulooskaya [11] ise anyon değiştirici reçinelerde NO_x sorpsiyonunun dinamiğini ve baca gazındaki nemin ve gaz hızının koruyucu hareket (protective action) süresine etkisini incelemişlerdir.

Giderme verimini artırmak üzere üç fazlı adsorpsiyon sistemleri üzerinde de çalışmalar mevcuttur [12]. Bu sistemlerde absorpsiyon ve adsorpsiyonun birlikte gerçekleşmesi dolayısı ile NO_x giderilmesinin, iki fazlı sistemlere kıyasla daha etkin olduğu düşünülmektedir.

Niiyama, Smith [12], 1976 yılında yayınlanan çalışmasında adsorplayıcı olarak aktif karbon içeren bir bulamaç (slurry) reaktöründe $25^{\circ}C$ ve 1 atm basınçta NO adsorpsiyonu için aşağıdaki kütle transfer basamaklarının geçerli olduğunu varsaymıştır.

- a) Gaz yığınından gaz-sıvı ara yüzeyine transfer
- b) Gaz-sıvı ara yüzeyinden sıvı yığınına transfer
- c) Sıvı fazdan katı yüzeyine transfer
- d) Parçacık içi difüzyon ve
- e) Katının gözeneklerinde adsorpsiyon

Bu basamaklarla ilgili diferansiyel denklemler "moment" eşitliklerinden yararlanılarak çözülmüş ve ilgili transfer parametreleri deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Literatürde bazı metal sülfürleriyle NO_x indirgenmesi ne ait çalışmalar da yer olmaktadır. Bunlardan Mc Candless ve Hodgson 19 çeşit metal sülfür üzerinde NO indirgenmesini incelemiş [13], sonuçta BaS, CdS, CaS, Cu_2S , PbS, SrS, ZnS ve NiS'ün indirgeme için uygun olduğunu göstermişlerdir. Metal sülfürlerin hangi sıcaklıkta NO ile reaksiyon verebilecekleri tesbit edilmiş, sonuçlar reaksiyon için gerekli sıcaklığın $400-600^{\circ}C$ arasında değiştiğini göstermiştir.

Arastoopour ve Hariri [14], yüksek kapasiteli metal oksitleriyle NO_x giderilmesi için kobaltoksit, krom oksit, manganez oksit gibi metal oksitlerin çeşitli oranlarda karışımı ile hazırlanan sorbentlerin verimlerini incelemişlerdir. Sorbent rejenerasyonu $500^{\circ}C$ 'da termal olarak gerçekleştirilmiştir.

4.0 ADSORPLAYICI TASARIMI

Bu çalışmada, endüstriyel atık gazlarındaki azot dioksitin atmosferik koşullarda (1 atm ve 25°C) giderilmesini sağlayacak hareketli yataklı bir adsorber tasarımının yapılması amaçlanmıştır.

Daha önce de belirtildiği gibi, literatürde adsorpsiyon ile, özellikle NO_x adsorpsiyonu ile, ilgili temel veriler son derece kısıtlıdır. Örneğin; çalışma için gerekli olan denge verileri yalnız 1 atm. ve 25°C sıcaklıkta ve ancak NO₂-silikajel sistemi için bulunabilmiştir. Bu yüzden amaçlanan çalışma ve ileride verilecek sonuçlar, NO₂-hava karışımından NO₂'nin uzaklaştırılmasınnsadece silikajel yatakta, 1 atm. ve 25°C koşullarında gerçekleştirildiği hal için geçerli olacaktır. Yine gerekli literatür verilerinin eksikliğinden dolayı, bu teorik çalışmada yalnız NO₂ hava karışımına ait denge verileri kullanılarak hesaplamalar yürütülmüş olup ilerdeki çalışmalarda daha gerçekçi olabilmek üzere NO₂'nin diğer atık gazlarla (CO, SO₂, H₂S, NO gibi) birlikte bulunduğu karışımlar için denge verilerinin sağlanmasına veya laboratuvarında tayin edilmesine gerek vardır.

Burada belirtilmesi gereken bir diğer husus da bu tür bir tasarım çalışmasında, ekonomik analiz çalışmaya bütünlük kazandırmış olacaktır. Ancak endüstriyel uygulamalarda hareketli yataklı adsorpsiyon kolonlarının, sı-

çaklık kontrolü, basınç düşüşü, rejenerasyon kolaylığı ve ekonomik yönlerden diğer sistemlere kıyasla avantajlı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, NO₂ adsorpsiyonu için bu çalışmada seçilen sistemin tek gereksinimi hareketli yatak için seçilen adsorpsiyon maddesinin piyasada düşük maliyetle bulunabilir olmasıdır. Çalışmada katalitik maddeler veya diğer adsorplayıcılar yerine silikajelin katı faz olarak seçilmesinin sebeplerinden biri de budur.

Tasarımda, gaz besleme hızı, jel hızı, azot dioksitin giriş derişimi ve kolon çapı bağımsız parametreler olarak alınıp, gerekli kolon yükseklikleri belirlenmiştir

Minimum jel hızı, gazın giriş ve çıkış derişimleri bilindiğinde, denge eğrisine çizilen teğetin eğiminden faydalanarak bulunur. Minimum jel hızında sonsuz sayıda kademe gerekeceğinden bu jel hızında çalışmak pratik ve ekonomik olmaz. Bu yüzden, tasarımda minimum jel hızının 1.5 ve 2 katı kullanılmıştır.

Literatürde karşılaşılan en yüksek NO₂ konsantrasyonu bakırın işlendiği (milling) tesislere tekabül eden 8000 ppm değeridir [16]. Ancak bu çalışmada bu parametrenin prosten prosese değişebileceği düşünülerek 8000 ppm yanında 15.000 ve 1000 ppm değerleri de alınarak bu emisyon derişimlerinin tasarıma etkisi incelenmiştir.

Sadece NO₂ ve hava içeren gaz karışımının kullanıldığı bu çalışmada 1000 ppm. NO₂ derişimi için yapılan hesaplamalar haricinde, seri bağılı iki ayrı kolon kullanılarak mümkün olan maksimum uzaklaştırmanın sağlanması amaçlanmıştır.

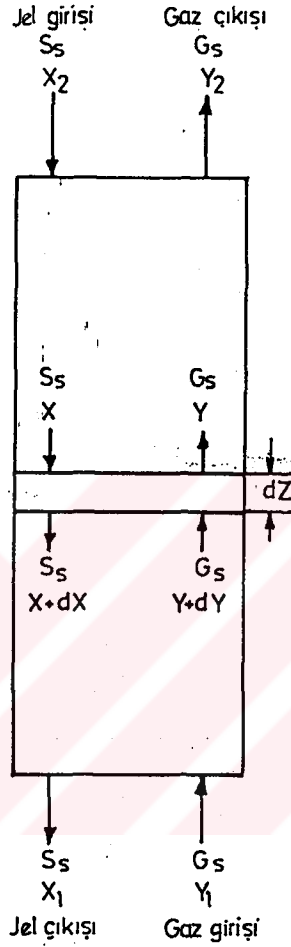
Tasarıma esas alınan ve Tablo 8'de belirtilen literatür denge verilerini ancak iki ayrı regresyonla hassas şekilde ifade edilebilmesi seri bağılı iki ayrı kolon kullanılmasını zorunlu kılmıştır.

Tablo 8 : NO₂-Silikajel sistemi için 25°C ve 1 atm' de denge verileri (1,17).

NO ₂ kısmi basıncı (mmHg)	0	2	4	6	8	10	12
$\frac{\text{kgNO}_2}{100 \text{ kg.jel}}$	0	0.4	0.9	1.65	2.65	3.65	4.85

Seyreltik bölge için, literatür verilerinin ilk ikisinin teşkil ettiği lineer denge bağıntısı temel alınarak ayrı bir kolon tasarımı yapılmıştır. Yukarıda belirtilen deneysel verilerin geri kalan kısmı için regresyon sonucu elde edilen kuadratik bağıntı ise, gidermenin yapıldığı ilk kolonun tasarımında denge bağıntısı olarak kullanılmıştır. Regresyonla elde edilen bu bağıntı ileri de yeri gelince belirtilecektir.

Bu tasarımda ele alınan kolon ters akım prensibine göre çalışan bir adsorplayıcıdır. Şekil-4 böyle bir adsorplayıcıyı şematik olarak göstermektedir.



Şekil-4 Ters akım prensibine göre çalışan bir adsorberin şematik gösterimi

Hesaplamalarda kullanılan temel bağıntılar bu şemada gösterilen terimler cinsinden kolaylıkla türetilir.

Çözünen madde için kule üzerinde toplam madde dengesi kurarak;

$$G_s(Y_1 - Y_2) = S_s(X_1 - X_2) \quad (4.1)$$

bağıntısı elde edilebilir.

Adsorplanan madde adsorpsiyon sırasında iki dirençle karşılaşır. Bunlardan ilki; katıparçacıkları saran gaz film tabakasının direnci, ikincisi ise adsorplanan maddenin katı gözeneklerine difüzyonu sırasında karşılaştığı dirençtir. dZ diferansiyel yüksekliğinde, adsorplanan maddenin transfer hızını bulmak üzere, bu iki direnç "toplam gaz tarafı kütle transfer katsayısı", $K_Y a_p$, ile ifade edilerek;

$$S_s dx = G_s dy = K_Y a_p (Y - Y^*) dz \quad (4.2)$$

bağıntısı bulunur.

Transfer ünitelerinin sayısını (N_{tOG}) bulmak üzere bu eşitlik,

$$N_{tOG} = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y^*} = \frac{K_Y a_p}{G_s} \int_0^Z dz = \frac{Z}{H_{tOG}} \quad (4.3)$$

şeklinde integre edilir ve buradan da toplam kolon yüksekliği;

$$Z = (N_{tOG}) (H_{tOG}) \quad (4.4)$$

hesaplanır. Bu eşitliklerde $H_{tOG} = G_s / K_Y a_p$ alınmıştır.

Toplam kütle transfer katsayısı yerine, bireysel kütle transfer katsayısı, $k_s a_p$, veya bir katı transfer ünitesinin yüksekliği, H_{tS} , kullanılırsa;

$$\frac{G'_S}{K_{Y a_P}} = \frac{G'_S}{k_{Y a_P}} + \frac{m G'_S}{S'_S} \frac{S'_S}{k_{S a_P}} \quad (4.5)$$

veya

$$H_{tOG} = H_{tG} + \frac{m G'_S}{S'_S} H_{tS} \quad (4.6)$$

ifadeleri yazılabilir.

Burada,

$$H_{tG} = \frac{G'_S}{k_{Y a_P}} \quad (4.7)$$

$$H_{tS} = \frac{S'_S}{k_{S a_P}} \quad (4.8)$$

olup, m, Şekil-6'da gösterildiği gibi denge eğrisinin ortalama eğimidir.

Bir gaz transfer ünitesinin yüksekliği, H_{tG} , ve bir katı transfer ünitesinin yüksekliği, H_{tS} , ancak $k_{Y a_P}$ ve $k_{S a_P}$ değerleri bilinerek hesaplanabilir. Bu çalışmada kullanılan $k_{Y a_P}$ ve $k_{S a_P}$ değerleri havadaki su buharının silika jel üzerinde adsorpsiyonu için bulunan bağıntıların NO_2 -hava sistemi için modifiye edilmesi ile bulunmuştur.

Hava-su sistemi için, literatürde [17] verilen bağıntılar;

$$k_{Y a_P} = (31.6) (G')^{0.55} [\text{kgH}_2\text{O}/\text{m}^3 \text{ s } \Delta Y] \quad (4.9)$$

$$k_{S a_P} = 0.965 [\text{kgH}_2\text{O}/\text{m}^3 \text{ s } \Delta X] \quad (4.10)$$

şeklindedir.

Genelde kütle transfer katsayıları için geçerli olan

$$k_{Y a_p} \propto \left(\frac{1}{Sc}\right)^{2/3} (D)^{2/3} \quad (4.11)$$

$$k_{S a_p} \propto D \quad (4.12)$$

korelasyonları kullanılarak NO₂-hava sistemi için k_{Y a_p} ve k_{S a_p} değerleri bulunmuştur.

Yukarıda türetilen ifadeleri kullanmaya başlamadan önce ham denge verilerinin, formülasyonda kullanılan uygun birimlere (X,Y) dönüştürülmesi gerekir. Bu amaçla,

$$Y = \frac{P_{NO_2}}{760 - P_{NO_2}} \frac{M_{NO_2}}{M_{Hava}} \quad (4.13)$$

bağıntısından yararlanılmış ve Tablo 9 hazırlanmıştır.

Tablo 9 : Dönüştürülmüş Denge Verileri

X(kgNO ₂ /kg jel)	0	0.004	0.009	0.00165	0.0260	0.0365	0.0485
Y(kgNO ₂ /kg Hava)	0	0.00418	0.00838	0.01261	0.01668	0.0211	0.0254

Bu denge verilerinin ilk iki nokta haricinde bir parabole uyduğu düşünülerek, regresyon analizi ile

$$Y = 0.00085 + 0.78665X - 5.9541X^2 \quad (4.14)$$

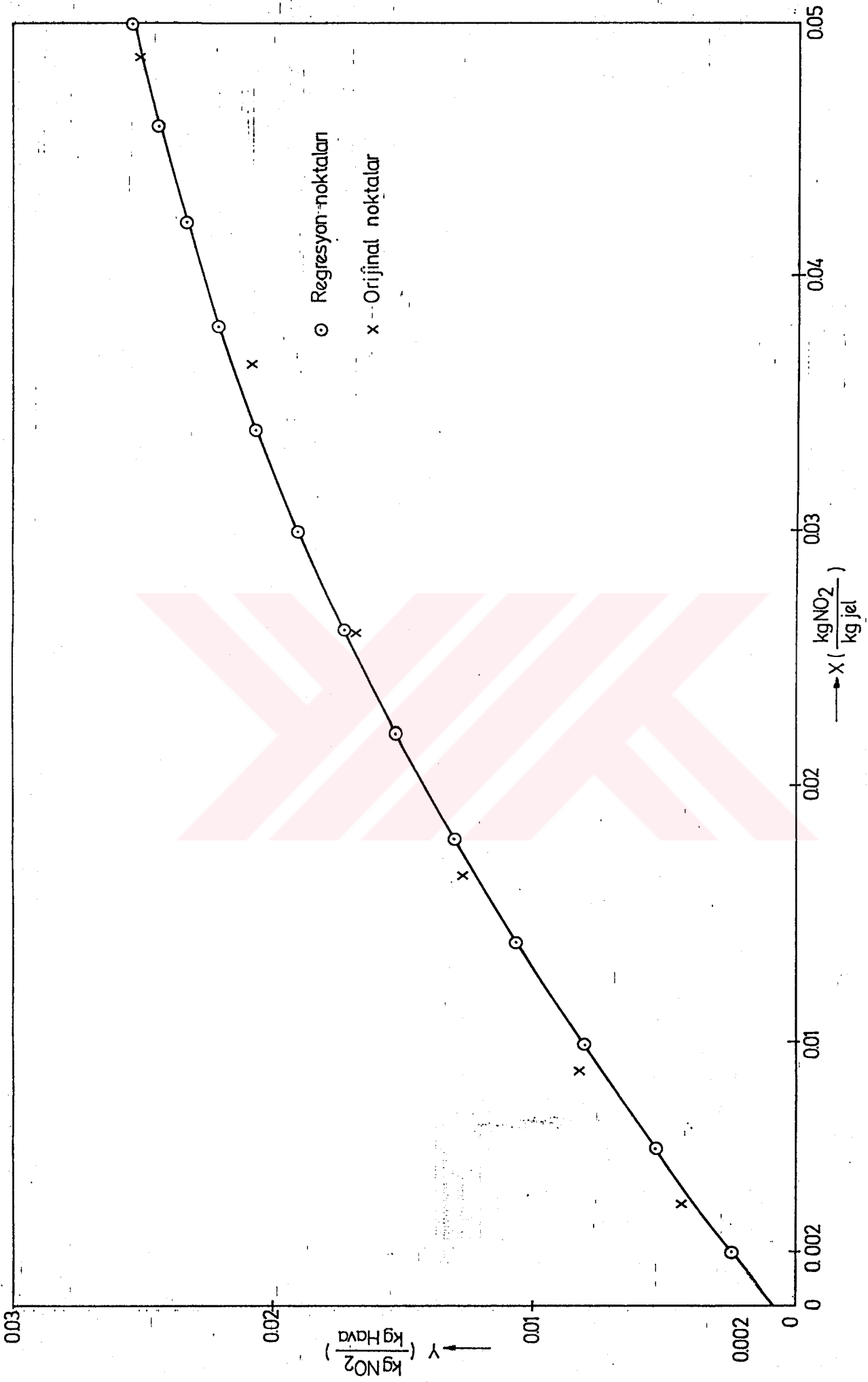
şeklinde parabol denklemi elde edilmiştir. Bu ifade, özel-

likle ilerde bilgisayar yardımı ile gerçekleştirilmesi düşünölen işlemlerin sürekli yapılabilmesi açısından pratiklik kazandırır. Parabol denkleminin katsayılarının belirlendiğı bilgisayar programı EK-1'de verilmiş, elde edilen bu denge verilerinin ham verilere uygunluğu Şekil-5'te gösterilmiştir.

Ham denge verileri orijinden geçtiğı halde, 4.14 denkleminle verilen regresyon bağıntısı bu şartı sağlamaktadır. Seyreltik bölgede, daha önce bahsedilen lineer bağıntısının (ham verilerin yalnız ilk ikisi alınarak) kullanılmasının nedeni budur. Bahsedilen bu bağıntıların her biri ayrı bir kolon için kullanılarak seri bağılı iki adsorpsiyon kolununda aşağıda belirtilecek hesaplamalar yapılmıştır.

4.1 Birinci Adsorpsiyon Kolonu İçin Hesaplamalar

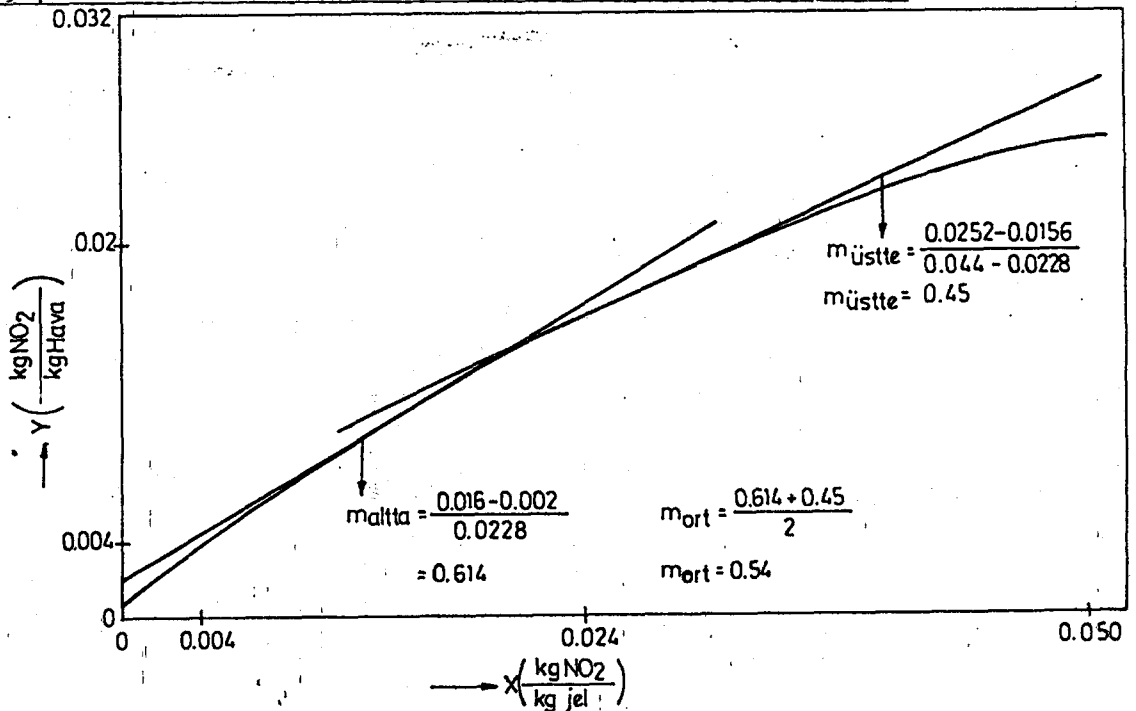
Bu bölümde Tablo 10'da verilen bilgiler esas alınarak, ters akım prensibiyle çalışan tipik bir adsorpsiyon kolununun transfer üniteleri sayısı ve kolon yüksekliğı bulunmuştur.



Şekil -5 Regresyonla ve orijinal verilerle çizilen denge eğrileri

Tablo 10 : Tasarımda kullanılan veriler

Beslemenin Bileşimi (Hacimce)	% 1.5 NO ₂ , % 98.5 Hava (15.000 ppm NO ₂)
Gaz Akım Hızı (kg/s) , G	0.126
Unadsorbed gaz (hava) hızı, G _s	0.123
Superficial hava hızı (kg/m ² s)	0.407
Sıcaklık (°C)	25
Basınç (Atm)	1
DNO ₂ -Hava (m ² /s , 25°C, 1 atm)	1.36x10 ⁻⁵
DH ₂ O-Hava (m ² /st, 25°C, 1 atm)	2.56x10 ⁻⁵
Silika jelin: Yoğunluğu(kg/m ³)	671.2
Diş yüzey alanı(m ² /kg)	2.167
Çapı(mm)	1.727



Şekil- 6 Denge eğrisinin ortalama eğiminin bulunması

Bu adsorpsiyon kulesinde girişteki NO₂ konsantrasyonunun % 90'nının giderilmesi amaçlanmıştır. Böylece NO₂ derişimi ilk kolonda 15.000 ppm'den 1517 ppm'e düşürülmüş olacaktır.

Şekil-5'de verilen dış bükey denge eğrisine (X₂;Y₂) noktasından çizilen teğet minimum işletme doğrusunu verecektir. Bu doğrunun eğiminden (4.1) bağıntısına göre minimum jel hızı bulunur. Çalışmada bu minimum jel hızının 1.5 ve 2 katlarında çalışarak bu parametrenin kolon yüksekliğine etkisi incelenmiştir.

Girişteki gaz karışımı hacımca % 1.5 NO₂ ve % 98.5 hava içerdiğinden, Y₁ için;

$$Y_1 = \frac{1.5 (\text{kg mol NO}_2) 46 \left(\frac{\text{kg NO}_2}{\text{kg mol NO}_2} \right)}{98.5 (\text{kg mol hava}) 29 \left(\frac{\text{kg hava}}{\text{kg mol hava}} \right)} = 0.0241 \frac{\text{kg NO}_2}{\text{kg hava}}$$

değeri bulunur. Bu NO₂'nin % 90'ı giderileceğinden çıkıştaki gaz karışımı için;

$$Y_2 = (0.1) (Y_1) = (0.1) (0.0241) = 0.00241 \frac{\text{kg NO}_2}{\text{kg hava}}$$

değeri hesaplanır.

Tablo 10'da verilen gaz akım hızı için inert komponente (hava) ait kütleli hız;

$$G_S = \frac{G}{1 + Y_1} = \frac{0.126}{1 + 0.0241} = 0.123 \frac{\text{kg Hava}}{\text{s}}$$

bulunur.

Çalışmada yapılan varsayımlardan biri de silikajelin girişte hiç NO_2 .

Yukarıda belirlenen koşullar çerçevesinde Şekil-7'de gösterilen eğriye ait minimum operasyon doğrusunun eğimi $((S_s/G_s)_{\min})$ 0.58 bulunacaktır.

Böylece minimum jel hızı

$$(S_s)_{\min} = (G_s) (0.58) = (0.123) (0.58) = 0.071 \text{ kg/s}$$

olarak hesaplanır. Tasarımda kullanılan gerçek jel hızı ise minimum jel hızının 1.5 katı için

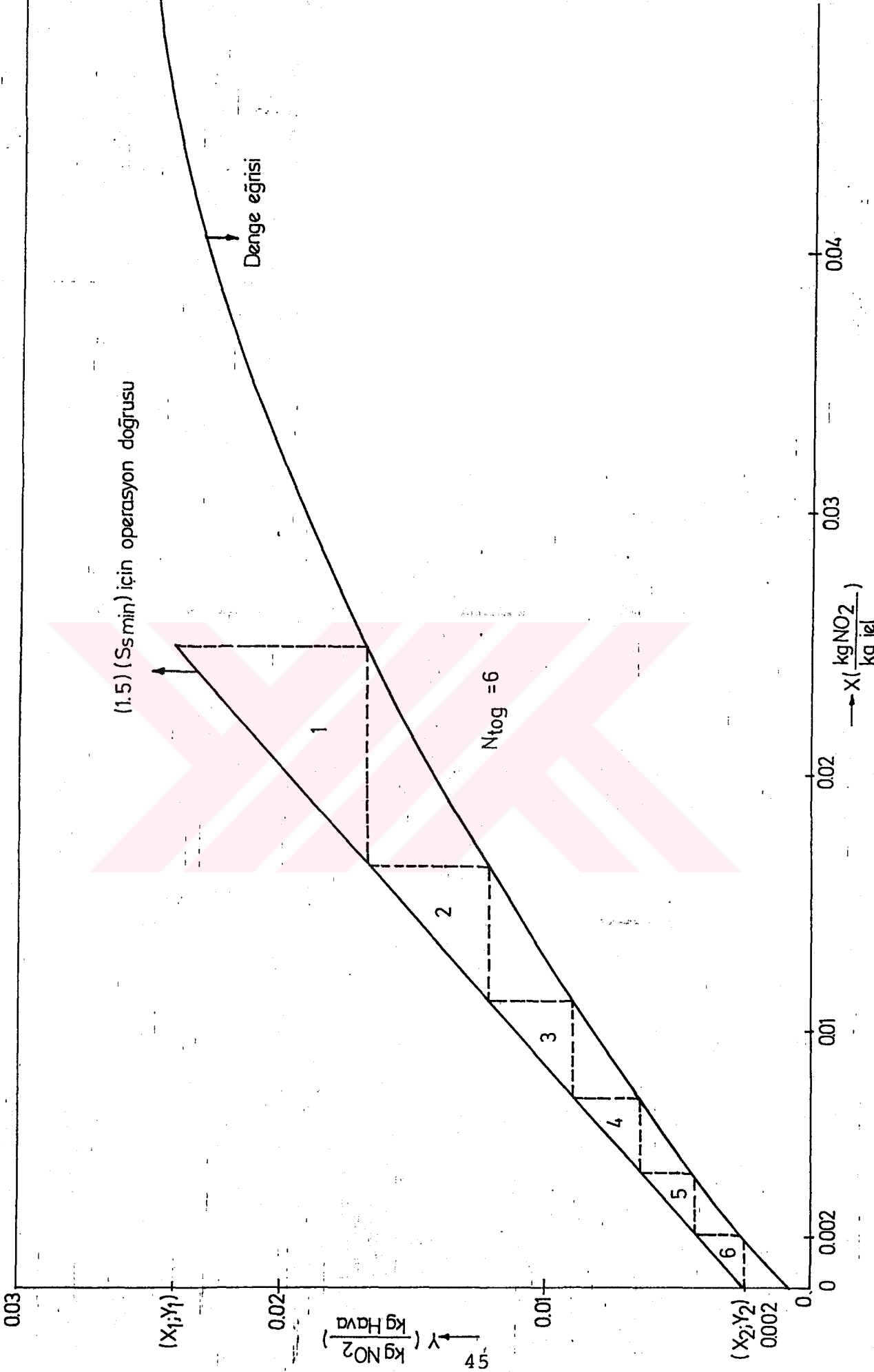
$$(S_s)_{1.5} = (1.5) (0.071) = 0.1065 \text{ kg/s}$$

bulunur. Bu değere karşılık gelen X_1 noktası (4.1) denkleminden;

$$X_1 = \frac{G_s (Y_1 - Y_2)}{S_s} = \frac{(0.123) (0.0241 - 0.00241)}{0.1065} = 0.025$$

olarak hesaplanır.

Şimdi, belirlenen terminal şartlar için $((X_1; Y_1) = (0.025; 0.0241)$ ve $(X_2; Y_2) = (0; 0.00241))$ minimum jel hızının 1.5 katı alınarak çizilen operasyon doğrusu ile, denge eğrisi arasında, denge kademelerinin sayısı (N_{TOG}) belirlenebilir. Şekil-8'den 6 denge kademesi bulunmuştur.



Bu işlemlerden sonra bir gaz transfer ünitesinin toplam yüksekliği (H_{TOG}) hesaplanarak (44) denklemi uyarınca kolon yüksekliği bulunabilir. Gerekli işlemler aşağıda gösterilmiştir :

$$a = \frac{0.123}{0.407} = 0.30 \text{ m}^2$$

$$G'_S = \frac{G_{\text{hava}}}{a} = \frac{0.123}{0.30} = 0.407 \text{ kg/m}^2\text{s}$$

$$S'_S = \frac{(S_S) 1.5}{a} = \frac{0.1065}{0.30} = 0.355 \text{ kg/m}^2\text{s}$$

$$Q_{\text{hava}, 25^\circ\text{C}} = \frac{29}{22.41} \cdot \frac{273}{298} = 1.186 \text{ kg/m}^3$$

$$V_H = \frac{0.407}{1.186} = 0.343 \text{ m/s}$$

$$V_S = \frac{0.355}{671.2} = 0.00053 \text{ m/s}$$

$$V_{H S} = 0.343 + 0.00053 = 0.34353 \text{ m/s}$$

$$G' = (0.34353)(1.186) = 0.407 \text{ kg/m}^2\text{s}$$

$$k_{S a_P} = (0.965) \left(\frac{D_{\text{NO}_2}^{-\text{Hava}}}{D_{\text{H}_2\text{O}}^{-\text{Hava}}} \right) = (0.965) \left(\frac{1.36}{2.56} \right) = 0.5126 \text{ kg/m}^3\text{s } \Delta X$$

$$k_{Y a_P} = (31.6) (G')^{0.55} \left(\frac{D_{\text{NO}_2}^{-\text{Hava}}}{D_{\text{H}_2\text{O}}^{-\text{Hava}}} \right)^{2/3} = (31.6) (0.407)^{0.55} \left(\frac{1.36}{2.56} \right)^{2/3} = 12.64 \text{ kg/m}^3\text{s } \Delta Y$$

Denklem (4.7) ve (4.8)'den yararlanarak

$$H_{tG} = \frac{0.407}{12.64} = 0.0322 \text{ ve } H_{tS} = \frac{0.355}{0.5126} = 0.692$$

değerleri hesaplanır. Böylece (4.6) ifadesinden transfer ünitesinin yüksekliği, (4.4) bağıntısından da minimum jel hızının 1.5 katına tekabül eden kolon yüksekliği bulunabilir :

$$H_{tOG} = (0.0322) + \frac{(0.54)(0.407)}{0.355} (0.692) = 0.463 \text{ m}$$

$$Z = (6)(0.463) = 2.78 \text{ m}$$

Minimum jel hızının 2 katı ile çalışılması halinde,

$$(S_s)_2 = (2)(0.071) = 0.142 \text{ kg/s}$$

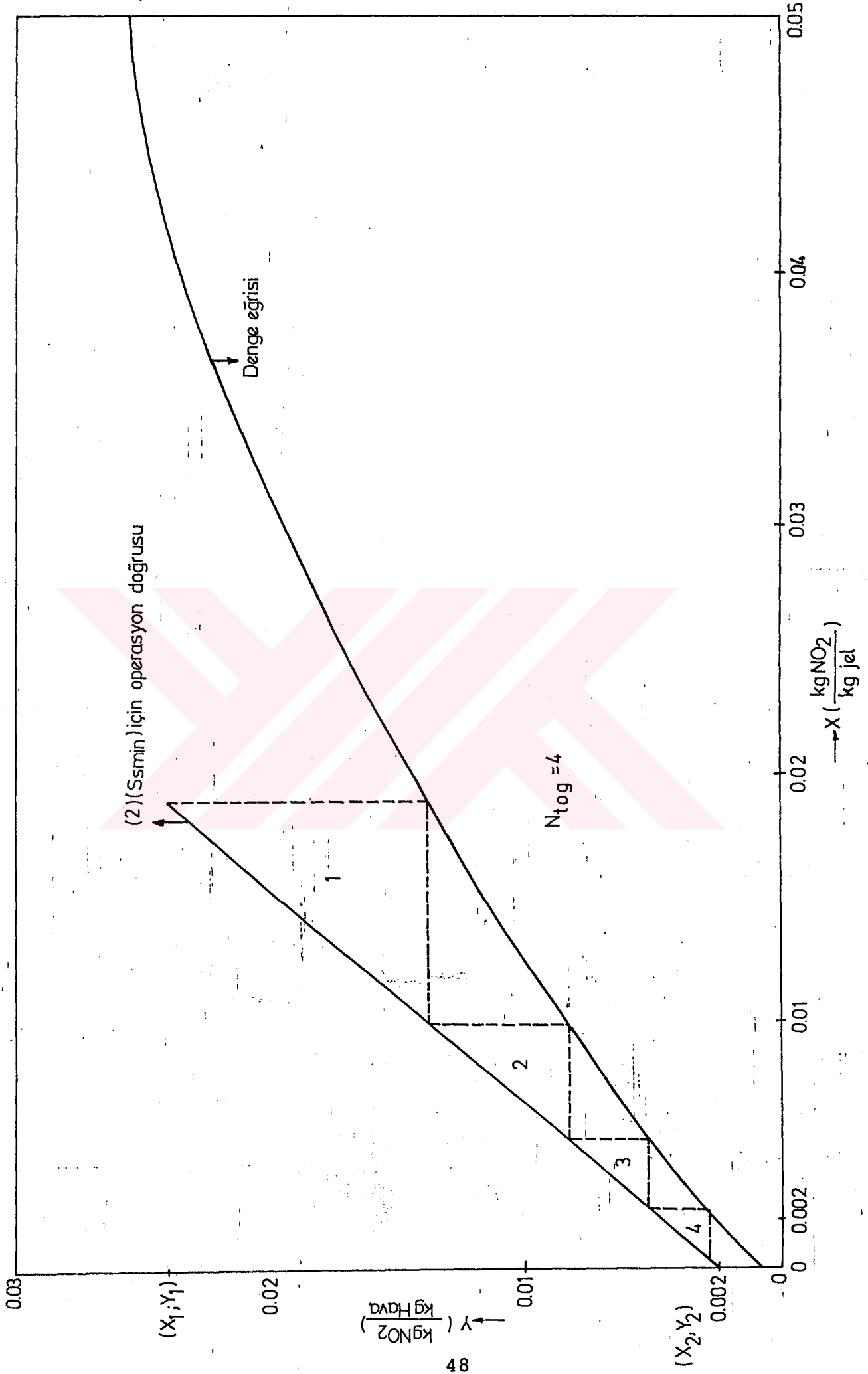
değeri ve (4.1) denkleminde

$$X_1 = \frac{(0.123)(0.0241-0.00241)}{0.142} = 0.019$$

hesaplanır. Böylece,

$$(X_1; Y_1) = (0.019; 0.0241) \text{ ve } (X_2; Y_2) = (0; 0.00241)$$

şeklindeki terminal şartlar kullanılarak Şekil-9'da gösterildiği gibi, denge eğrisi ile operasyon doğrusundan yararlanarak denge kademelerinin sayısı, dolayısı ile N_{tOG} bulunabilir. Bu grafikten transfer ünitelerinin sayısı (N_{tOG}) 4 olarak bulunmuştur.



Bu durum için gerekli transfer üniteleri sayısı ve kolon yüksekliğinin hesaplanmasında gereken işlemler şöyle sıralanabilir :

$$(S_s) = \frac{(S'_s)^2}{a} = \frac{0.142}{0.30} = 0.474 \text{ kg/m}^2\text{s}$$

$$V_s = \frac{0.474}{671.2} = 0.00070 \text{ m/s}$$

$$G'_s = \frac{0.123}{0.30} = 0.407 \text{ kg/m}^2\text{s}$$

$$V_H = \frac{0.407}{1.186} = 0.343 \text{ m/s}$$

$$V_{H+S} = 0.343 + 0.00070 = 0.3437 \text{ m/s}$$

$$G' = (0.3436) (1.186) = 0.4076 \text{ kg/m}^2\text{s}$$

$$k_S a_p = (0.965) \left(\frac{1.36}{2.56} \right) = 0.5126 \text{ kg/m}^3\text{s} \Delta X$$

$$k_Y a_p = (31.6) (0.4076)^{0.55} \left(\frac{1.36}{2.56} \right)^{2/3} = 12.64 \text{ kg/m}^3\text{s} \Delta Y$$

Denklem (4.7) ve (4.8)'den

$$H_{tG} = \frac{0.407}{12.64} = 0.0324 \text{ ve } H_{tS} = \frac{0.474}{0.5126} = 0.924$$

değerleri bulunup (4.6) ifadesinde yerine konarak gerekli transfer ünitesi yüksekliği ve (4.4) bağıntısından da kolon boyu hesaplanır.

$$H_{\text{TOG}} = (0.0324) + \frac{(0.54)(0.4076)(0.924)}{(0.474)} = 0.463 \text{ m}$$

$$Z = (4)(0.463) = 1.85 \text{ m}$$

4.2 İkinci Adsorpsiyon Kolonu İçin Hesaplamalar

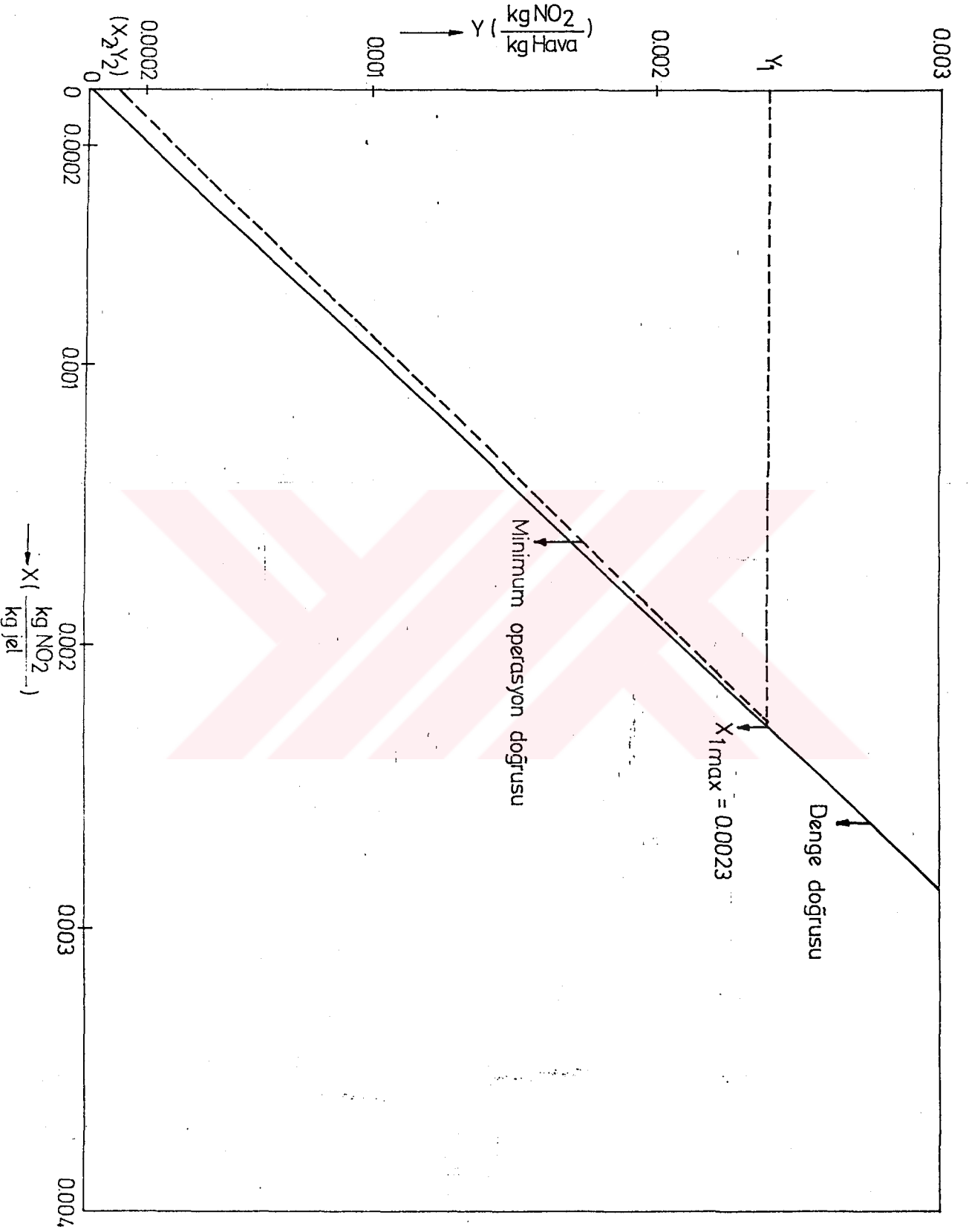
Birinci kuleyi terkeden gaz karışımı 1517 ppm. NO_2 içererek ikinci kolona giriş gazı olarak verilmektedir.

$$Y_1 = \frac{(0.1517)(46)}{(99.8483)(29)} = 0.00241 \text{ kgNO}_2/\text{kgHava}$$

derişiminde giren bu NO_2 -Hava karışımının, Şekil-10'da gösterilen denge doğrusunun karakterinden dolayı, ancak 38 ppm. değerine tekabül eden $Y_2 = 0.00006 \text{ kgNO}_2/\text{kgHava}$ derişimine kadar temizlenebileceği planlanmıştır.

Bu kuleye giren inert gazını $G_s = G/(1 + Y_1)$ ifadesine göre bulunan hızı ilk kuleden çıkıştaki aynısı olacağından $G = (0.123)(1 + 0.00241) = 0.1233 \text{ kg/s}$ değeri hesaplanır.

Yine Şekil-10'da gösterilen denge doğrusunun özelliklerinden yararlanarak ve bu kuleye verilen jelin hiç NO_2 içermediği ($X_2 = 0$) varsayılarak, Y_1 noktasından X eksenine paralel olarak çizilen doğrunun denge doğrusunu kestiği nokta ile ($X_2; Y_2$) noktasının birleştirilmesi suretiyle bu kolon için $(X_1)_{\text{max}}$ değeri 0.0023 olarak okunmuştur.



Şekil-10 II. Adsorbent için denge doğrusu ve minimum operasyon doğrusu

(4.1) bağıntısından yararlanarak bulunan

$(S_s)_{\min} = (0.123)(0.00241-0.00006)/(0.0023-0) = 0.125 \text{ kg/s}$
değerinin 1.5 ve 2 katı alınarak ikinci kolon yükseklikleri hesaplanmıştır.

Minimum jel hızının 1.5 katı için

$(S_s)_{1.5} = (1.5)(S_{s\min.}) = (1.5)(0.125) = 0.1875 \text{ kg/s}$ bulunan jel hızı (4.1) ifadesinde kullanılarak

$$x_1 = \frac{(0.123)(0.0024)-0.00006}{0.1875} = 0.0015$$

değeri bulunur.

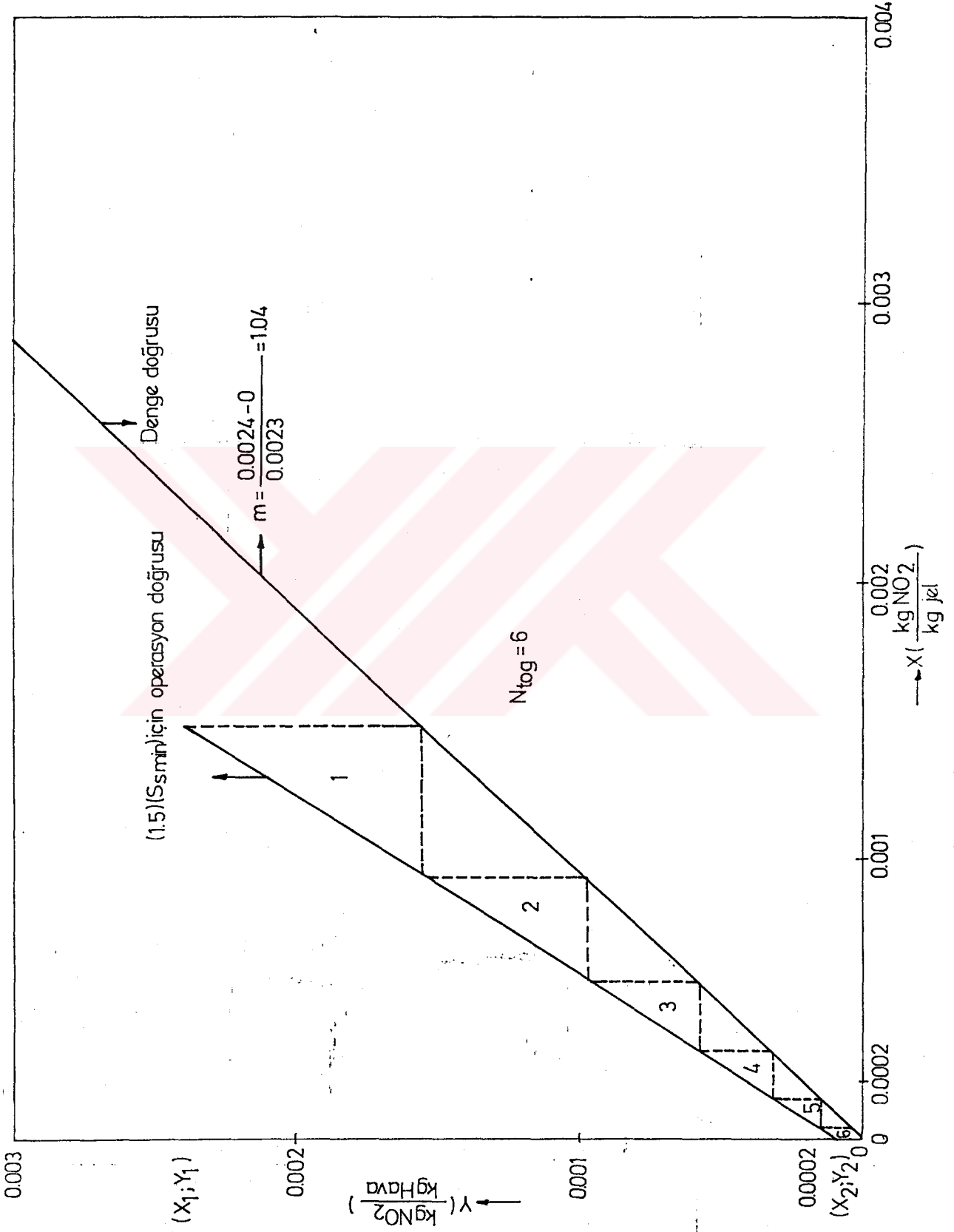
$(X_1; Y_1) = (0.0015; 0.00241)$ ve $(X_2; Y_2) = (0; 0.00006)$ şeklinde bulunan bu terminal şartlardan yararlanarak çizilen operasyon doğrusu Şekil-11'de gösterilmiştir.

Bu kolona ait denge doğrusu ile belirtilen işletme doğrusu arasında çizilen denge kademelerinin sayısı N_{TOG} , 6 olarak bulunmuştur. Böylece, gerekli transfer ünitele-
rinin yüksekliği ve kolon boyu aşağıdaki işlemler yardımıyla hesaplanabilir :

$$a = \frac{0.123}{0.407} = 0.30 \text{ m}^2$$

$$G'_s = \frac{G_{\text{hava}}}{a} = \frac{0.123}{0.30} = 0.407 \text{ kg/m}^2\text{s}$$

$$S'_s = \frac{(S_s)_{1.5}}{a} = \frac{0.1875}{0.30} = 0.625 \text{ kg/m}^2\text{s}$$



Sekil-11 II. Adsorberde (1.5) (Ssmin) için Ntog 'nin bulunması

$$Q_{\text{Hava}, 25^{\circ}\text{C}} = \frac{29}{22.41} \frac{273}{298} = 1.186 \text{ kg/m}^3$$

$$V_H = \frac{0.407}{1.186} = 0.343 \text{ m/s}$$

$$V_S = \frac{0.625}{671.2} = 0.00093 \text{ m/s}$$

$$V_{H+S} = 0.343 + 0.00093 = 0.34393 \text{ m/s}$$

$$G' = (0.34393)(1.186) = 0.407 \text{ kg/m}^2\text{s}$$

$$k_{S a_P} = (0.965) \left(\frac{1.36}{2.56} \right) = 0.5126 \text{ kg/m}^3\text{s } \Delta X$$

$$k_{Y a_P} = (31.6) (0.407)^{0.55} \left(\frac{1.26}{2.56} \right)^{2/3} = 12.64 \text{ kg/m}^3\text{s } \Delta$$

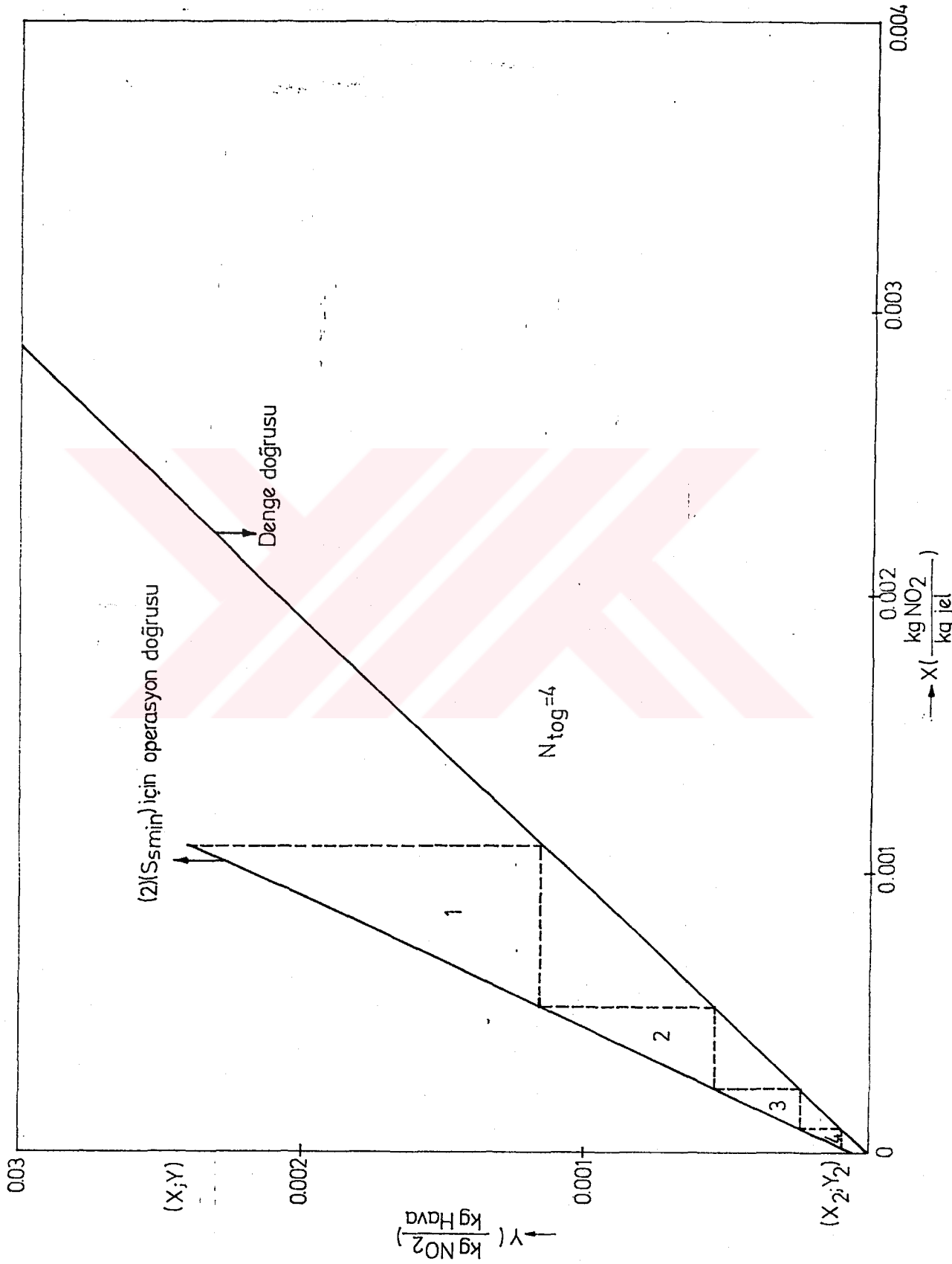
$$H_{tG} = \frac{0.407}{12.64} = 0.0324$$

$$H_{tS} = \frac{0.625}{0.5126} = 1.22$$

$$H_{tOG} = (0.0324) + \frac{(1.04)(0.407)}{(0.625)} (1.22) = 0.86 \text{ m}$$

$$Z = (6)(0.86) = 5.16 \text{ m}$$

Minimum jel hızının iki katı içinde benzer işlemler yapılarak $(S_s)_2 = (2)(0.125) = 0.250 \text{ kg/s}$ değeri için (4.1) denkleminde $X_1 = (0.123)(0.00241 - 0.00006)/0.25 = 0.0$ hesaplanır. $(X_1; Y_1) = (0.0011; 0.00241)$ ve $(X_2; Y_2) = (0; 0.00)$ terminal şartlarına göre minimum jel hızının 2 katı için çizilen operasyon doğrusu Şekil-12'de gösterilmiştir. Bu doğr



ile denge doğrusu arasında kalan denge kademelerinin sayısı, N_{tOG} , 4 olarak bulunmuştur.

Şimdi transfer üniteleri yüksekliği ve kolon boyu hesabına geçilebilir :

$$S'_S = \frac{(S_S)^2}{a} = \frac{0.250}{0.30} = 0.834 \text{ kg/m}^2\text{s}$$

$$V_S = \frac{0.834}{671.2} = 0.00124 \text{ m/s}$$

$$G'_S = \frac{0.123}{0.30} = 0.407 \text{ kg/m}^2\text{s}$$

$$V_H = \frac{0.407}{1.186} = 0.343 \text{ m/s}$$

$$V_{H+S} = 0.343 + 0.00124 = 0.34424 \text{ m/s}$$

$$G' = (0.3424)(1.186) = 0.408 \text{ kg/m}^2\text{s}$$

$$K_S a_P = 0.5126 \text{ kg/m}^3\text{s} \quad X$$

$$K_Y a_P = (31.6)(0.408)^{0.55} \left(\frac{1.36}{2.56}\right)^{2/3} = 12.64 \text{ kg/m}^3\text{s} \cdot \Delta Y$$

$$H_{tG} = \frac{0.407}{12.64} = 0.0324$$

$$H_{tS} = \frac{0.834}{0.5126} = 1.63$$

$$H_{tOG} = (0.0324) + \frac{(1.04)(0.408)(1.63)}{(0.834)} = 0.86 \text{ m}$$

$$Z = (4)(0.86) = 3.44 \text{ m}$$

Buraya kadar birinci ve ikinci adsorpsiyon kolonları ile ilgili olarak yapılan hesaplamaların toplu sonucu Tablo-11'de verilmiş, tasarımı yapılan bu iki kolonlu adsorpsiyon sistemi Şekil-13'de şematik olarak gösterilmiştir.

Tablo 11 : I. ve II. Adsorpsiyon kolonlarına ait Sonuçlar*

Adsorber		I	II
Hacimce besleme bileşimi		% 1.5 NO ₂ % 98.5 Hava	% 0.1517 NO ₂ % 99.85 Hava
Giriş derişimi (ppm NO ₂)		15.000	1.517
Çıkış derişimi (ppm NO ₂)		1.517	38
Minimum jel hızı (kg/s)		0.071	0.125
Gaz giriş hızı (kg/s)		0.1260	0.1233
Kule çapı (cm)		62	62
Kule Yüksekliği (m)	(1.5) (S _{smin})	2.78	5.16
	(2.0) (S _{smin})	1.85	3.44

* Giriş NO₂ derişiminin I.kolonda % 90 oranında giderildiği varsayılmıştır. II.kolondaki giderilme miktarı ise denge doğrusunun okunabilme hassasiyeti gözönünde bulundurularak, 38 ppm NO₂ çıkış derişimi ile sınırlanmıştır.

I. Adsorberde

$$G = 0.126 \text{ kg (NO}_2\text{+Hava) / s.}$$

$$Y_1 = 0.0241 \frac{\text{kg NO}_2}{\text{kg Hava}}$$

$$Y_2 = 0.00241 \frac{\text{kg NO}_2}{\text{kg Hava}}$$

$$X_2 = 0$$

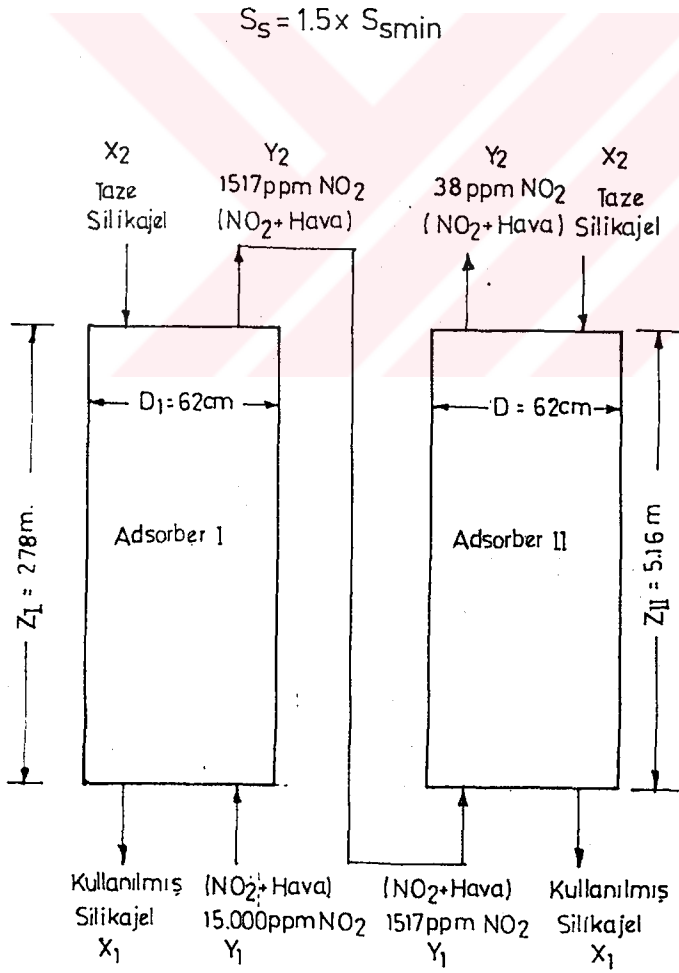
II. Adsorberde

$$G = 0.1233 \text{ kg (NO}_2\text{+Hava) / s.}$$

$$Y_1 = 0.00241 \frac{\text{kg NO}_2}{\text{kg Hava}}$$

$$Y_2 = 0.6 \times 10^{-4} \frac{\text{kg NO}_2}{\text{kg Hava}}$$

$$X_2 = 0$$



Şekil - 13 Adsorpsiyon sisteminin şematik gösterimi

Tablo 11'de belirtilen koşullar uyarınca yukarıda verilen örnek hesaplamalardan sonra kolon çapının, ilk kolona girişteki gaz hızının, bu kolona girişteki NO₂ derişiminin ve kullanılan gerçek jel hızının kolon yüksekliğine etkisini belirleyebilmek amacı ile benzer işlemler yapılarak sonuçlar Tablo-12'de özetlenmiştir.

Bu maksat için 10,30 ve 62 cm'lik kolon çapları ve bu çapların herbiri için 0.063, 0.126 ve 0.252 kg/s değerinde gaz giriş hızları ve bu hızların herbiri için 1000, 8000 ve 15000 ppm NO₂ giriş derişimleri kullanılarak hesaplanan minimum jel hızlarının 1.5 ve 2 katlarında teka-bül eden kule yükseklikleri ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Tablo 12'de verilen bu sonuçların yorumu Bölüm-5'de yapılacaktır.

Tablo 12 : Parametreleri Değiştirerek Bulunan Kolon Yükseklikleri

Kolon çapı (cm)	I. Kolon						II. Kolon					
	I. Kolona girişteki gaz hızı (kg/s.)	I. Kolona gazın giriş konantrasyonu (ppmNO ₂)	(1.5) (S _{smin}) (kg/s.)	Kule yüksekliği (m)	(2) (S _{smin}) (kg/s.)	Kule yüksekliği (m)	(1.5) (S _{smin}) (kg/s.)	Kule yüksekliği (m)	(2) (S _{smin}) (kg/s.)	Kule yüksekliği (m)	(1.5) (S _{smin}) (kg/s.)	Kule yüksekliği (m)
10	0.063	1000	0.0943	97.9	0.1258	65.28	-	-	-	-	-	-
		8000	0.054	85.0	0.072	51.0	0.0933	96.0	0.1244	0.1244	64.0	64.0
		15000	0.054	50.0	0.0710	33.36	0.0945	96.0	0.126	0.126	64.0	64.0
30	0.126	1000	0.1875	194.4	0.250	129.6	-	-	-	-	-	-
	0.252	8000	0.108	168.0	0.144	100.8	0.186	193.0	0.248	0.248	128.7	128.7
		15000	0.1065	99.60	0.142	66.4	0.187	191.40	0.250	0.250	127.6	127.6
62	0.063	1000	0.3765	387.0	0.502	258.6	-	-	-	-	-	-
	0.126	8000	0.215	335.0	0.287	201.0	0.372	386.0	0.496	0.496	257.0	257.0
	0.252	15000	0.215	198.8	0.287	132.5	0.377	382.8	0.500	0.500	255.2	255.2
30	0.063	1000	0.0943	11.04	0.1258	7.36	-	-	-	-	-	-
	0.126	8000	0.054	9.8	0.072	5.88	0.0933	11.04	0.1244	0.1244	7.36	7.36
	0.252	15000	0.054	5.76	0.0710	3.84	0.0945	10.8	0.126	0.126	7.20	7.20
62	0.063	1000	0.1875	21.54	0.250	14.36	-	-	-	-	-	-
	0.126	8000	0.108	19.00	0.144	11.40	0.186	21.66	0.248	0.248	14.44	14.44
	0.252	15000	0.1065	11.34	0.142	7.56	0.187	21.54	0.250	0.250	14.36	14.36
62	0.063	1000	0.3765	43.62	0.502	29.08	-	-	-	-	-	-
	0.126	8000	0.215	37.70	0.287	22.60	0.372	43.0	0.496	0.496	28.70	28.70
	0.252	15000	0.215	22.50	0.285	15.00	0.377	43.62	0.50	0.50	29.08	29.08
62	0.063	1000	0.0943	2.68	0.1258	1.79	-	-	-	-	-	-
	0.126	8000	0.054	2.30	0.072	1.39	0.0933	2.52	0.1244	0.1244	1.68	1.68
	0.252	15000	0.054	1.44	0.0710	0.96	0.0945	2.64	0.126	0.126	1.76	1.76
62	0.063	1000	0.1875	5.28	0.250	3.52	-	-	-	-	-	-
	0.126	8000	0.108	4.60	0.144	2.76	0.186	5.10	0.248	0.248	3.40	3.40
	0.252	15000	0.1065	2.78	0.1420	1.85	0.187	5.16	0.250	0.250	3.44	3.44
62	0.063	1000	0.3765	10.26	0.502	6.04	-	-	-	-	-	-
	0.126	8000	0.215	9.10	0.287	5.46	0.372	10.38	0.496	0.496	6.92	6.92
	0.252	15000	0.215	5.40	0.287	3.60	0.377	10.08	0.500	0.500	6.72	6.72

5.0 BULGULAR

Önceki bölümde adı geçen etkin parametrelerden kolon çapının, (4.1) bağıntısı uyarınca aynı bir gaz giriş hızı ve derişimi için ve aynı bir uzaklaştırma oranı için minimum jel hızına hiç bir etkisi olmayacaktır. Ancak kolon çapının artması bu şartlar için, m^2 başına jel hızı ve gaz hızına etkisi dolayısı ile (G'_S ve S'_S) kule yüksekliğini azaltacaktır.

Ayrıca diğer bütün şartlar aynı kalmak üzere, jel hızının artışı, Tablo 12'den de izleneceği gibi, kolon yüksekliğinin azalmasına neden olacaktır. Gaz hızının artması ile, gerekli uzaklaştırma yüzdesini sağlamak üzere kolon yüksekliğinin artması gerekir. Bir diğer nokta ise, aynı bir gaz akım hızı, aynı kolon çapı ve aynı jel hızında giriş gaz derişiminin artması ile kule yüksekliğinin azalmasıdır. Bu durum, gaz derişiminin sürükleyici kuvvet olarak etkisinden ileri gelir.

Her ne kadar bu çalışmada kolon çapları bağımsızca değiştirildi ise de bir tasarımda arzu edilen kolon çaplarını bulmak üzere inert gazın dolayısı ile girişteki toplam gaz hızının uygun şekilde ayarlanması mümkündür. Bu sayede bir proses için gerekli optimum çap hesabının yapılması mümkündür. Bu ise ekonomik faktörlerin katkısı ile

gerçekleştirilebilir. Ancak bu husus 'adı geçen çalışmanın kapsamı dışında bırakılmıştır.



6.0 SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu teorik çalışmada, NO_x gazları ile ilgili çok kısıtlı sayıdaki literatür denge verilerinden yararlanarak, baca gazında sadece NO_2 ve havabulunması halinde NO_2 yi giderecek hareketli yataklı bir fiziksel-adsorpsiyon kulesi tasarımı yapılmıştır.

Ters akım prensibinin esas alındığı ve adsorplayıcı katı faz olarak silikajelin kullanıldığı bu tasarım sonuçlarına göre, diğer bütün şartlar (kolon çapı, gaz giriş hızı, gaz giriş derişimi ve uzaklaştırma verimi) aynı kaldığı sürece, beslenen jel miktarının artması ile adsorplayıcı yüksekliği azalmakta, ancak giriş derişimini daha fazla düşürmek için daha yüksek kule gerekmektedir. Ayrıca Tablo 12'den de görüleceği gibi girişteki gaz derişimi düştükçe, bu düşük miktarların belirli bir yüzdesini uzaklaştıracak kolon yüksekliği de artmaktadır. Yani, beklendiği gibi denge eğrisinin yüksek konsantrasyon bölgesinde uzaklaştırma verimi daha fazla olup, seyreltik bölgeye indikçe bu verim de düşecektir.

Daha önce de belirtildiği gibi jel hızının üst limiti ancak ekonomik faktörler tarafından belirlenebilir. Bu çalışmada literatürde önerildiği gibi minimum jel hızının 1.5 ve 2 katları kullanılmıştır. Kolon çapının belir-

lenmesinde de yine, şimdilik bu çalışmanın kapsamı dışında bırakılan ekonomik faktörlerin gözönüne alınması gerekir.

Bu proje ile ilgili olarak çalışmada içerilmeyen ancak eksiklikleri gidermek üzere ileride yapılması gereken işlemleri şöyle sıralayabiliriz :

(a) Değişik katı adsorplayıcılar ve NO_2 ile birlikte diğer kirletici gazları (NO , CO , CO_2 , SO_2) da içeren sistemlerle ve gerçek baca gazları ile ilgili denge verileri,

(b) Artan basınç ve azalan sıcaklıkla uzaklaştırma veriminin artacağı bilindiğinden (a) şıkında belirtilen denge verilerinin sıcaklık ve basınçla değişimi,

(c) (a) ve (b) şıklarında belirtilen hususların laboratuvarında hassas şekilde tayini,

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

(e) Fiziksel adsorpsiyon yerine kimyasal adsorpsiyon temeline dayalı olarak muhtemelen daha etkin sistemlerin tasarımının yapılması (katalitik prosesler),

(f) Etkin rejenerasyon sistemlerinin araştırılması ve adsorplanan maddelerin yararlı yan ürünlere dönüştürülebilme proseslerin incelenmesi,

(g) Sabit ve akışkan yataklı sistemler için yapılan tasarımlarla kıyaslanması,

(h) Sadece gaz-katı sistemleri için tasarlanan adsorpsiyon sistemlerinin, absorpsiyon (gaz-sıvı) ve üç fazlı bulamaç sistemleri (katı-sıvı-gaz) ile karşılaştırılması,

(i) Kütle transfer katsayılarının ve parçacık boyutunun etkilerinin incelenmesi.

Gerçekte yanma prosesinin olduğu yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında meydana gelen NO_x 'lerin büyük bir kısmı azotmonoksitten ibarettir. Ancak gazlar yanma prosesini terkedip atmosfere karışırken, daha önce de belirtildiği gibi, bu atmosferik şartlarda NO hızla NO_2 'ye yükseltgenir. Böylece NO_x içeren baca gazları bir kere atmosfere çıkınca gaz karışımının büyük bir yüzdesini NO_2 oluşturacaktır. İşte bu tasarımda uzaklaştırılması istenen gaz karışımının yüksek NO_2 içeren koşullara tekabül ettiği dolayısıyla NO yüzdesinin ihmal edilebileceği düşünülmüştür.

Projede belirtilen giriş şartlarının, Tablo 12'den de izlenebileceği gibi, en düşük 38 ppm'e düşürülebileceği görülmüştür. Ancak bu ceğerin istenen standartları sağlayıp sağlamadığı tesis yerine, meteorolojik şartlara, hareketli kaynaklar ile ilgilideğişik faktörlere bağlı olarak kararlaştırılır.

Problemin esas çözümü gazlar atmosfere atılmadan önce yanma yerinde hatta ham girdiler verilmeden önce (yakıtın önceden temizlenmesi gibi) gerekli önlemlerin alınmasıyla mümkündür. Bu hususun kurulu sistemlerde gerçekleş-

tirilmesi çok güç ve masraflı olacağından ancak yeni kurulacak tesislerde hassasiyetle ele alınması gerekir.



EK 1.

DENGE EĞRİSİNİN DENKLEMİNİ VEREN REGRESYON PROGRAMI

```
10  REM EN KÜÇÜK KARELER YÖNTEMİNİN PARABOLE UYGULANMASI
30  READ N,M,L
40  DIM W(N,M) , X(N,L) , Y(N,1) , X0(L,N)
50  DIM X1(L,L) ,X2(L,L) ,X3(L,1) , A(L,1)
60  DIM Y0(N,1) , Y1(1,N) , B(1,1) , C(1,1)
70  MAT READ W
80  FOD I = 1 TO N
90  X(I,1) = 1
100 X(I,1) = W(I, 1)
110 X(I, 3) = W(I,1) , 2
120 Y(I, 1) = W(I,M)
130 NEXT I
140 MAT X0 = TRN(X)
150 MAT XI = X0 X
160 MAT X2 = INV(XI)
170 MAT X2 = DET
180 MAT X3 = X0 Y
190 MAT A = X2 X3
200 Y0 = X3(I, 1)/N
210 MAT Y0 = X A
220 FOR I = 1 TO N
230 Y0(I, 1) = Y0(I,1)-Y0
240 Y(I,1) = Y(I,1) - Y0
250 NEXT I
260 MAT Y1 = TRN(Y0)
270 MAT B = Y1 Y0
280 MAT Y1 = TRN(Y)
290 MAT C = Y1 Y
300 R = SQR(B(1,1)/C(1,1))
310 . "VERİLER"
320 "....."
330 MAT PRINT W
340 ;
```

EK 1. DEVAMI

```
350 ."REG. K.S."
360 ."....."
370 FOR I = 1 TO L
380 J = I - 1
390 . TAB(1), "A", TAB(2),J,TAB(3), "-",TAB(5),A(I,1)
400 NEXT I
410 ;
420 ; "KOR. K.S.-" .B
430 ;
440 END
450 DATA 7,2,3
460 DATA 0,0,.4E-2,.418E-2,.9E-2,.838E-2,.165E-1,.1261E-1,.26E-1
470 DATA.w668E-1,.365E-1,.211E-1,.485E-1,.254E-1
BASIC 03-00
```

RUN

VERİLER

0	0
. 4E-2	. 418E-2
. 9E-2	. 338E-2
. 165E-1	. 1261E-1
. 26E-1	. 1668E-1
. 366E-1	. 211E-1
. 485E-1	. 265E-1

REG. K.S.


A0 = .355088E-3
A1 = .78665
A2 = -5.9541

REFARANSLAR

1. Foster, E.G., Daniels, F., "Recovery of Nitrogen Oxides by Silica Gel", Industrial and Engineering Chemistry, 43, (2), 986-992, 1951.
2. Wark, K., Cecil, F.W., "Air Pollution its Origin and Control", 8.konu, 357-393, I.E.P., 1976.
3. Perkins, H.C., "Air Pollution", 12.konu, 287, McGraw Hill, 1974.
4. Matheson şirketi ile azot monoksit hususunda özel yazışma, Croydon,İngiltere, 1983.
5. Matheson şirketi ile azot dioksit hususunda özel yazışma, Croydon,İngiltere,1983.
6. NATO/CCMS Yayını, "Control Techniques for Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources", N: 20, 1973.
7. NATO/CCMS yayını, "Air Quality Criteria for Nitrogen Oxides", No.15, 1973.
8. World Healt Organization (WHO), "Selected Methods of Measuring Air Pollutants", 4.konu, 67, Genova, 1976.
9. Almquist, J.A., Gaddy, V.L., Braham, J.M., "Recovery of Nitrogen Oxides from Gas Mixtures by Adsorbtion on Silica Gel", Industrial and Engineering Chemistry, 17, (6), 599-603, 1925.

10. Sundaresan, B.B., Harding, C.I., Hendrickson, E.R.,
"Adsorption of Nitrogen Oxides from Waste Gas",
Environmental Science and Technology, 5, (2), 151-156,
1967.
11. Plekhotkin, V.F., Kitts, A.P., Gauilooskaya, S.S.,
"Dynamics of Sorption of Nitrogen Oxides by AV-17 and
EDE-10P Anion Exchange Resins", Journal of Applied
Chemistry, 42, 1410-1413, 1969.
12. 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.
13. Candless, F.P., Hodgson, K.M., White, R.H., Bowman, J.D.,
"Reduction of Nitric Oxide With Metal Sulfides",
Industrial and Engineering Chemistry Process Design
and Development, 19, 108-113, 1980.
14. Arastoopour, H., Hariri, H., "NO_x Removal With High
Capacity Metal Oxides in the Presence of Oxygen",
Industrial and Engineering Chemistry Process Design
and Development, 20, 223-227, 1981.
15. Hill, C.G., "An Introduction to Chemical Engineering
Kinetics and Reactor Design", 6.Konu, 167, John Wiley
and Sons, New York, 1977.

16. Kerns, A.B., "Chemical Suppression of Nitrogen Oxides",
Industrial and Engineering Chemistry Process Design
and Development, 4, (3), 263-265, 1965.
17. Treybal, R.E., "Mass Transfer Operations", 11.Konu,
565, Üçüncü Baskı, McGraw Hill, 1980.



T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi