



**KALSIYUM ASETAT ÇÖZELTİSİ İLE
KARBON DİOKSİTİN ABSORPSİYONU**

Duygu UYSAL

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2016

Duygu UYSAL tarafından hazırlanan “KALSİYUM ASETAT ÇÖZELTİSİ İLE KARBON DİOKSİTİN ABSORPSİYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.



Başkan : Prof. Dr. Halil KALIPÇILAR

Kimya Mühendisliği, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye : Prof. Dr. Atilla Mirati MURATHAN

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye : Prof. Dr. Tülay DURUSOY

Kimya Mühendisliği, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.



Tez Savunma Tarihi: 02/06/2016

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Fen Bilimleri Enstitüsü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirim, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Duygu UYSAL

02/06/2016

KALSİYUM ASETAT ÇÖZELTİSİ İLE KARBON DİOKSİTİN ABSORPSİYONU

(Doktora tezi)

Duygu UYSAL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2016

ÖZET

Günümüzde iklim değişikliği, küresel ısınma olarak kendini göstermektedir ve küresel ısınmanın da bir numaralı nedeni en önemli sera gazı olan karbon dioksitin atmosferdeki konsantrasyonunun giderek artmasıdır. Karbon dioksitin salınmasının doğal nedenleri olduğu gibi, bu tehlikeli artışa neden olan asıl etken antropojenik yani insan kaynaklı karbon dioksit salınımıdır. Antropojenik karbon dioksit salınımının da en fazla olduğu yer, enerji ve ısının üretildiği termik santraller ve fabrikalardır. Günümüzde atmosferdeki karbon dioksit miktarını azaltmak veya karbon dioksit salınımını azaltmak için birçok çalışma yapılmaktadır. Bunun için en etkili yöntem baca gazındaki karbon dioksitin bir çözelti içerisinde absorplanmasıdır. Dünyada baca gazından karbon dioksit absorpsiyonu konusunda endüstriyel uygulama çok sayıda olmasa da, karbon dioksit salınımının doğurduğu küresel tehdide karşı çalışmalar yapmak oldukça güncel bir konudur. Mevcut konvansiyonel absorpsiyon sistemlerinin işletme ve rejenerasyon ünitelerindeki enerji ihtiyaçlarının çok yüksek olması, fabrikanın net verimini yaklaşık olarak %1 düşürmesi ve kullanılan çözeltilerin bozulmaya karşı hassas olup proses sırasında bu nedenle çözelti kaybı yaşanmasından dolayı alternatif çözümler aranmaktadır. Alternatif çözüm olarak araştırmacıların odaklandığı konu, mevcut sistemlerdeki dezavantajları ortadan kaldıracak verimli, yeni bir çözelti bulmaktır.

Bu doktora tezinde de alternatif çözelti olarak kalsiyum asetat çözeltisi önerilmiş olup, absorpsiyon sistemlerinde kullanılmak için gerekli olan bilgilere ulaşılmıştır.

Kalsiyum asetat, üretilmesi oldukça kolay ve ucuz olan, bozunma problemi olmayan çevre dostu bir kimyasaldır. Genelde yollarda buz çözücü olarak veya gıdalarda koruyucu olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda da benzer kimyasalların asit gazların tutulmasında kullanılması, bu kimyasalın karbon dioksit absorpsiyonu için uygun bir aday olduğu düşüncesini kuvvetlendirmektedir.

Literatürde kalsiyum asetat veya kalsiyum asetat-karbon dioksit sistemi hakkında bilgi bulunmadığından bu doktora çalışmasının ilk aşaması olarak öncelikle farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin atmosferik basınçta termofiziksel özellikleri elde edilmiştir. Aynı zamanda yüksek basınçlardaki termofiziksel özellikleri de elde edilmiş olup, yine yüksek basınç değerlerindeki toplam absorplama kapasitesi değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu değerlerden sonra, kütle transferi çalışmalarında

ilk aşama olan difüzyon katsayısı çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar hem teorik, hem de deneysel olarak diyafram hücre kullanılarak yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar birbiriyle uyum içerisinde.

Kalsiyum asetat çözeltisine karbon dioksitin absorpsiyonu kimyasal reaksiyonlu absorpsiyondur. Dolayısıyla karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisindeki çözünürlüklerini deneysel olarak doğrudan belirlemek mümkün olmadığından öncelikle karbon dioksit için kalsiyum asetat çözeltisindeki Henry sabitleri teorik olarak belirlenmiştir.

Absorpsiyon kimyasal reaksiyonlu olduğundan reaksiyonun kinetiği de incelenmiştir. Bunun için parametrik çalışma yapılmıştır ve karıştırmalı hücre reaktörde çalışılmıştır. Kinetik çalışmalarında, kalsiyum asetat ve karbon dioksit arasında gerçekleşen reaksiyon farklı çözelti konsantrasyonlarında, farklı karbon dioksit konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda tekrarlanmıştır. Bunun sonucunda reaksiyon hız ifadesi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kalsiyum asetat ve karbon dioksit arasında gerçekleşen reaksiyon hızının her iki bileşenin konsantrasyonuna birinci dereceden bağlı olduğu görülmüştür. Ayrıca reaksiyonun aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerleri de belirlenmiştir.

Reaksiyon kinetiği incelemesinin ardından araştırmalarda en çok kullanılan iki ekipman olan karıştırmalı hücrede ve ıslak duvarlı kolonda kütle transferi çalışmaları yapılmıştır. Bu birbirinden çok farklı iki ekipmanda yürütülen çalışmaların sonucunda, kütle transfer katsayıları elde edilmiştir. Ayrıca her iki sistemde incelenen kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon için fiziksel absorpsiyona göre artış faktörleri de belirlenmiştir. Söz konusu kimyasal absorpsiyonun hızlı reaksiyon ile ara rejime geçiş bölgesinde gerçekleştiği anlaşılmıştır.

Bilim Kodu : 91212

Anahtar Kelimeler : karbon dioksit, absorpsiyon, kütle transferi, reaksiyon kinetiği

Sayfa Adedi : 181

Danışman : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

ABSORPTION OF CARBON DIOXIDE WITH CALCIUM ACETATE SOLUTION

(Ph.D. Thesis)

Duygu UYSAL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2016

ABSTRACT

In our day, the climate change refers to global warming and the primary cause of global warming is the increment in the concentration of carbon dioxide which is the most important greenhouse gas. There are natural causes of carbon dioxide emissions but the actual reason of this dangerous increment is because of anthropogenic emissions. The greatest production of anthropogenic emissions belongs to thermal power plants in which energy and heat are produced. Currently there are many researches about decreasing the concentration of carbon dioxide in the atmosphere or reducing the emissions of carbon dioxide. The most efficient way is to capture carbon dioxide in flue gases into a solution at the source of emission. Despite the fact that there is not many industrial applications of carbon dioxide absorption in full scale, doing researches about this global threat is a common current concern. Alternative solutions are being sought because of the high cost of energy in operating and regeneration units of the existing conventional absorption systems, resulting in decreasing the overall efficiency of the plant by 1% and the sensitivity of solutions to degradation, resulting in loss of solution. So the researches have been focused on finding a new and efficient solution that eliminates the disadvantages of the current systems.

In this thesis, it is proposed to use calcium acetate solution as that new and efficient solution and necessary information about using it in absorption systems has been searched.

Calcium acetate is a benign and eco-friendly chemical which is simple and inexpensive to produce and it does not have any problem in degradation. It is generally used as de-icer on the roads or as food preservative. Moreover, the fact that similar chemicals are being used to capture acid gases gave the inspiration of using it in the absorption of carbon dioxide.

In literature, there is little information about calcium acetate and no information on calcium acetate-carbon dioxide system. So, to start with this thesis, it was first necessary to obtain the thermophysical properties of calcium acetate solutions with different concentrations at different temperatures and at atmospheric pressure. Besides, the thermophysical properties and the total absorption capacities of these solutions at higher pressures were also obtained. Then, determination of diffusion coefficients of carbon dioxide and calcium acetate in the solution has been carried out as the first step of mass transfer study. This research for diffusion coefficients was done both theoretically and

experimentally by using a diaphragm cell and the results obtained from both approaches matched quite reasonably.

The absorption of carbon dioxide into calcium acetate solution is absorption with chemical reaction. Thus it is not possible to determine the solubility of carbon dioxide in calcium acetate solution experimentally. So the Henry constants for carbon dioxide in calcium acetate solutions were calculated theoretically.

The reaction kinetics was also investigated since the absorption is with chemical reaction. In order to achieve this, a stirred-cell reactor was used and a parametric study was performed. In kinetics study, the reaction between calcium acetate and carbon dioxide was performed at different solution concentrations, carbon dioxide concentrations and temperatures. As a result, the reaction rate expression was obtained. It was found that the rate of reaction between carbon dioxide and calcium acetate is dependent on both component concentrations by first order. The values of activation energy and pre-exponential factor were also obtained.

In the last stage of the thesis, mass transfer study was performed using a stirred cell and a wetted wall column, which are the two equipments mostly used in similar researches. As a result of the experiments performed with these two different equipments, physical and chemical mass transfer coefficients were determined. Furthermore, the enhancement factors for chemical absorption with respect to the physical absorption were calculated for both systems and found to be very close to each other. It was understood that chemical absorption of carbon dioxide by calcium acetate solution is in the transition range of fast reaction to the intermediate reaction regimes.

Science Code : 91212

Keywords : carbon dioxide, absorption, mass transfer, reaction kinetics

Page Number : 181

Supervisor : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni her zaman yönlendiren, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım, manevi olarak da hep desteğini hissettirmiş olan sayın Hocam Prof. Dr. Özkan Murat Doğan'a ve kıymetli görüşlerini benimle paylaşip çalışmama katkıda bulunan Doktora Tez İzleme Komitesi üyeleri çok değerli Hocalarım Prof. Dr. Mübeccel Ergun ve Prof. Dr. Tülay Durusoy'a teşekkürlerimi sunarım.

Hiç bir zaman desteğini, güler yüzünü esirgememiş olan, benim bugünlere gelebilmemde en büyük katkıya sahip canım anneciğim Nurdan Uysal'a çok teşekkür ederim.

Kızı olmaktan, birlikte çalışmış ve çalışacak olup bilgilerine ulaşabilme ayrıcalığına sahip olmaktan gurur ve onur duyduğum, her daim izinden gideceğim çok sevgili babam, Hocam Prof. Dr. Bekir Zühtü Uysal'a çok teşekkür ederim.

İyi ya da kötü gün gözetmeksizin her durumda yanımda olan, hayatım boyunca bana olan desteğini her zaman hissettiğim ve hissedeceğimden emin olduğum bir tanecik ablam Dr. Aylin Uysal'a çok teşekkür ederim.

23 Haziran 2014 – 19 Eylül 2014 tarihleri arasında araştırmalarımın bir kısmını yapmak için gittiğim Almanya'da "Rostock Üniversitesi"ndeki bölümlerine beni kabul ettikleri, bana zaman ayırdıkları, değerli bilgilerini benimle paylaştıkları için çok değerli Hocalarım Prof. Dr. Ing-Egon Hassel ile Dr. Javid Safarov'a ve bu tarihler arasında bana "Doktora Sırası Yurtdışı Araştırma Bursu" sağlayan "Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu"na teşekkürü bir borç bilirim.

Bölümde görev yapmakta olan ve bir Kimya Mühendisi olarak yetişmemde katkıları olmuş birbirinden değerli bütün hocalarıma teşekkür ederim.

Her günümü birlikte geçirmekten büyük mutluluk duyduğum tüm Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xvi
RESİMLERİN LİSTESİ	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. KÜRESEL ISINMA VE SERA GAZLARI.....	2
3. KARBON DİOKSİT BERTARAFI	9
3.1. Karbon Dioksitin Tutulması.....	9
3.1.1. Atmosferdeki karbon dioksitin tutulması.....	9
3.1.2. Noktasal emisyon kaynaklarından karbon dioksitin tutulması	11
3.2. Karbon Dioksitin Depolanması.....	14
3.3. Yanma Sonrası Karbon Dioksit Tutma Sistemleri.....	15
3.4. Karbon Dioksitin Absorpsiyonla Baca Gazından Ayrılması	20
4. KALSİYUM ASETAT HAKKINDA BİLGİLER VE KARBON DİOKSİT TUTULMASINDA KULLANILABİLİRLİĞİ.....	25
4.1. Kalsiyum magnezyum asetat hakkında genel bilgiler.....	25
4.2. Kalsiyum Magnezyum Asetat Üretimi.....	26
4.3. Kalsiyum Asetatın Karbon Dioksit Tutulmasında Kullanılması Fikrinin Oluşumu	27
4.4. Kalsiyum Asetat Çözeltisi ile Karbon Dioksit Tutma Prosesinin Teorik İrdelenmesi.....	28
5. MATERYAL VE METOT	30

Sayfa

5.1. Kalsiyum Asetat Çözeltisinin Karbon Dioksit Tutulması İncelemesinde Termofiziksel Özelliklerin Elde Edilmesi ve Henry Sabitlerinin Bulunmasının Teorik İrdelenmesi	31
5.2. Karbon Dioksit – Kalsiyum Asetat Sisteminde Difüzyon Katsayılarının Bulunmasının Teorik İrdelenmesi.....	34
5.2.1. Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisi içerisindeki difüzyon katsayısının hesaplanması.....	34
5.2.2. Kalsiyum asetatın sulu çözeltilerdeki difüzyon katsayısının belirlenmesi	39
5.3. Kalsiyum Asetat – Karbon Dioksit Arasındaki Reaksiyonun Hız İfadesinin Elde Edilmesinin Teorik İrdelenmesi.....	40
5.3.1. Film içerisinde kimyasal absorpsiyon için karbon dioksitin konsantrasyon profili ve ortalama konsantrasyon ifadelerinin elde edilmesi.....	47
5.3.2. Kalsiyum asetat konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğine etkisi.....	50
5.3.3. Karbon dioksit konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğine etkisi	50
5.3.4. Sıcaklığın reaksiyon kinetiğine etkisi	52
5.4. Karıştırmalı Hücre Reaktör Düzenğinde Kütle Transferi Çalışmalarının Teorik İrdelenmesi	53
5.4.1. Karıştırmalı hücre reaktörde fiziksel kütle transfer katsayısının elde edilmesi.....	54
5.4.2. Karıştırmalı hücre reaktörde Hatta sayısı ve artış faktörünün belirlenmesi ..	56
5.5. Islak Dış Duvarlı Kolonda Kütle Transferi Çalışmalarının Teorik İrdelenmesi.....	59
5.5.1. Islak dış duvarlı kolonun modellenmesi ve fiziksel kütle transfer katsayısının bulunması.....	62
5.5.2. Islak dış duvarlı kolonda kimyasal kütle transfer katsayısının elde edilmesi.....	69
5.5.3. Islak dış duvarlı kolonda Hatta sayısı ve artış faktörünün bulunması	70
6. DENEYSEL YÖNTEM	72
6.1. Kalsiyum Asetat ve Karbon Dioksit Sisteminin Termofiziksel Özelliklerin Elde Edilmesi ve Henry Sabitlerinin Bulunması ile İlgili Yapılan Deneysel Çalışmalar	72
6.1.1. Kalsiyum asetat – su ikili karışımlarının hazırlanması	72

Sayfa

6.1.2.	Kalsiyum asetat – karbon dioksit sisteminde farklı basınç ve sıcaklıklarda toplam karbon dioksit tutma kapasitesinin belirlenmesinde kullanılan deneysel sistem	73
6.1.3.	Kalsiyum asetat çözeltisinin yüksek basınçta yoğunluk ölçümlerinde kullanılan deneysel sistem	76
6.1.4.	Kalsiyum asetat çözeltisinin atmosferik basınç termofiziksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel sistemler	77
6.2.	Karbon Dioksit – Kalsiyum Asetat Sisteminde Difüzyon Katsayılarının Bulunması ile İlgili Yapılan Deneysel Çalışmalar	79
6.3.	Kalsiyum Asetat – Karbon Dioksit Arasında Gerçekleşen Reaksiyonun Hız İfadesinin Elde Edilmesi ile İlgili Yapılan Deneysel Çalışmalar	81
6.3.1.	Kalsiyum asetat konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğine etkisinin incelenmesi	81
6.3.2.	Karbon dioksit konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğine etkisinin incelenmesi	82
6.3.3.	Sıcaklığın reaksiyon kinetiğine etkisinin incelenmesi	83
6.4.	Karıştırmalı Hücre Reaktör Düzenğinde Kütle Transferi Deneysel Çalışmaları ...	84
6.4.1.	Karıştırmalı hücre reaktörde fiziksel kütle transfer katsayısının bulunmasının deneysel çalışmaları	86
6.5.	Islak Dış Duvarlı Kolonda Kütle Transferi Deneysel Çalışmaları	87
6.5.1.	Islak dış duvarlı kolonda fiziksel kütle transfer katsayısı katsayısının bulunmasının deneysel çalışmaları	88
6.5.2.	Islak dış duvarlı kolonda kimyasal kütle transfer katsayısının bulunmasının deneysel çalışmaları	89
7.	BULGULAR VE TARTIŞMA	90
7.1.	Kalsiyum Asetat ve Karbon Dioksit Sisteminin Termofiziksel Özelliklerin Elde Edilmesi ve Henry Sabitlerinin Bulunması ile İlgili Yapılan Çalışmalar ve Sonuçları	90
7.1.1.	Kalsiyum asetat – su ikili karışımlarının hazırlanması	90
7.1.2.	Kalsiyum asetat – karbon dioksit sisteminde farklı basınç ve sıcaklıklarda toplam karbon dioksit tutma kapasitesinin belirlenmesinin sonuçları	90
7.1.3.	Kalsiyum asetat çözeltisinin yüksek basınç yoğunluk ölçüm sonuçları	94

Sayfa

7.1.4.	Kalsiyum asetat çözeltisinin atmosferik basınç termofiziksel özelliklerinin belirlenmesinde elde edilen sonuçlar.....	99
7.1.5.	Karbon dioksit ve diazot oksitin kalsiyum asetat çözeltisindeki Henry sabitlerinin bulunması.....	102
7.2.	Karbon Dioksit – Kalsiyum Asetat Sisteminde Difüzyon Katsayılarının Bulunmasının Sonuçları	104
7.2.1.	Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisi içerisindeki difüzyon katsayısının hesaplanmasının sonuçları	104
7.2.2.	Kalsiyum asetatın sulu çözeltilerdeki difüzyon katsayısının belirlenmesinin sonuçları	107
7.3.	Kalsiyum Asetat – Karbon Dioksit Arasında Gerçekleşen Reaksiyonun Hız İfadesinin Elde Edilmesinin Sonuçları.....	108
7.3.1.	Kalsiyum asetat konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğine etkisinin sonuçları.....	112
7.3.2.	Karbon dioksit konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğine etkisinin sonuçları.....	114
7.3.3.	Sıcaklığın reaksiyon kinetiğine etkisinin sonuçları	116
7.3.4.	Reaksiyon kinetiğinin elde edilmesinde ulaşılan sonuçların genel değerlendirilmesi ve reaksiyon mekanizmasının oluşturulması	119
7.4.	Karıştırmalı Hücre Reaktör Düzenğinde Kütle Transferi Çalışmalarının Sonuçları	120
7.4.1.	Karıştırmalı hücre reaktörde fiziksel kütle transfer katsayısının bulunmasının sonuçları	120
7.4.2.	Karıştırmalı hücre reaktörde Hatta sayısı ve artış faktörünün belirlenmesi	121
7.5.	Islak Dış Duvarlı Kolonda Kütle Transferi Çalışmalarının Sonuçları	123
7.5.1.	Islak dış duvarlı kolonda fiziksel kütle transfer katsayısı katsayısının bulunmasının sonuçları	124
7.5.2.	Islak dış duvarlı kolonda kimyasal kütle transfer katsayısının bulunmasının sonuçları	127
7.5.3.	Islak dış duvarlı kolonda Hatta sayısı ve artış faktörünün bulunması ve diğer absorpsiyon sistemlerine uygulanabilirliği	129
7.6.	Toplu Değerlendirme	130
8.	SONUÇLAR.....	134

Sayfa

9. ÖNERİLER	138
KAYNAKLAR	139
EKLER.....	149
EK 1. Dünyadaki karbon dioksit tutma ve depolama projeleri.....	150
EK 2. Çözünmüş oksijenmetre kalibrasyonu.....	156
EK 3. Farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin farklı basınçlarda toplam karbon dioksit absorplama kapasiteleri.....	158
EK 4. Hatta sayısının fiziksel anlamı ve çıkarılması	171
EK 5. Karbon dioksit probu kalibrasyonu	173
ÖZGEÇMİŞ	175

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Yakıt olarak kömür ve doğalgaz kullanılan güç santrallerindeki tipik baca gazı içerikleri (Global CCS Institute Report, 2012).	16
Çizelge 3.2. Yanma sonrası karbon dioksit tutma teknikleri arasında en çok kullanılan sistemlerin avantajları ve dezavantajları	18
Çizelge 4.1. Kalsiyum asetat ve magnezyum asetatın özellikleri	25
Çizelge 4.2. Kalsiyum asetatın farklı sıcaklıklardaki çözünürlük değerleri (susuz kalsiyum asetat cinsinden) ($T < 58^{\circ}\text{C}$ kalsiyum asetat monohidrat, $T > 58^{\circ}\text{C}$ kalsiyum asetat hemihidrat olarak bulunur)	26
Çizelge 6.1. Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltilerindeki difüzyon katsayısının bulunmasında kullanılan diyafram hücrenin özellikleri	79
Çizelge 7.1. Kalsiyum asetat - su ikili karışımların hazırlanmasında kullanılan veriler ve hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonları.....	90
Çizelge 7.2. Farklı basınç ve sıcaklıklarda karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi	92
Çizelge 7.3. Kütlece %0,77'lik kalsiyum asetat çözeltisi için yüksek basınç yoğunluk sonuçları	95
Çizelge 7.4. Kütlece % 1,46'lık kalsiyum asetat çözeltisi için yüksek basınç yoğunluk sonuçları	95
Çizelge 7.5. Kütlece % 3,63'lük kalsiyum asetat çözeltisi için yüksek basınç yoğunluk sonuçları	96
Çizelge 7.6. Kütlece % 5,44'lük kalsiyum asetat çözeltisi için yüksek basınç yoğunluk sonuçları	96
Çizelge 7.7. Kütlece % 11,96'lık kalsiyum asetat çözeltisi için yüksek basınç yoğunluk sonuçları	97
Çizelge 7.8. Kütlece % 14,47'lik kalsiyum asetat çözeltisi için yüksek basınç yoğunluk sonuçları	97
Çizelge 7.9. Kütlece % 17,62'lik kalsiyum asetat çözeltisi için yüksek basınç yoğunluk sonuçları	98
Çizelge 7.10. Kütlece % 22,32'lik kalsiyum asetat çözeltisi için yüksek basınç yoğunluk sonuçları	98
Çizelge 7.11. Anton Paar DMA 4500 salınımlı U tüp yoğunluk ölçeri ile atmosferik basınçta, farklı sıcaklıklarda ölçülen farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin yoğunluk değerleri.....	99

Çizelge	Sayfa
Çizelge 7.12. Anton Paar SVM 3000 Stabinger Viskometre ile atmosferik basınçta, farklı sıcaklıklarda ölçülen farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin viskozite değerleri	100
Çizelge 7.13. Çalışılan sisteme ait Henry sabiti hesabında kullanılan parametre değerleri.....	102
Çizelge 7.14. Diyafram hücrede yapılan $N_2O:CO_2$ analojisi kullanılarak hesaplanan karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisindeki difüzyon katsayıları	106
Çizelge 7.15. Sabit sıcaklıkta ($T=293\text{ K}$) farklı oranlarda yıkama şişesinden geçirilen karbon dioksit ve azot karışım gazlarının suya doyurulması ile elde edilen ve reaktöre gönderilen gazların kompozisyonları ve sıkıştırılabilirlik faktörleri	109
Çizelge 7.16. Saf karbon dioksit gazının suya doyurulması ile elde edilen ve reaktöre gönderilen gaz karışımının farklı sıcaklıklardaki karışım kompozisyonları ve sıkıştırılabilirlik faktörleri.....	110
Çizelge 7.17. Sabit sıcaklık ($T=287\text{ K}$) ve saf karbon dioksit (yıkama şişesi öncesi) ile farklı konsantrasyondaki kalsiyum asetat çözeltileri ile yapılan deneylerin verileri ve sonuçları	112
Çizelge 7.18. Sabit sıcaklık ($T=293\text{ K}$) ve sabit kalsiyum asetat çözelti konsantrasyonunda ($C_{Ca(CH_3COO)_2}=341\text{ mol/m}^3$) farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltileri ile yapılan deneylerin verileri ve sonuçları	114
Çizelge 7.19. Sabit çözelti konsantrasyonu ($C_{Ca(CH_3COO)_2}=341\text{ mol/m}^3$) ve saf karbon dioksit gazı (yıkama şişesi girişi) ile farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin verileri ve sonuçları	117
Çizelge 7.20. Karıştırmalı hücre reaktör için oksijen absorpsiyon/desorpsiyon yöntemlerinin sonuçları.....	121
Çizelge 7.21. Karıştırmalı hücre reaktör için Ha sayısı ve artış faktörü değerleri	122
Çizelge 7.22. Islak dış duvarlı kolonda fiziksel kütle transfer katsayısının bulunmasında teorik hesap ve CO_2 -su sisteminin sonuçları	125
Çizelge 7.23. Islak dış duvarlı kolonda fiziksel kütle transfer katsayısının bulunmasında oksijen desorpsiyonu yönteminin sonuçları.....	125
Çizelge 7.24. Islak duvarlı kolonda farklı sıvı akış hızlarında kimyasal kütle transfer katsayıları	128

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. 1960-2014 arasında dünyada meydana gelen sıcaklık değişimleri (Steven Mosher ve Robert Rohde, Berkeley Earth verileri)	3
Şekil 2.2. Küresel ısınmaya neden olan antropojenik ve doğal etkenlerin ısınımsal zorlama değerleri.....	4
Şekil 2.3. 1970-2010 yılları arasında toplam antropojenik sera gazı dağılımları.....	5
Şekil 2.4. Sektörlere göre toplam sera gazı emisyon değerleri : Direkt sera gazı emisyonları ve indirekt karbon dioksit emisyonları (2010 yılı toplam eşdeğer CO ₂ salınımı : 49 Gt/yıl)	6
Şekil 2.5. 1971-2005 yılları arasında dünyada yakıta göre enerji kullanımı (IPCC Report, 2007).	7
Şekil 2.6. 2095 yılına kadar olacak yakıta göre enerji kullanımı ve karbon dioksit salınım miktarları senaryoları (MiniCAM ve MESSAGE senaryoları) (Metz ve diğerleri, 2005).....	7
Şekil 3.1. Karbon dioksit tutulması için genel yaklaşımlar (Metz ve diğerleri, 2005).	12
Şekil 3.2. Bir termik santraldeki YSKT sisteminin de dahil olduğu baca gazı temizlenmesinin şematik gösterimi (Global CCS Institute Report, 2012).....	16
Şekil 3.3. Yanma sonrası karbon dioksit tutma teknikleri (Rubin ve Rao, 2002; Mirzaei, Shamiri, Aroua, 2015).	17
Şekil 4.1. CO ₂ , HCO ₃ ⁻ and CO ₃ ⁼ konsantrasyonlarının pH ile değişimi.....	28
Şekil 5.1. Diyafram hücre yöntemi için modellenen düzeneğin şematik gösterimi.....	36
Şekil 5.2. Reaksiyon hız ifadesi bulunması çalışmalarında kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	42
Şekil 5.3. Reaksiyon hızı hesaplamalarında kullanılan zamana karşı basınç düşüşü verilerinin elde edilmesinin gösterilmesi	44
Şekil 5.4. Film teorisine göre fiziksel absorpsiyonda ve kimyasal reaksiyonlu absorpsiyonda konsantrasyon değişimleri	46
Şekil 5.5. Karıştırmalı hücrede fiziksel kütle transfer katsayısı modellenmesi.....	54
Şekil 5.6. A(gaz)+B(sıvı)→ürünler şeklinde psödo birinci dereceden reaksiyonunun olduğu sıvı film içerisinde üç farklı durum için gaz ve sıvının konsantrasyon profilleri (a) hızlı rejim, (b) ara rejim, (c) ani rejim.....	58

Şekil	Sayfa
Şekil 5.7. Deneylerde kullanılan ıslak dış duvarlı kolon sisteminin şematik gösterimi ve boyutları	61
Şekil 5.8. L uzunluğundaki ve R yarıçapındaki ıslak dış duvarlı kolonun modellenmesi	63
Şekil 5.9. Oksijen desorpsiyonu çalışması için ıslak dış duvarlı kolonun şematik kesit görüntüsü	67
Şekil 6.1. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 0,7719) 5 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi bulunmasında örnek deney verileri (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 24,275 g).....	76
Şekil 6.2. Diyafram sabitini bulmak için su ile yapılan örnek deney sonuçları.....	80
Şekil 6.3. Hücrede meydana gelen basınç düşüşü verilerinden kalsiyum asetat çözelti konsantrasyonu etkisinin incelenmesindeki reaksiyon hızı hesabında kullanılan eğimin elde edilmesi ($T=287\text{ K}$, $C_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}=852\text{ mol/m}^3$, yıkama şişesine gönderilen : saf karbon dioksit gazı).....	82
Şekil 6.4. Hücrede meydana gelen basınç düşüşü verilerinden karbon dioksit konsantrasyonu etkisinin incelenmesindeki reaksiyon hızı hesabında kullanılan eğimin elde edilmesi ($T=293\text{ K}$, $C_{\text{CO}_2,\text{gaz}}=11,436\text{ mol/m}^3$, $C_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}=341\text{ mol/m}^3$).....	83
Şekil 6.5. Hücrede meydana gelen basınç düşüşü verilerinden sıcaklık etkisinin incelenmesindeki reaksiyon hızı hesabında kullanılan eğimin elde edilmesi (saf karbon dioksit gazı, $C_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}=341\text{ mol/m}^3$).....	84
Şekil 6.6. Karıştırmalı hücre reaktörde fiziksel kütle transfer katsayısının bulunması için kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi	85
Şekil 6.7. Karıştırmalı hücre reaktör için fiziksel kütle transferi bulunmasında oksijen desorpsiyon yönteminin sonuçları	86
Şekil 6.8. Karıştırmalı hücre reaktör için fiziksel kütle transferi bulunmasında oksijen absorpsiyon yönteminin sonuçları	87
Şekil 7.1. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 0,7719) 5, 10, 15 bar basınçlarda ve farklı sıcaklıklarda (0, 20, 40 ve 60°C) karbon dioksitin toplam absorplanma kapasiteleri.....	91
Şekil 7.2. Anton Paar DMA 4500 salınlı U tüp yoğunluk ölçeri ile atmosferik basınçta farklı sıcaklıklarda ölçülen farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin yoğunluk değerleri	100
Şekil 7.3. Anton Paar SVM 3000 Stabinger Viskometre ile atmosferik basınçta, farklı sıcaklıklarda ölçülen farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin viskozite değerleri	101

Şekil	Sayfa
Şekil 7.4. $N_2O:CO_2$ analogisinden yararlanılarak yapılan deneylerde elde edilen grafiklerin örnek gösterimi (kütlece %8'lik kalsiyum asetat çözeltisi için olan grafik).....	105
Şekil 7.5. N_2O gazının kalsiyum asetat çözeltisindeki difüzyon katsayıları	105
Şekil 7.6. Difüzyon katsayısı için $N_2O:CO_2$ analogisiyle elde edilen deneysel sonuçların, Stokes-Einstein yöntemi ile elde edilen korelasyon sonuçları ile karşılaştırılması	106
Şekil 7.7. Sabit sıcaklıkta ($T=293$ K) yıkama şişesine beslenen karbon dioksit – azot karışım gazlarının suya doyurulduktan sonra reaktöre girişteki karbon dioksit kompozisyonu değişimi	108
Şekil 7.8. Yıkama şişesine beslenen saf karbon dioksit gazının suya doyurulduktan sonra reaktöre giriş kompozisyonunun sıcaklıkla değişimi	111
Şekil 7.9. Sabit sıcaklık ($T=287$ K) ve saf karbon dioksit (yıkama şişesi öncesi) ile farklı derişimdeki kalsiyum asetat çözeltilerinin reaksiyon hızları (%3,5 hata barlı)	113
Şekil 7.10. Sabit sıcaklık ($T=293$ K) ve sabit kalsiyum asetat çözelti konsantrasyonunda ($C_{Ca(CH_3COO)_2}=341$ mol/m ³) farklı karbon dioksit konsantrasyonlarında yapılan deneylerin sonucunda elde edilen reaksiyon hızlarının sıvıdaki karbon dioksit göre birinci dereceden bağlı olduğunun gösterilmesi	115
Şekil 7.11. Sabit sıcaklık ($T=293$ K) ve sabit kalsiyum asetat çözelti konsantrasyonunda ($C_{Ca(CH_3COO)_2}=341$ mol/m ³) farklı karbon dioksit konsantrasyonlarında yapılan deneylerin sonucunda elde edilen reaksiyon hızlarının sıvıdaki karbon dioksit göre ikinci dereceden bağlı olduğu olasılığının irdelenmesi	116
Şekil 7.12. Sabit çözelti konsantrasyonu ($C_{Ca(CH_3COO)_2}=341$ mol/m ³) ve saf karbon dioksit gazı (yıkama şişesi öncesi) ile farklı sıcaklıklarda yapılan deney sonuçları (%5'lik hata barlı).....	118
Şekil 7.13. Hatta sayısı ve artış faktörü (E) değerlerine göre reaksiyon bölgeleri	122
Şekil 7.14. Karıştırmalı hücre reaktör için Ha sayısı ve artış faktörü değerleri.....	123
Şekil 7.15. Islak dış duvarlı kolon için elde edilen teorik ve deneysel verilerin literatürdeki korelasyonlarla karşılaştırılması (Yih ve Chen, 1982; Darde ve diğerleri, 2011; Lamourelle ve Sandall, 1972).	126
Şekil 7.16. Islak duvarlı kolonda farklı sıvı akış hızlarında kimyasal kütle transfer katsayıları (%7'lik hata barları ile)	128
Şekil 7.17. Islak duvarlı kolonda kimyasal ve fiziksel kütle transfer katsayılarının karşılaştırılması	129

Şekil**Sayfa**

Şekil 7.18. Çözeltide eşanlı gerçekleşen reaksiyonların toplu gösterilmesi (Ac = asetat iyonu)	133
---	-----

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 6.1. Kalsiyum asetat – su ikili karışımların hazırlanması sırasında kalsiyum asetat ve suyun vakum altında karıştırılması	73
Resim 6.2. Kalsiyum asetatın farklı basınçlarda toplam karbon dioksit tutma kapasitelerinin belirlenmesinde kullanılan sistem	74
Resim 6.3. (a) Kalsiyum asetatın farklı basınçlarda toplam karbon dioksit tutma kapasitelerinin belirlenmesinde kullanılan sistemde çözeltilerin içine koyulduğu hücre, (b) sistem içerisinde bulunan gaz hazneleri	75
Resim 6.4. (a) Termofiziksel özelliklerin incelenmesinde kullanılan deney düzeneği, (b) düzeneğe çözeltinin beslenmesi	77
Resim 6.5. Yoğunluk ölçümlerinde kullanılmış olan için Anton Paar DMA 4500 salınımlı U tüp yoğunluk ölçer.....	78
Resim 6.6. Viskozite ölçümlerinde kullanılmış olan için Anton Paar SVM 3000 Stabinger viskometre.....	78

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simge ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
A	Alan, m^2
C	Konsantrasyon, $kmol/m^3$
D	Difüzyon katsayısı, m^2/s
d_r	Karıştırmalı hücre reaktörün çapı, m
E	Artış faktörü, -
E_a	Aktivasyon enerjisi, J/mol
F	Faraday sabiti, $96500\text{ }^\circ C/mol$
g	Yerçekimi ivmesi, $9,80665\text{ m/s}^2$
h	Spesifik parametre, $m^3/kmol$
H	Henry sabiti, $Pa\cdot m^3/mol$
h	Spesifik parametre, $m^3/kmol$
$\mathcal{H}_s$	Doygunluk nemi, kg su / kg kuru gaz
Ha	Hatta sayısı, -
I	İyonik şiddet
j	Absorplanma hızı, mol/s
K	Setschenow sabiti
k_0	Arrhenius sabiti
k_2	Reaksiyon hız sabiti
k_L	Sıvı fazı kütle transfer katsayısı, m/s
k_{ov}	Birinci dereceden reaksiyonun reaksiyon hız sabiti, 1/s
k_r	Toplu reaksiyonun hız sabiti, s^{-1}
m	Boyutsuz çözünürlük, -
MA	Moleküler ağırlık, kg/kmol
n	Transfer olan miktar, mol/s

Simgeler	Açıklama
N	Akış hızı, mol/m ² -s
P	Basınç, Pa
Q	Hacimsel akış hızı, m ³ /s
R	Gaz sabiti, J/mol-K veya Pa-m ³ /kmol-K
r	Reaksiyon hızı, mol/m ³ -s
Re	Reynolds sayısı, -
r _f	Film hacmi bazlı reaksiyon hızı, mol/m ³ -s
r _s	Ara yüzey bazlı reaksiyon hızı, mol/m ² -s
Sh	Sherwood sayısı, -
t	Zaman, s
T	Sıcaklık, K
T	Sıcaklık, K
V	Hız, m/s
V	Hacim, m ³
x	Sıvı mol kesri, -
x _{Ca CH₃COO₂}	Kalsiyum asetat çözeltisinin kütlece yüzde kesri, g / kg çözelti
y	Gaz mol kesri, -
z	Sıkıştırılabilirlik faktörü

Alt indisler	Açıklama
d	Diyafram
l	Sıvı fazı
g	Gaz fazı
i	Arayüzey
-	Anyon
+	Katyon

Yunan Harfleri	Açıklama
β	Boyutsuz sayı, Hatta sayısı
δ	Film kalınlığı, m
ξ	Boyutsuz difüzyon yolu
ψ	Thiele modülü
μ	Viskozite, kg/m-s
λ	Sonsuz seyreltmedeki iyonik iletkenlikler
δ_d	Diyafram hücrede diyaframın kalınlığı, m
ρ	Yoğunluk, kg/m ³
τ	Bükümlülük faktörü
w	Absorplanma hızı, mol/s veya kmol/s
z	Valens

Kısaltmalar	Açıklama
BGD	Baca gazı desülfürizasyonu
CMA	Kalsiyum magnezyum asetat
DEA	Dietanol amin
DIPA	Di-izopronanol amin
ESÇ	Elektrostatik çöktürme
GPÜ	Gelişmiş petrol üretimi
IGCC	Kombine çevrim santrali
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli)
KTD	Karbon dioksitin tutulması ve depolanması
MDEA	Metildietanol amin
MEA	Monoetanol amin
SKİ	Seçici katalitik indirgeme
YSKT	Yanma sonrası karbon dioksit tutma

1. GİRİŞ

Gelişme sürecindeki dünyada, artan enerji ihtiyacını karşılayabilmek için kullanılan konvansiyonel sistemlerle elektrik üretimi prosesinde ortaya çıkan ve çoğunlukla atmosfere salınan karbon dioksit, dünya sağlığının geleceği için çok büyük bir tehdit unsurudur. Bunu engellemek için karbon dioksit salınımı yapan proseslerin azaltılmasına yönelik çalışmalar veya şu anda kullanılan sistemlere alternatif enerji üretim sistemlerin geliştirilmesi için çalışmalar, projeler yapılmakta ve yürütülmektedir. Fakat, hali hazırda kullanılan konvansiyonel sistemlerin değiştirilmesi yakın gelecek için bir plan olmaktan uzaktadır. Dolayısıyla, ortaya çıkan bu karbon dioksitin atmosfere salınmadan önce tutulması ve baca gazlarından olabildiğince uzaklaştırılması uygulanabilir proje bazında çok daha büyük bir önem taşımaktadır. Şu anda dünyada baca gazlarından karbon dioksit tutulması yapılmaktadır (EK 1). Bu sistemlerdeki en büyük sorun ise bu proseslerin yürütülebilmesi için gerekli olan enerjinin çok fazla olmasıdır. Başka bir problem ise, baca gazından ayrılan ve saf olarak elde edilen karbon dioksitin depolanma sorunudur. Bu iki konuya da yönelik birçok çalışma yapılmaktadır.

Yalnızca enerji üretim prosesleri veya bazı endüstriyel prosesler sonucunda ortaya çıkan karbon dioksitin tutulması ve depolanması değil, orman alanlarının gittikçe azalmasının doğurduğu sonucu gidermeye yönelik, havadaki karbon dioksitin tutulması da çalışma konuları arasındadır. Bu konuya örnek bir kaç çalışma gelecek vadetmektedir.

Sonuç olarak, dünyanın en güncel problemlerinden birisi olan küresel ısınmanın başlıca nedeni olan karbon dioksitin salınımı veya atmosferdeki miktarının azaltılması yönünde birçok çalışma yapılmaktadır. Yapılan çalışmalara bakıldığında, atmosferdeki karbon dioksitin tutulmasına yönelik teorilerin, çalışmaların pratiğe aktarılabilmesi ve uygulamaya konulup konvansiyonel hale gelebilmesi için uzun bir zaman gerekmektedir. Dolayısıyla yakın geleceğe odaklanmak gerekirse şu anda yapılabilecek olan şey, karbon dioksitin atmosfere salınmadan önce baca gazından ayrılarak tutulmasını sağlamak, uygun alanlara depolamak veya başka proseslerde kullanmak ve dolayısıyla atmosferdeki karbon dioksiti de bu yolla azaltmaktır. Bu doktora çalışması da baca gazlarındaki karbon dioksitin tutulması amacına uygun bir çözeltinin geliştirilmesi ve gerekli temel araştırmanın yapılması yönünde olmuştur.

2. KÜRESEL ISINMA VE SERA GAZLARI

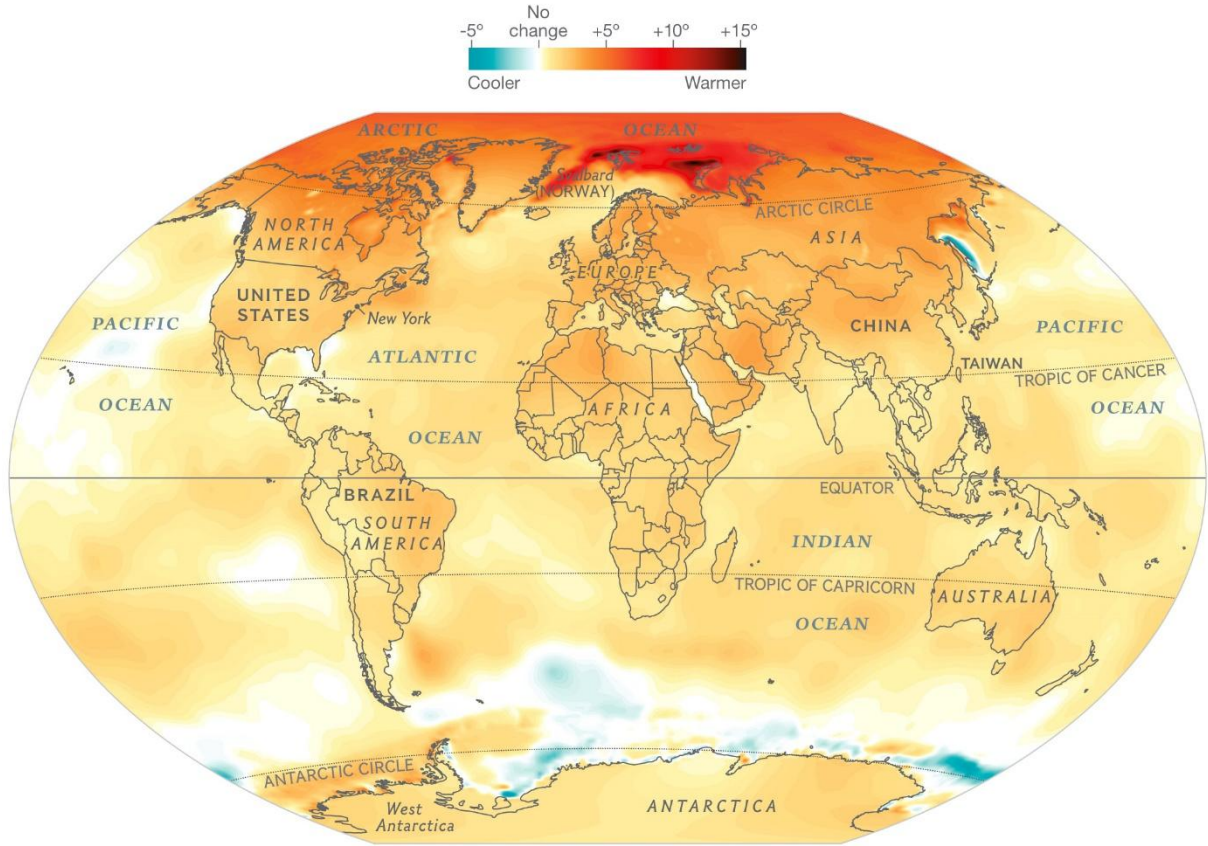
21. yüzyıl içerisinde ilerliyoruz, çevresel problemlerin uluslararası boyutları ve önemi de açıkça artmaktadır. Ekonominin küreselleşmesi, dünya çapında haberleşmenin ve bilgi ağlarının gerekli hale gelmesi, biyo ve nanoteknolojinin hızlı bir şekilde gelişmesi sonuç olarak çevreyi etkilemektedir ve önemli sonuçlar doğurmaktadır. İçinde bulunduğumuz yüzyılın ortasında, nüfus 10 milyar insanın üzerine çıkacaktır ve daha fazla çevresel problemler yaratıp doğal kaynakların azalmasına neden olacaktır. Aslında, gelecekteki sorun yalnızca doğal kaynakların tükenmesi değil, ayrıca bu kaynakların tüketilmesinden dolayı ortaya çıkan etmenlerdir (Dinçer, Midilli, Hepbaşlı, Karakoç, 2010).

İklim değişikliği günümüz dünyasının en önemli problemlerinden birisi olarak görülmektedir. Aslında dünyada, ilk zamanlardan beri iklimde değişiklikler olmuştur ve bu küresel ısınma veya küresel soğuma olarak kendini göstermiştir. Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli'nin (IPCC : Intergovernmental Panel on Climate Change) tanımına göre, iklim değişikliği günümüzde antropojenik (insan kaynaklı) veya doğal nedenlerden dolayı olmaktadır. Fakat son yüzyılda sanayileşme ve dünya nüfusunun artması, antropojenik etkinin çok artmasına neden olacak sonuçlar doğurmuştur ve bu artan antropojenik nedenler günümüzde küresel ısınma olarak kendini gösteren iklim değişikliğine sebep olmuştur.

1995'ten beri ölçülen ortalama sıcaklıklar, 1850 yılından bu yana ölçülen en yüksek değerlerdedir. Sıcaklıkta meydana gelen değişimlerde, 100 yıldaki (1906-2005) doğrusal eğilim 0,74 (0,56-0,92)°C iken, 1901-2000 yılları arasındaki eğilim 0,6 (0,4-0,8) °C'dir. Yani milenyum sonrasında sıcaklıklarda meydana gelen artış, 100 yıllık bir aralıktaki artıştan çok daha fazladır.

Sıcaklık tüm dünyada artmaktadır, en fazla artış ise kuzey enlemlerdedir. Kuzey kutbunda meydana gelen sıcaklık artışı, dünyanın geri kalanında meydana gelen artışın yaklaşık olarak iki katıdır (Şekil 2.1). Ayrıca karasal alanlarda sıcaklık okyanus alanlarıyla karşılaştırıldığında daha fazla artmıştır. Okyanuslar artan ısının %80'ini almaktadır ve 1961'den bu yana alınan verilere göre, okyanuslarda en az 3000 m derinliklerdeki ortalama

sıcaklık artmıştır. Uydulardan alınan verilere göre yüzey sıcaklığı da benzer artış hızları göstermektedir.



Şekil 2.1. 1960-2014 arasında dünyada meydana gelen sıcaklık değişimleri (Steven Mosher ve Robert Rohde, Berkeley Earth verileri)

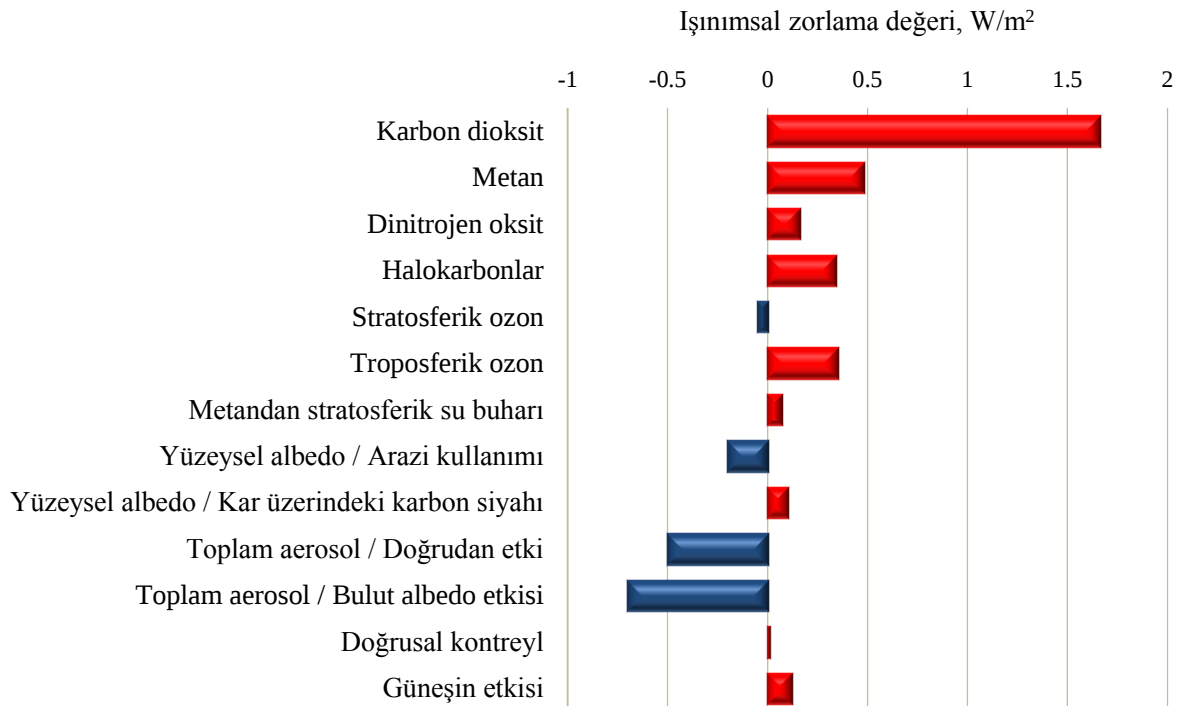
Deniz seviyelerinde meydana gelen artış da ısınmayla uyum içindedir. 1961-2003 yılları arasında deniz seviyesinde meydana gelen değişim 1,8 (1,3-2,3) mm/yıl iken 1993-2003 yılları arasında bu değer 3,1 (2,4-3,8) mm/yıl olarak kaydedilmiştir.

Aynı zamanda kar ve buz kütlelerindeki azalış da küresel ısınmanın doğurduğu sonuçlardan birisidir. Uydu verilerden elde edilen bilgilere göre 1978 yılından bu yana Kuzey Buz Denizi'ndeki buz miktarının azalma oranı 10 yılda % 2,7 (2,1-3,3) olarak kaydedilmiştir. Bu rakam yaz mevsiminde % 7,4 (5,0-9,8)'e çıkmaktadır.

Tüm bunların sonucu olarak dünyadaki iklimin daha da değişeceği, soğuk günlerin azalıp sıcak günlerin çok daha sık yaşanacağı, karasal ısı dalgalarının artacağı, yağışların ağırlaşp artacağı ve deniz seviyesinin daha da yükseleceği belirtilmektedir (IPCC Synthesis Report, 2007).

Küresel ısınmanın hem doğal hem de antropojenik (yani insan kaynaklı) olarak bir çok nedeni vardır. Doğal nedenler arasında güneşin etkisi, su buharının etkisi ve okyanuslarda doğal olarak meydana gelen çeşitli akıntı değişimleri varken antropojenik nedenler arasında nüfusun artmasına, tüketimin, enerji ve ürün ihtiyacının artmasına bağlı olarak ortaya çıkan etkenler vardır. Bunlardan en önemlileri, fosil yakıtların yakılmasıyla ortaya çıkan, “sera gazları” olarak bilinen ve çevreye oldukça zararlı gazların atmosfere salınması ve orman alanlarının azaltılmasıdır.

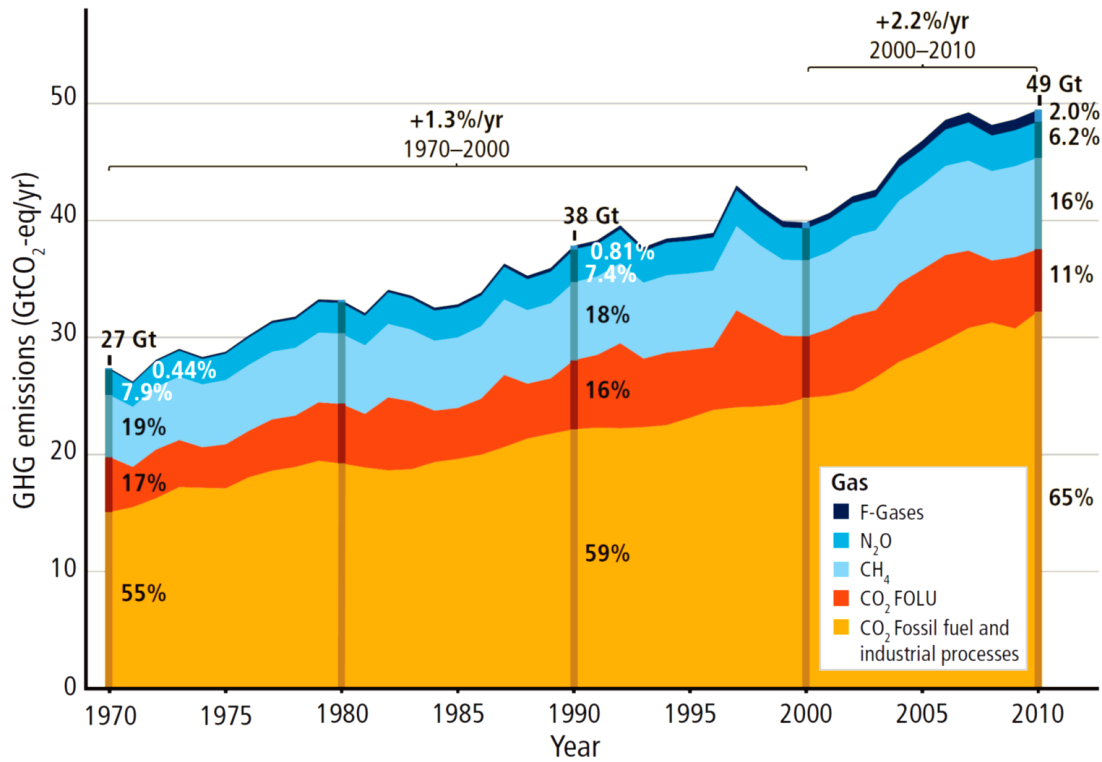
Sera gazları, karbon dioksit, metan, azot oksitler, su buharı, troposferik ozon ve kloroflorokarbonlardır. Sera etkisi ise bu gazların dünyanın atmosferine hapsolup ısı artışı meydana getirmesi olayına verilen isimdir. Gazlar, ışığın geçmesine izin verirken tıpkı seralarda olduğu gibi ısının kaçmasını engellerler. Önce, güneş ışığı dünyanın yüzeyine ulaşır, bir kısmı dünya tarafından soğurulurken bir kısmı da ısı olarak atmosfere yansır. Atmosferdeki sera gazları, bu ısının bir kısmını tutar ve geri kalan kısmı da uzaya gider. Atmosferdeki sera gazlarının oranı arttıkça, tutulan ısı da artar.



Şekil 2.2. Küresel ısınmaya neden olan antropojenik ve doğal etkenlerin ışıınımsal zorlama değerleri

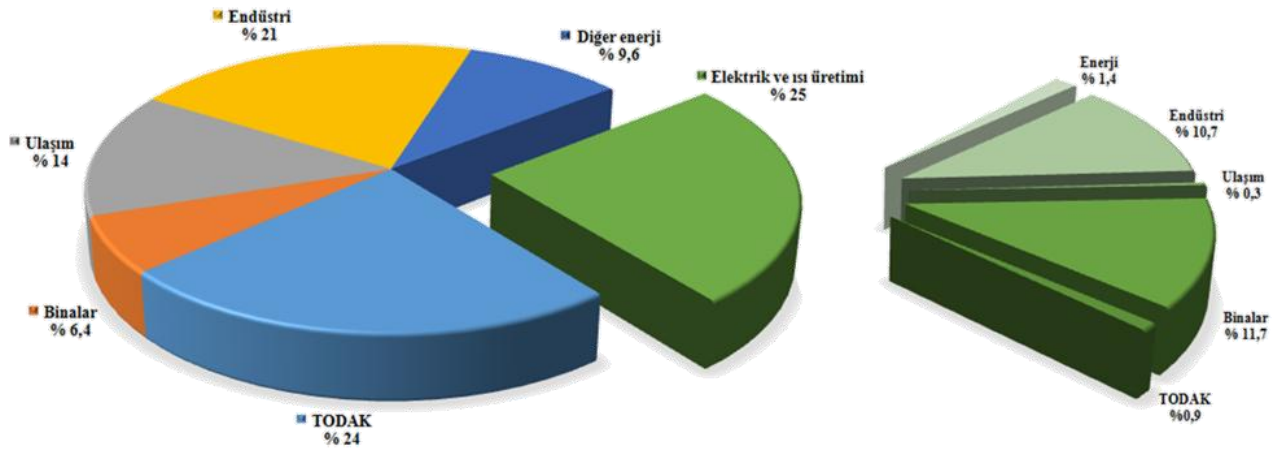
Şekil 2.2’de küresel ısınmaya neden olan antropojenik ve doğal etkenlerin hem pozitif, hem de negatif değerlere sahip ışımsal zorlama değerleri verilmiştir. Bu grafiğe bakıldığında, en yüksek ışımsal zorlama değerine karbon dioksitin sahip olduğu görülmektedir.

Fosil yakıtların yakılmasından ve endüstriyel proseslerden ortaya çıkan karbon dioksit emisyonları, toplam sera gazı emisyonlarının (1970-2010 yılları arasındaki verilere göre) %78’i olarak kaydedilmiştir. Fosil yakıt kaynaklı karbon dioksit emisyonu yılda 32 ($\pm 2,7$) Gt değerine ulaşmıştır ve 2010-2011 arasında, bir yılda bu değer %3 büyürken, 2011-2012 arasında ise bu değer % 1-2 artış göstermiştir. 2010 yılında toplam sera gazlarının %76’sını oluşturan karbon dioksit hala en önemli antropojenik sera gazı olarak görülmektedir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. 1970-2010 yılları arasında toplam antropojenik sera gazı dağılımları

Şekil 2.4’te sektörlere göre toplam sera gazı salınım değerleri verilmiştir (IPCC Synthesis Report, 2014). Şekilde soldaki grafik, beş sektöre göre direkt sera gazı salınımlarını göstermektedir. Sağdaki grafik ise, elektrik ve ısı üretimi payından kullanılan enerjinin son kullanımına göre olan sera gazı emisyon değerlerini göstermektedir.

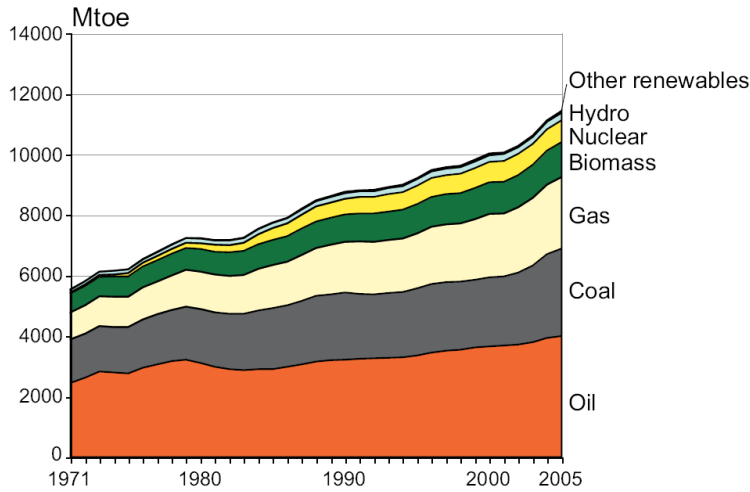


Şekil 2.4. Sektörlere göre toplam sera gazı emisyon değerleri : Direkt sera gazı emisyonları ve indirekt karbon dioksit emisyonları (2010 yılı toplam eşdeğer CO₂ salınımı : 49 Gt/yıl)

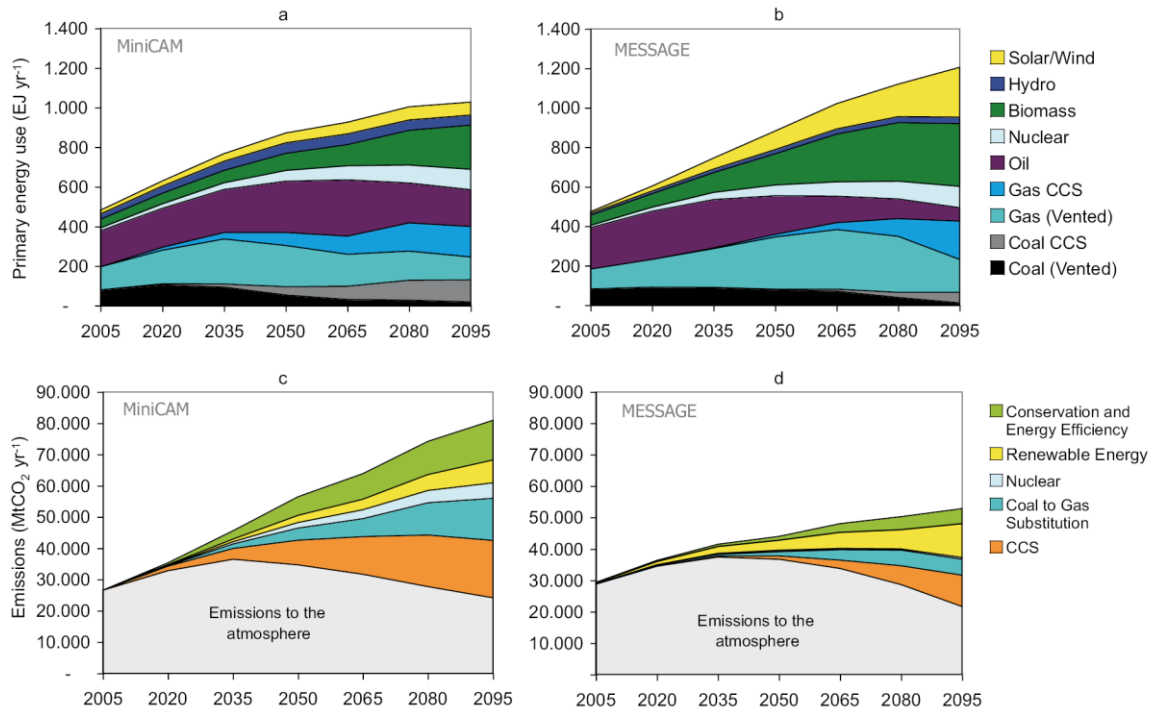
Şekilde “diğer enerji” olarak isimlendirilmiş pay ise elektrik veya ısı üretimi dışında harcanan enerji sektörlerine aittir. TODAK olarak kısaltılmış bölüm ise, tarım, ormancılık ve diğer alan kullanımlarından doğan sera gazı salınımlarına aittir. Bu kısımda meydana gelen salınımlar orman yangınları, turba kömürü yangınları gibi durumlardan dolayı olmaktadır (IPCC Synthesis Report, 2014).

Şekil 2.5’te verilen 1971-2005 yılları arasındaki enerji tüketimi yakıta göre incelendiğinde, fosil yakıtların enerji üretiminde kullanımı diğer kaynaklara göre oldukça fazladır (IPCC Report, 2007). Zaten bunun bir sonucu olarak atmosferdeki sera gazı kompozisyonları özellikle de karbon dioksit miktarı çok artmıştır.

Her ne kadar enerji üretiminde fosil yakıtlara alternatif olarak yenilenebilir enerji kaynakları hakkında çalışmalar çokça yapılsa da, önümüzdeki en az 100 yıllık bir periyotta Şekil 2.6’da da görüldüğü gibi enerji üretimi için fosil yakıtların kullanımına devam edilecektir. Artan enerji ihtiyacı ilerleyen yıllarda senaryolara göre yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanırsa da, fosil yakıt kullanımı devam edeceğinden sera gazları üretimi de devamlı olacaktır (Metz, Davidson, Coninck, Loos, Meyer, 2005).



Şekil 2.5. 1971-2005 yılları arasında dünyada yakıta göre enerji kullanımı (IPCC Report, 2007)



Şekil 2.6. 2095 yılına kadar olacak yakıta göre enerji kullanımı ve karbon dioksit salınım miktarları senaryoları (MiniCAM ve MESSAGE senaryoları) (Metz ve diğerleri, 2005)

Mevcut enerji üretim sistemlerinin kapatılması ve yerlerine aynı üretim kapasitesinde sera gazı üretmeyen proseslerle işletilen santraller açılması kolay ve hızlı bir şekilde gerçekleşemeyeceğinden, bu senaryolardan da açıkça anlaşılabileceği gibi fosil yakıt tüketimine bağlı olarak üretilen sera gazlarında en az 100 sene bir değişiklik olmayacaktır. Dolayısıyla sera gazlarının ve en önemli sera gazı olarak kabul edilen karbon dioksitin atmosfere salınması kontrol altına alınmalıdır.

Küresel ısınmanın hızının yavaşlatılması için ve bir noktada engellenmesi için karbon dioksitin atmosfere salınımı şu anda üzerinde çalışılması gereken ve çalışılan birincil konulardandır. Konvansiyonel sistemlerin iyileştirilmesi ya da konvansiyonel sistemlere alternatif daha iyi sistemler bulunması, dünyanın sağlığı ve geleceği için önemli bir konudur.

3. KARBON DİOKSİT BERTARAFI

Karbon dioksit bertarafı, karbon dioksitin tutulması ve depolanması olarak incelenebilir. Havadaki karbon dioksitin de bitkilerin fotosentez olayı gibi havadan ayrılıp tutulmasının yanı sıra, elektrik üretiminde olduğu gibi fosil yakıtların yakılmasından ya da doğalgaz işletmelerinde olduğu gibi fosil yakıtların hazırlanmasından kaynaklanan karbon dioksitin tutulmasını kapsamaktadır. Ayrıca biyokütle bazlı kaynakların yakılmasında ve hidrojen, amonyak, demir çelik ve çimento üretimi gibi bazı endüstriyel işlemlerde de uygulanabilir. Karbon dioksit tutulması, karbon dioksitin diğer gazlardan ayrılması işlemini gerektirir. Ardından karbon dioksitin atmosferden çok uzun zaman dilimi boyunca depolanarak uzaklaştırılacağı depolama sahasına taşınması gerekmektedir (Shao ve Stangeland, 2009; Metz ve diğerleri, 2005).

3.1. Karbon Dioksitin Tutulması

Karbon dioksitin tutulması, atmosferden ve noktasal emisyon kaynaklarından olacak şekilde iki türlü yapılabilir.

3.1.1. Atmosferdeki karbon dioksitin tutulması

Atmosferdeki karbon dioksitin azaltılmasında başrolü oynayanlar elbette ki bitkiler, ağaçlardır. Fakat günümüzde hem orman alanlarının azalması hem de atmosfere salınan karbon dioksitin artması bilim adamlarını alternatif yollar aramaya itmiştir. Bu amaçla birçok araştırma yapılmaktadır ve senelerdir süren bir çok proje vardır.

Örneğin, karbon dioksitin azaltılmasına yönelik bir çalışma “sentetik ağaç” adı verilen bir cihazın geliştirilmesiyle Amerika’da Columbia Üniversitesi’nde yapılmaktadır. Bu cihaz havadaki karbon dioksiti bir ağaç gibi yakaladığından dolayı bu isim verilmiştir. Cihazın üzerindeki plastik iyon değiştirici katmanlarından hava geçtikçe, karbon dioksit molekülleri burada tutulmaktadır ve sıvı halde depolanmaktadır. Sentetik ağaçlar, gerçek ağaçlardan 1000 kat daha hızlı atmosferdeki karbon dioksiti emmektedir; yani günde 1 ton karbon dioksiti temizleyebileceği belirtilmiştir. Bu ağaçların üretim maliyeti 200 000 – 300 000\$ civarındadır. Yalnızca Amerika’da salınan karbon dioksitin elimine edilebilmesi için

6,8 milyon ağaca ihtiyaç vardır ve şu anda bu sayıda bir üretim söz konusu olamayacaktır (İnternet: Moon, 2009).

Başka bir çalışma ise yine Columbia Üniversitesi'ndeki bir grup bilim adamı tarafından yürütülmektedir. Bu bilim adamları araştırmaları kapsamında, Orta Doğu'da karbon dioksiti emebilen bir kaya türü bulmuşlardır. Bu kayanın karbon dioksiti emme hızı, küresel ısınmaya olumlu yönde olabilecek katkısı ile azımsanmayacak boyuttadır. Peridotit olarak da bilinen bu kaya türü, karbon dioksiti kalsit gibi zararsız minerallere dönüştürmektedir. Ayrıca yaptıkları çalışmalarda, yılda 2 milyar veya daha fazla karbon dioksiti kalıcı olarak minerallere dönüştürüp depolayabilecekleri bir "süper şarj" yöntemi bulmuşlardır ki prosesin hızını normal hızına oranla yaklaşık 1 milyon katı kadar hızlandırmışlardır. Bu yıllık rakam, insan aktivitesi kaynaklı toplam karbon dioksit salınımının %7'sine karşılık gelmektedir. Peridotit, çoğunlukla bir körfez devleti olan Umman'da bulunmaktadır ve yer kabuğunda doğal olarak oluşmaktadır. Fakat şu anda bu kayanın çıkarılması ve ABD, Çin, Hindistan gibi sera gazı salınımı fazla olan ülkelerdeki tesislere taşınmasının çok pahalı olacağı ve de ticarileşmeden önce teknoloji hakkında daha çok fazla araştırmanın gerektiği bildirilmiştir (İnternet: Williams, 2008).

Yapılan başka bir araştırmada ise karbon dioksit absorbe edebilen çimento üretilmiştir. Bu çevre dostu çimento, reaktif magnezya, uçucu kül, cüruf, plastik, kağıt ve cam gibi atıkların karıştırılmasından elde edilmiştir. İçindeki bu magnezya, hidratlaştığı takdirde gözenekli bir malzeme olan magnezyum hidroksiti oluşturup karbon dioksiti absorbe edebilmektedir. Portland çimentosundan daha bazik karakter gösterdiği için, daha fazla atık eklenebilmektedir. Eko-çimentonun içindeki magnezya miktarı ne kadar fazlaysa, o kadar gözenekli yapı oluşur ve absorplanabilecek karbon dioksit miktarı da artar. Bu proses hızlı bir proses değildir ve beton blok bir sene içinde tamamen karbonatlaşır (İnternet: Moon, 2009).

Yalnızca sentetik çözümler değil, doğal çözümler de araştırılmıştır. Bir grup araştırmacının çalışmaları sonucunda, yüksek büyüme hızına sahip kenafın karbon dioksiti emebilme kapasitesinin çok yüksek olduğu ortaya çıkmıştır. Kenafın, bir ağaca göre 6-8 kat daha fazla karbon dioksit absorbe edebildiği belirtilmiştir. Kenafın lifli yapısı sayesinde, bu bitkiyi içeren hafif, yanmaz ve süper-yalıtkan beton bloklar üretilerek kalıcı olarak havadaki karbon dioksiti absorbe edebilmek mümkün olacaktır. Fakat bu projede de, bu

bitkinin üretildiği toprağın bir süre sonra bozulması ya da kenaf üretiminin yaygınlaşma zorluğu bir engel teşkil etmektedir (İnternet: Burkart, 2009).

Her bilimsel araştırmada olduğu gibi, bu projelerde de aşılması gereken zorluklar vardır; fakat bu zorlukları çözmek uzun zaman alacaktır. Bu projeler gelecek için çok değerli olsalar da, yakın gelecekte uygulanabilirliği çok zordur. Ayrıca atmosferdeki var olan karbon dioksiti azaltmaktan çok daha önemli olan konu karbon dioksit kaynaklarından atmosfere bu gazın emisyonunu engellemektir. Dolayısıyla, noktasal emisyon kaynaklarından karbon dioksit tutulması günümüzde daha ağırlık verilen bir konudur.

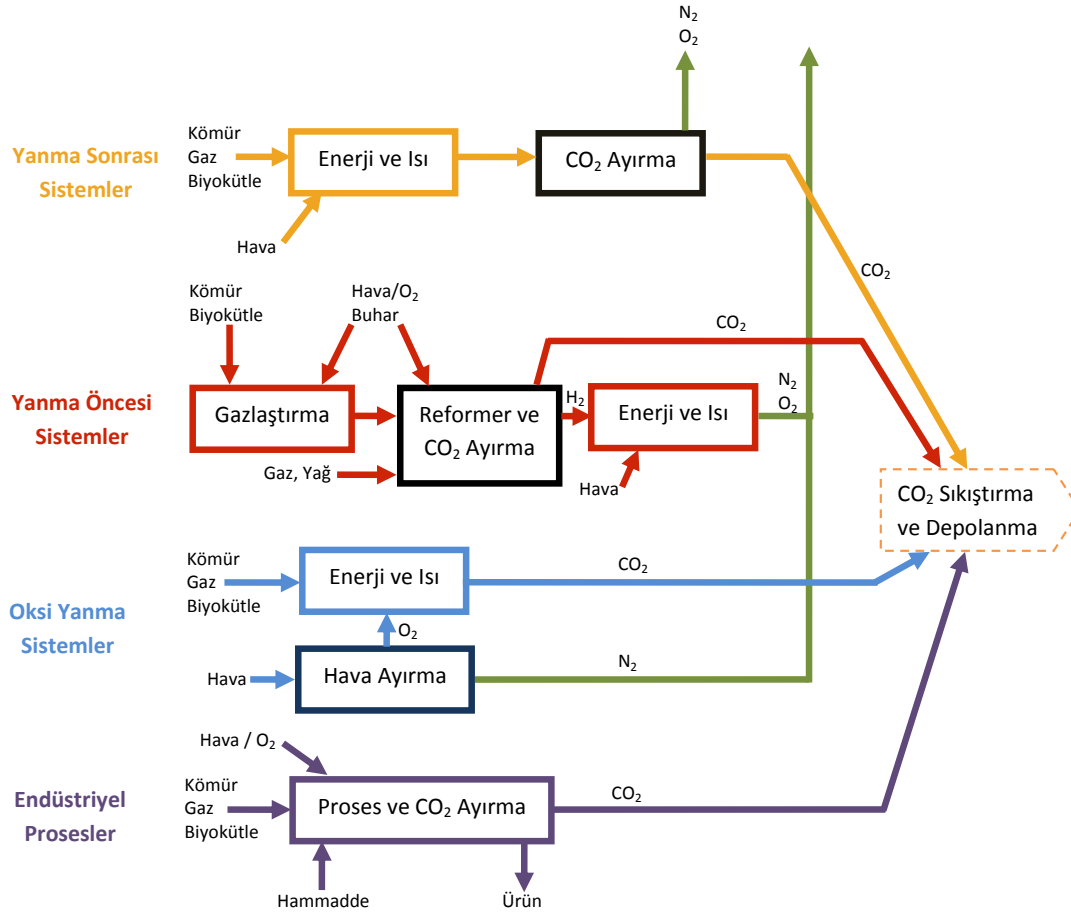
3.1.2. Noktasal emisyon kaynaklarından karbon dioksitin tutulması

Karbon dioksit tutulmasının amacı, bir depolama sahasına kolaylıkla taşınabileceği yüksek basınçta yoğunlaştırılmış karbon dioksit akımı meydana getirmektir. Pratikte, düşük karbon dioksit içerikli tam gaz akışı, taşınarak yeraltına enjekte edilebilse de, enerji maliyeti ve ilişkili diğer masraflar genellikle bu uygulamayı güçleştirmektedir. Bu nedenle hemen hemen saf bir karbon dioksit akışının sağlanması, taşıma ve depolama için gereklidir. Şu anda, karbon dioksit tipik olarak diğer endüstriyel gaz akışını temizlemek için araştırma amaçlı uzaklaştırılmaktadır. Uzaklaştırma, sadece bir kaç durumda depolama amaçları için yapılmaktadır. Çoğu durumda karbon dioksit atmosfere bırakılır. Tutma işlemleri, ticari olarak kömür veya doğalgaz yakımı ile oluşan gaz akımlarından kullanışlı karbon dioksit sağlamak için de kullanılır. Yine de halen hiç bir büyük elektrik santralinde karbon dioksit tutulma uygulamaları yapılmamaktadır (Metz ve diğerleri, 2005).

Karbon dioksit tutulmasının esas uygulamaları fosil yakıt elektrik santrallerinde ve özellikle demir, çelik, çimento üreten diğer endüstriyel işlemler gibi büyük kaynak noktalarında mümkündür. Taşıma, yerleşim ve ticari yapı sektöründeki küçük ve hareketli kaynaklardan direkt olarak karbon dioksitin tutulmasının ise büyük kaynak noktalarından daha pahalı ve zor olacağı bilinmektedir (Metz ve diğerleri, 2005).

Fosil yakıt ve/veya biyokütle kullanımında karbon dioksit tutulması için üç temel yaklaşım vardır (Şekil 3.1);

- Yanma sonrası karbon dioksitin tutulması
- Yanma öncesi karbon dioksitin tutulması
- Oksi yanma sistemlerinde karbon dioksitin tutulması



Şekil 3.1. Karbon dioksit tutulması için genel yaklaşımlar (Metz ve diğerleri., 2005)

Yanma sonrası karbon dioksit tutulması

Biyokütle ya da fosil yakıt yakımı ile üretilen baca gazlarından karbon dioksitin tutulması, yanma sonrası tutulma olarak ele alınır. Baca gazları, direkt atmosfere salınmak yerine gaz akımındaki mevcut karbon dioksitin (tipik olarak hacimce %3-15) çoğunluğu bu gazdan ayrılır. Karbon dioksit bir depo haznesine sevk edilir ve geriye kalan baca gazları da atmosfere salınır. Genel olarak karbon dioksit ayırma için kimyasal, sıvı bir çözücü kullanılır. Modern bir pulverize kömür santrali ya da doğalgaz santrali için bugünkü yanma sonrası tutulma sistemleri alkanolaminler ve özellikle monoetanolamin gibi organik çözücüler kullanılır.

Yanma öncesi karbon dioksit tutulması

Yanma öncesi sistemleri, esas olarak karbon monoksit ve hidrojen içeren bir karışımı üretmek için buhar ve hava ya da oksijen ile temel yakıtı reaktörde işlemlerden geçirir. Karbon dioksit ile birlikte biraz daha hidrojen, ikinci bir reaktörde (water gas shift – su gazı yönlendirme reaktöründe) buharla karbon monoksitin reaksiyonu ile üretilir. Hidrojen ve karbon dioksitten oluşan karışım daha sonra karbon dioksit gazı buharına ve hidrojen buharına ayrıştırılabilir. Karbon dioksit depolanırsa, hidrojen, elektrik ve/veya ısı üretmek için yakılan karbonsuz enerji taşıyıcısına dönüştürülebilir. İlk yakıt dönüşüm basamaklarının yanma sonrası sistemlerinde daha ayrıntılı ve masraflı olmasına rağmen, dönüşüm reaktörü ile elde edilen karbon dioksitin yüksek konsantrasyonları (tipik olarak kuru temelde hacimce %15-60) ve bu uygulamalarda rastlanan yüksek basınç, karbon dioksit ayrışımı için daha elverişlidir. Yanma öncesi sistemlerinden gazlaştırma üniteli kombine çevrim santrali teknolojisi kullanılan güç santrallerinde de yararlanılabilir.

Oksi yanma sistemlerinde karbon dioksitin tutulması

Bu tip sistemlerde, çoğunlukla su buharı ve karbon dioksit olan bir baca gazı elde etmede temel yakıtın yakılması için hava yerine oksijen kullanılır. Böylece yüksek karbon dioksit konsantrasyonlu (hacimce %80'den fazla) bir baca gazı elde edilir. Sonrasında su buharı, gaz akımının soğutulması ve sıkıştırılması ile ortadan kaldırılır. Oksi yanma, bugün çoğu projelerde yerine getirilen %95-99 saflıkta, havadan oksijenin ayrılması işlemi gerekmektedir. Eğer yakıt saf oksijende yakılırsa sıcaklık çok fazla olur, ancak karbon dioksit ve/veya su bakımından zengin baca gazları, daha hafifletilmesi için yakıcılarda tekrar kullanılabilir. Oksijen genellikle düşük derecede havanın ayrıştırılması ile üretilir ve membran gibi yakıtta oksijen sağlayacak teknikler geliştirilmektedir.

Endüstriyel işletme akımlarından karbon dioksitin tutulması

Yukarıda bahsedilen üç temel yaklaşımın dışında bir sistem olarak kabul edilen endüstriyel işletmede gaz akımlarından karbon dioksit tutulması, 80 yıldan beri yapılmasına rağmen tutulan karbon dioksitin çoğunluğu depolamaya yönelik hiçbir zorunluluk veya gereksinim olmadığı için atmosfere bırakılmaktadır. Karbon dioksit tutulmasının işletme akımlarındaki günümüz örnekleri, doğal gazın arıtılması ve amonyak, alkol ve sentetik sıvı yakıtlar için

hidrojen içerikli sentetiklerin üretimi olarak gösterilebilir. Bu bahsedilen örneklerde, karbon dioksitin tutulması için kullanılan çoğu teknoloji, yanma öncesi tutulmada kullanılan teknoloji ile de benzer türdendir. Karbon dioksit kaynağı olan diğer endüstriyel işletme akımları, demir ve çelik üretimi, yiyecek ve içecek imalatında fermantasyon işlemlerini kapsamaktadır. Bu işlemlerde de genel olarak yakma sonrası tutulma, oksijen yanma ve yanma öncesi tutulma için uygulanan benzer teknikler söz konusudur.

Noktasal emisyon kaynaklarından karbon dioksitin tutulması hakkında birçok araştırma yapılmaktadır. Bu araştırmalar genel olarak yanma sonrası sistemlerdeki baca gazlarındaki karbon dioksitin tutulmasıyla ilgili yapılmaktadır (EK 1).

3.2. Karbon Dioksitin Depolanması

Karbon dioksitin baca gazından saf bir şekilde ayrıldıktan sonra başka bir proseste kullanılmayacaksa depolanması gerekmektedir. Bu depolama uygun jeolojik alanlara yapılabilir. Jeolojik depolama için tükenmiş petrol ve gaz rezervleri, derin tuz formasyonları veya işletilmeyen kömür yatakları uygun alanlardır. Her üç durumda da karbon dioksit yüksek basınçta bu alanlara enjekte edilmektedir. Karbon dioksitin jeolojik depolanmasıyla ilgili pilot çalışmaları dünyanın çeşitli yerlerinde yapılmaktadır.

Bu depolama yollarından en uygunu olarak artık kullanılmayan, terk edilmiş petrol ve gaz rezervleri olarak görülmektedir. Önceden, orijinal olarak petrol ve gazın milyonlarca sene kalmış olması depolama için en büyük avantajdır ve bu alanların kontrolü ve işletilmesi için de gerekli teknoloji mevcuttur. Dezavantaj olarak da rezervin yüzeyinden karbon dioksitin sızma olasılığıdır (Folger, 2013).

Jeolojik formasyonlara depolamada basınç kontrolünün çok iyi yapılması gerekmektedir. Belirli bir basıncın üzerine çıkıldığında rezervi oluşturan yapı sinterleşebilir; sinterleşen yapı içerisine karbon dioksitin sürekli olarak pompalanmasıyla patlama riski ortaya çıkmaktadır.

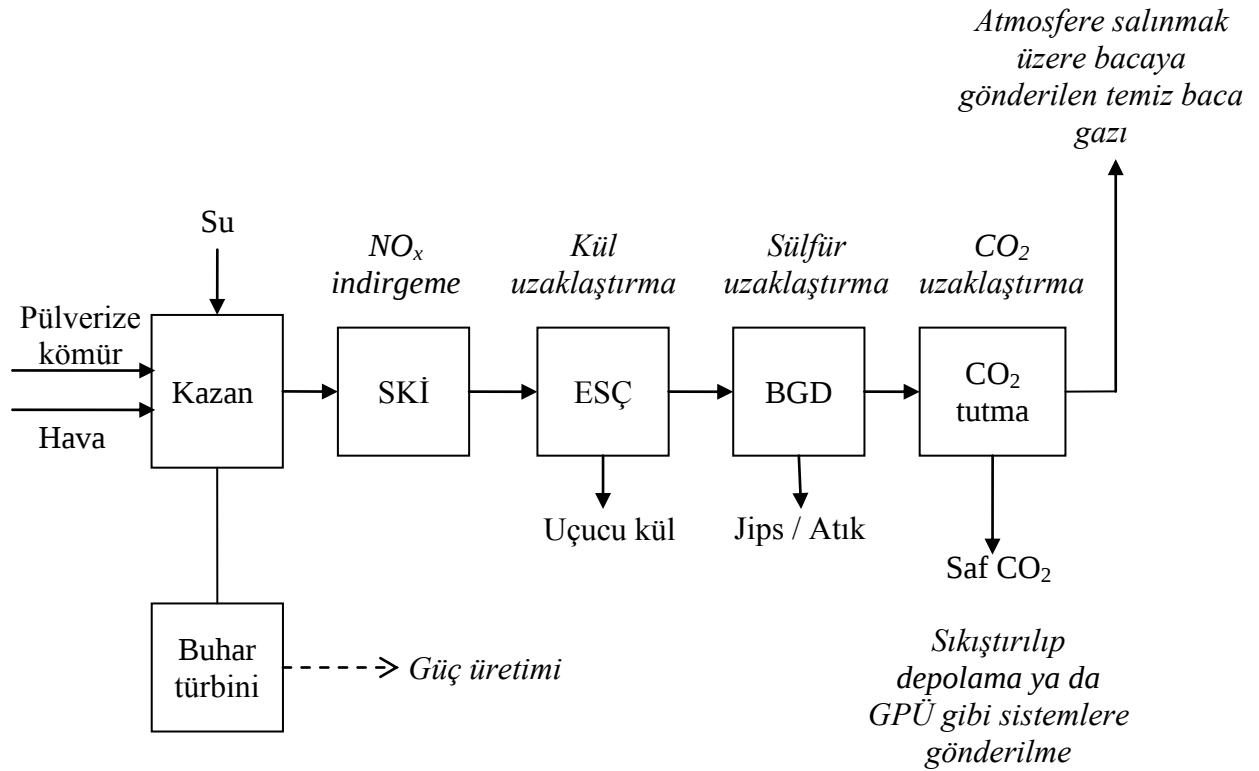
Okyanuslara depolama da karbon dioksit depolama yöntemlerinden birisi olarak gösterilmiştir. Bu yöntemde, karbon dioksit 1000 m'den daha derin sulara enjekte edilmesi söz konusudur. Bu derinlikte karbon dioksit, dağılıp çözünerek doğal karbon döngüsünün

bir parçası haline gelir (Shao ve Stangeland, 2009; Metz ve diğerleri, 2005). Bu yöntemde potansiyel çok yüksektir; fakat ekosisteme verilebilecek zarar tahmin edilemediğinden, okyanusların asidifikasyonuna sebep olacağından ve proses ekonomik olarak gerçekleştirilebilir olmadığından şu anda çok kabul görmemektedir (Folger, 2013).

Bir başka karbon dioksit depolama yöntemi ise mineral karbonizasyondur. Bu yöntemde karbon dioksit reaksiyonlarla kalsiyum karbonat gibi katı inorganik karbonatlara dönüştürülmektedir. Bu yöntemin avantajı karbon dioksitin katı içerisinde depolanmasını sağlayıp zamanla yavaş karbon dioksit salınımının önlenmesidir (Folger, 2013).

3.3. Yanma Sonrası Karbon Dioksit Tutma Sistemleri

Yanma sonrası karbon dioksit tutma (YSKT) sistemleri önceden de belirtildiği gibi kömür, doğal gaz, ve petrol gibi fosil yakıtların hava ile yakılması sonucu ortaya çıkan baca gazından karbon dioksitin ayrılmasıdır. Kömürün yakıldığı bir güç santrali örnek verilecek olunursa, hava ile yakılan kömürden elde edilen ısı ile jeneratörlere bağlı buhar türbinlerinde elektrik enerjisi elde edilmektedir (Şekil 3.2). Elde edilen baca gazı azot (N_2), karbon dioksit (CO_2), su buharı (H_2O), oksijenin (O_2) yanı sıra SO_x , NO_x gazları ve ağır metaller de içermektedir. Bunlardan bazıları seçici katalitik indirgeme (SKİ), elektrostatik çöktürme (ESÇ) ve baca gazı desülfürizasyonu (BGD) gibi mevcut sistemlerle uzaklaştırılmaktadır. Daha sonra, YSKT sistemleri kalan baca gazı içindeki karbon dioksitin seçici uzaklaştırılmasını hedeflemektedir (Şekil 3.2). Karbon dioksitin saf bir şekilde elde edilmesinden sonra sıkıştırılıp depolanmaya gönderilebilir ya da geliştirilmiş petrol üretimi (GPÜ), yangın söndürücü üretimi gibi karbon dioksitin hammadde olarak kullanıldığı ve atmosfere salınmadığı proseslere girdi olarak gönderilebilir.



Şekil 3.2. Bir termik santraldeki YSKT sisteminin de dahil olduğu baca gazı temizlenmesinin şematik gösterimi (Global CCS Institute Report, 2012).

Çizelge 3.1’de farklı yakıtların kullanıldığı termik santrallerde ortaya çıkan baca gazı kompozisyonları verilmiştir. Bu kompozisyonlar elbette değişiklik gösterebilir; dikkate alınması gereken nokta yakıt kullanımına bağlı olarak baca gazı içerisindeki karbon dioksit miktarının %4-15 arasında değiştiğidir.

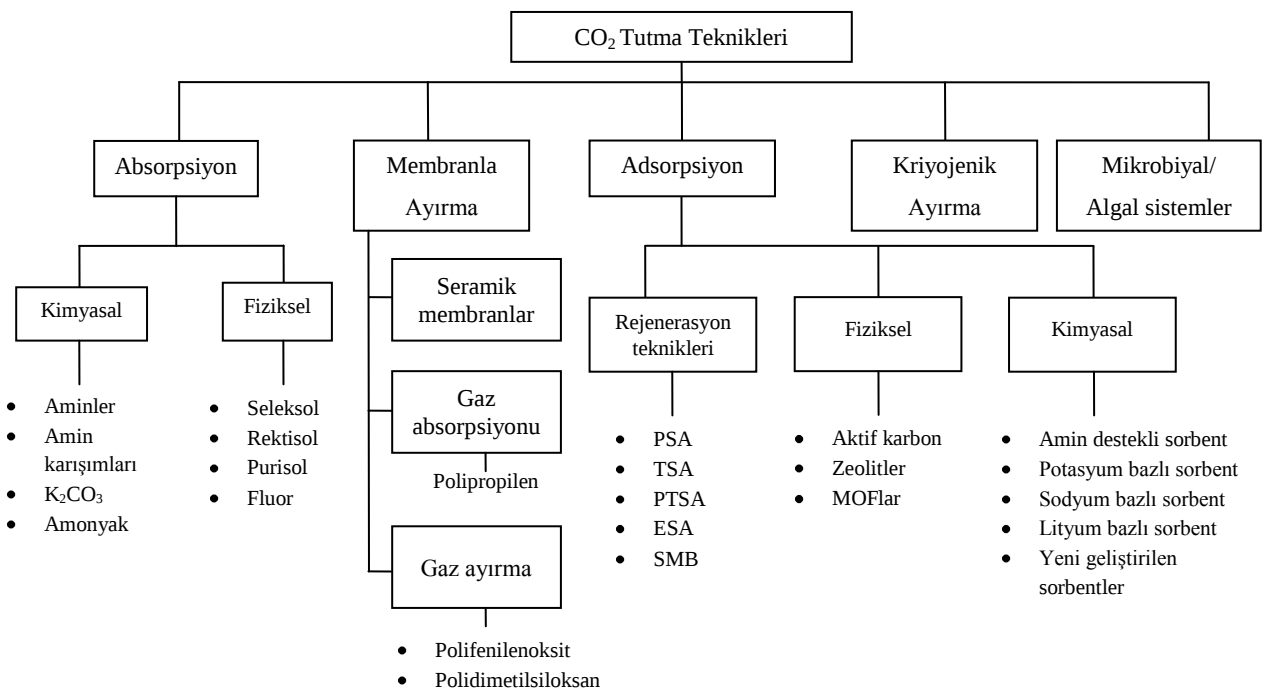
Çizelge 3.1. Yakıt olarak kömür ve doğalgaz kullanılan güç santrallerindeki tipik baca gazı içerikleri (Global CCS Institute Report, 2012)

Gaz içeriği	Kömür	Doğalgaz (Gaz türbini)
Azot (N ₂)	% 70-75	% 73-76
Karbon dioksit (CO ₂)	% 10-15	% 4-5
Su buharı (H ₂ O)	% 8-15	% 8-10
Oksijen (O ₂)	% 3-4	% 12-15
Diğer gazlar (SO _x , NO _x , vb)	< %1	< %1

Karbon, kömür içindeki en baskın yanıcı bileşendir. Doğalgazda ise karbonun yanı sıra hidrojen de yanmaktadır. Dolayısıyla, yanma sırasında oluşan her bir karbon dioksit

molekülü için kömür daha az enerji açığa çıkarmaktadır. Sonuçta yakıt olarak kömür kullanılan bir güç santralinde ortaya çıkan karbon dioksit miktarı, doğalgaz kullanılan güç santralinde ortaya çıkan karbon dioksit miktarının yaklaşık iki katı olmaktadır. Bu da kömür santrallerinde karbon dioksit tutma ünitesinin doğalgaz santrallerine göre aynı miktarda tutulan karbon dioksit için daha az enerji harcamasıyla sonuçlanır (Global CCS Institute Report, 2012).

Yanma sonrası karbon dioksiti tutmak için kullanılan sistemler Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.3. Yanma sonrası karbon dioksit tutma teknikleri (Rubin ve Rao, 2002; Mirzaei, Shamiri, Aroua, 2015)

Çizelge 3.2’de ise en çok tercih edilen ve hakkında araştırma yapılan karbon dioksit ayırma tekniklerinin çalışma koşulları, avantajları ve dezavantajları verilmiştir.

Çizelge 3.2. Yanma sonrası karbon dioksit tutma teknikleri arasında en çok kullanılan sistemlerin avantajları ve dezavantajları

CO ₂ Tutma Tekniği	Avantajlar	Dezavantajlar
Absorpsiyon	- Ayırmada seçiciliğin göreceli olarak (diğer sistemlerle karşılaştırıldığında) çok daha yüksek olması (Wang, Lawal, Stephenson, Sidders, Ramshaw, 2011). - Elde edilen CO₂ saflığının yüksek olması (Wang ve diğerleri, 2011). - Çözeltilerin rejenerasyonla tekrar kullanılabilmesi (Aaron ve Tsouris, 2005).	%15 CO₂ içeren baca gazları için ekonomik olmaması (Chakravati, Gupta, Hunek 2001). - Rejenerasyonu için ısı, basınç düşüşü gereksinimi; dolayısıyla yüksek enerji ihtiyacı (Wang ve diğerleri, 2011). - Gazın içerisinde kalmış olabilen SO_x gazları ile çözeltinin bozunma ihtimali, dolayısıyla çözelti kaybı (Chapel, Ernest, Mariz, 1999)
	Absorpsiyon koşulları : 45 – 55 °C ve 1 – 2,24 atm Rejenerasyon koşulları : 120 °C ve 1 atm	
Adsorpsiyon	- Sorbentlerin birçok defa kullanılabilmesi (Saytapal, Filburn, Trela, Strange, 2001). - Göreceli olarak daha düşük enerji gereksinimi (Drage, Smith, Pevida, Arenillas, Snape, 2009).	% 0,04-1,5 CO₂ içeren baca gazları dışındaki içeriklerde kontrol sağlanamaması (endüstriyel baca gazında CO₂ içeriği %14'e çıkmaktadır). - Prosesin yavaş olması (Aaron ve Tsouris, 2005). - Çoğu sorbentin seçiciliğin düşük olması (Wang ve diğerleri, 2011; IEA, 2004, 2007; Zhao, Cui, Ma, Li, 2007). - CO₂ seçiciliği için geliştirilen adsorbantın gözeneklerine N₂ gibi daha küçük moleküllerin de girmesi (Mirzaei ve diğerleri, 2015). - Büyük ölçekli sistemler için uygun olmaması (Wang ve diğerleri, 2011). - Ekipmanların sıcaklık aralıklarına dayanıklı olma zorunluluğu (Aaron ve Tsouris, 2005).
	Adsorpsiyon koşulları : 25 – 30 °C ve 19,7 atm Desorpsiyon koşulları : 40 – 60°C ve 1 atm	

Çizelge 3.2. (devam) Yanma sonrası karbon dioksit tutma teknikleri arasında en çok kullanılan sistemlerin avantajları ve dezavantajları

Membranla ayırma	• Kompakt ve basit olması (Aaron ve Tsouris, 2005). • Taşma, sürüklenme, kanallaşma, köpüklenmeye karşı hassas olmaması (Mirzaei ve diğerleri, 2015).	• Membran performansı CO₂'in kısmi basıncına bağlı olduğundan CO₂ içeriği %20'nin üzerinde olan baca gazları için uygun bir sistem olması (Favre, 2007; Wang ve diğerleri, 2011) • Membranların yeteri seçicilikte olmaması (Aaron ve Tsouris, 2005). • Çoğu organik membranın yüksek sıcaklıklardaki performans kaybı (Aaron ve Tsouris, 2005). • Baca gazı ve membranla ayrılan gazı arasındaki basınç farkına karşı dayanıklı olmaması (Aaron ve Tsouris, 2005).
Ayırma koşulları : 25 – 350°C ve 1,01 atm		
Kriyojenik ayırma	• Taşımaya hazır olarak sıvı CO₂ elde edilmesi (Aaron ve Tsouris, 2005). • CO₂ ayrılma oranının çok yüksek olması (CO₂'in saflık derecesi %99.95'i geçmektedir) (Meratla, 1998).	• CO₂ -56,6°C sıcaklıkta (atmosferik basınçta) yoğunluğu için yüksek CO₂ konsantrasyonlu baca gazı sistemleri için uygun olması (oksi yanma sistemleri için) (IEA GHG, 1993). • Yüksek enerji ihtiyacı (Aaron ve Tsouris, 2005). • Ekipmanların sıcaklık aralıklarına dayanıklı olma gerekliliği (Aaron ve Tsouris, 2005).
Ayırma koşulları : -56,5°C ve 7,4 atm		

Karbon dioksitin tutulması ve depolanması (KTD) sistemlerinin en pahalı kısmı gazı tutma kısmıdır. Karbon dioksitin baca gazından ayrılması ve depolanması ya da kullanımı adına sıkıştırılması için mevcut güç santrallerine yeni ekipmanlar gerekmektedir. Yeni güç santrallerinin tasarımı da buna bağlı olarak değiştirilmelidir. Bu ekipmanların mevcut sistemlere eklenmesi ya da yapılacak yeni santrallerin karbon dioksit tutma sistemlerinin

dahil edilmesi sermaye yatırımı ve işletme maliyetini artıracaktır. Bu da üretilen enerjinin fiyatında artışa neden olacaktır. Şu anda KTD sistemleri konusunda yapılan çalışmalar karbon dioksitin ayrılmasında prosesin iyileştirilmesi ve mümkün olan en verimli şekilde tutabilecek yeni materyallerin bulunması konularındadır (Smit, Reier, Oldenburg, Bourg, 2014; Wang ve diğerleri, 2011).

Diğer sistemlerle karşılaştırıldığında baca gazlarındaki karbon dioksitin ayrılmasında, absorpsiyon prosesi en uygulanabilir kabul edilmektedir. Mevcut güç üretim tesislerinin retrofit edilip absorpsiyon sistemlerinin eklenmesi büyük kolaylık olarak görülmektedir. Aynı zamanda diğer proseslerin arasında en ekonomik sistem olarak belirtilmiştir (Herzog, 1999). Şu anda dünyada bu konuda bir çok araştırma yapılmaktadır. Yapılan araştırmaların listesi EK 1’de verilmiştir.

3.4. Karbon Dioksitin Absorpsiyonla Baca Gazından Ayrılması

Absorpsiyon, bir çözücünün yalnızca seçili bir çözünene karşı olan kimyasal yatkınlığına dayalı bir ayırma prosesidir. Karbon dioksit absorpsiyonu prosesinde kullanılan çözeltinin içinde, oksijen, azot ya da baca gazındaki diğer gazlar çözünmezken karbon dioksit çözünmektedir. Karbon dioksitçe zengin çözelti genellikle bir rejenerasyon kolonuna beslenmekte ve bu kolonda karbon dioksit saf olarak ayrılmaktadır. Karbon dioksitten temizlenmiş çözelti ise absorpsiyon kolonuna geri beslenmektedir. Absorpsiyon ekipmanı, baca gazı desülfürizasyonu ile baca arasına yerleştirilmelidir. Ayrıca, absorpsiyonda kullanılan çözeltilerin çoğu baca gazı içindeki uçucu kül, diğer partiküller, SO_x (SO_2 , SO_3 ve SO_4) gazları ve NO_x (NO_2 ve NO_3) gazları nedeniyle bozunmaya uğradığından dolayı, karbon dioksit absorpsiyonu elektrostatik çöktürme işleminden de sonra yapılmalıdır. Tipik bir absorpsiyon prosesinde, karbon dioksitten arındırılmış gaz ya atmosfere salınır ya da kimyasal üretimi gibi diğer işlemlerde kullanılmak üzere gerekli ünitelere gönderilir (Aaron ve Tsouris, 2005).

Absorpsiyonla karbon dioksitin tutulması fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılır. Fiziksel absorpsiyonda gazın sıvı içerisinde çözünmesiyle absorplama söz konusudur. Kimyasal absorpsiyonda ise sıvının içinde çözünen gaz reaksiyona girmektedir (Danckwerts, 1970: 31-33).

Asit gazların fiziksel absorpsiyonu, bu gazlar yüksek kısmi basınca sahip olduklarında verimli olmaktadır. Fiziksel absorpsiyon, ticari olarak doğalgazdan asit gazların ayrılmasında, hidrojen, amonyak ve metanol üretiminde sentez gazından (baca gazından) karbon dioksitin ayrılmasında kullanılmaktadır; fakat kombine çevrim santrali (IGCC) sistemlerinde henüz kullanılmamıştır (Mirzaei ve diğerleri, 2015; Zaman ve Lee, 2013). Baca gazı içerisindeki karbon dioksit oranı hacimce %15'in altında olduğunda fiziksel absorpsiyon sistemleri baca gazı basınçlandırılmasındaki yüksek enerji ihtiyacından dolayı ekonomik olmamaktadır (Wang ve diğerleri, 2011; Mirzaei ve diğerleri, 2015). Fiziksel absorpsiyonda çözücü olarak organik çözücüler kullanılır ve ayırma, karbon dioksitin bu organik çözücülerdeki çözünürlüklerine bağlıdır (Olajire, 2010). Fiziksel absorpsiyon konusunda son yıllarda, konvansiyonel sistemlerde kullanılan diğer çözeltilerle karşılaştırıldığında daha üstün özelliklere sahip olan iyonik sıvılarla ilgili bir çok araştırma yapılmaktadır (Liu ve diğerleri, 2012; Safarov, Geppert-Rybczynska, Kul, Hassel, 2014). Aynı zamanda gliserol, glikol karbonat, polietilen glikolün dimetileteri, propilen karbonat, n-metil-2-pirolidon gibi bir çok çözelti de fiziksel absorpsiyonda kullanılabilir (Mirzaei ve diğerleri, 2015). Stoikiometrik bir kısıtlama olmadığından dolayı, fiziksel çözücünün absorplama kapasitesi, kimyasal çözücüye göre daha yüksek olabilmektedir (GCEP Carbon Capture Assessment, 2005). Dolayısıyla, bu sistemde sirkülasyon hızı özellikle daha yüksek asit gazı kısmi basıncına sahip baca gazının temizlendiği proseslerde daha düşük olabilir. Fiziksel absorpsiyonda yüksek basınç ve düşük sıcaklık istenmektedir. Çünkü fiziksel çözücüler gazların çözünürlükleri azalan sıcaklıkla arttığından dolayı düşük sıcaklıkta çok daha verimli olmaktadır. Fakat bu aynı zamanda da fiziksel absorpsiyon sistemlerinde en önemli ve büyük problemdir. Çünkü ayırma sistemine gelen baca gazının oldukça soğutulması gerekmektedir (Mirzaei ve diğerleri, 2015; Zaman ve Lee, 2013).

Kimyasal absorpsiyonla karbon dioksitin tutulması, yanma sonrası sistemlerde diğerlerine göre tutma kapasitesi ve verimliliği açısından daha üstün olduğundan günümüzde en çok tercih edilen procestir (Kothandaraman, 2010; GCEP Carbon Capture Assessment, 2005; Mirzaei ve diğerleri, 2015). Düşük kısmi basınçlı karbon dioksitin ayrılmasında yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip bir procestir. Kimyasal absorpsiyonlu sistemler 1930'lardan beri gıda uygulamaları için kullanılan amonyak fabrikalarında karbon dioksitin tutumu için kullanılmaktadır. Ticari olarak farkında olunan bir konu olsa da, güç santrallerinin her birisinde henüz kullanılmamaktadır. Varolan sistemlerde ise aminler, amonyak, potasyum karbonat gibi çözeltiler kullanılmaktadır (Mirzaei ve diğerleri, 2015). Karbon dioksit, bir

sürekli sıyırma sistemi sayesinde baca gazından ayrılmaktadır. Sistem absorber ve desorberden (rejenerasyon ünitesi) oluşmaktadır. Absorpsiyon prosesinde, karbon dioksit bir alkali çözeltiyle tersinir reaksiyona girer; burada kullanılan alkali çözelti genelde amin çözeltileridir. Desorber prosesinde ise, karbon dioksit kullanılan çözeltilerden sıyrılır ve ortaya çıkan saf karbon dioksit sıkıştırmaya gönderilirken rejenere olup geri kazanılmış çözelti de absorpsiyon prosesine geri gönderilir. Desorpsiyon prosesinde gerekli itici gücü elde edip karbon dioksitin sıyrılabilmesini sağlamak için çözeltinin istenilen sıcaklığa ulaştırılabilmesi kazana yüksek miktarda ısı vermeyi gerektirir. Ayrıca elde edilen saf karbon dioksitin sıkıştırılıp depolanmaya gönderilmesinin yanı sıra absorpsiyon kulesinde gerekli olan yüksek basıncı sağlayabilmek de yüksek enerji maliyetine sebep olur (Kothandaraman, 2010).

Kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon sistemlerinde en çok kullanılan çözelti önceden de belirtildiği gibi amin çözeltileridir (Davidson, 2007). Konvansiyonel sistemlerde günümüzde monoetanol amin (MEA), dietanol amin (DEA), di-izopropanol amin (DIPA) ve metildietanol amin (MDEA) gibi alkanol amin çözeltiler kullanılmaktadır (Versteeg, van Dijk, van Swaaij, 1996; Kumar, Hogerdoorn, Versteeg, 2003, Doğan, Gündüz, Topçu, Uysal, 2008). MEA, amin çözeltileri içerisinde en çok kullanılan çözeltilerdir. Ayrıca, bu çözeltilere absorpsiyon hızını arttırıcı katkı maddeleri de uygulanan bir yöntemdir (Kohl ve Nielsen, 1997; Aronu, Svendsen, Hoff, 2010). Piperazin, potasyum karbonat, sodyum karbonat ve iyonik sıvılar da tek başlarına ya da çeşitli aktifleştirici katkılarla yine kimyasal absorpsiyon sistemlerinde kullanılan ve hakkında araştırmalar yapılan çözeltilerdendir (Mirzaei ve diğerleri, 2015).

Fosil yakıt kullanılan güç üretim tesisinden çıkan baca gazı, MEA çözeltisinin kullanıldığı absorpsiyon kolonundan geçirilir. Karbon dioksit bakımından zengin MEA çözeltisi, termodinamik koşulları karbon dioksiti salacak şekilde ayarlanmış rejenerasyon ünitesine gönderilir. Absorpsiyon sırasında yüksek basınç ve düşük sıcaklıkta çalışılırken (2,24 atm, 50°C) , rejenerasyon ünitesinde düşük basınç ve yüksek sıcaklıkta (1 atm ve 120°C) çalışılır (Aaron ve Tsouris, 2005). Absorpsiyon sistemlerinde atmosferik basınçta veya absorpsiyon/desorpsiyonu iyileştirmek için atmosferik basınçtan farklı basınçlarda çalışılabilir. Sıcaklık da benzer şekilde ayarlanır ve sıcaklığın ayarlanması işletme maliyetinin %70-80'ini oluşturmaktadır. Amin çözeltisi kullanan sistemlerin ve bunların rejenerasyon birimlerinin işletilmesi yüksek sıcaklık ya da yüksek basınçlarda olduğundan

ve sürekli olarak basınç, sıcaklık ayarı yapıldığından çok fazla enerji tüketimine neden olmaktadır (Kothandaraman, 2010). Ayrıca zamanla çözeltilerin bozunması, korozyon özellikleri ve karbon dioksitin desorpsiyonunda yüksek enerji gerekliliği alkanolamin çözeltilerinin kullanıldığı döngüsel proseslere alternatif çözeltiler bulmaya yönlendirmiştir (Goff ve Rochell, 2004). Örneğin sulu amonyak çözeltisinin kullanımı bu arayıştan dolayı ortaya çıkmıştır (Telikapelli ve diğerleri, 2010; Darde, van Well, Fosboel, Stenby, Thomsen, 2011). Fakat, amonyak çözeltilerinin kullanıldığı proseslerdeki sıcaklığın göreceli olarak düşük olması da (0-10°C) önemli bir problem olarak görülmektedir; çünkü bu sıcaklığın sürekli olarak sağlanması enerji tüketimini çok artırmaktadır (Kothandaraman, 2010). Dolayısıyla tesisin verimini çok düşürmektedir.

Absorpsiyon sistemlerinde en çok kullanılan amin çözeltisi olan MEA'nın dezavantajları aşağıda özet olarak verilmiştir (Resnik, Yeh, Pennline, 2004; Wang ve diğerleri, 2011; Feng ve diğerleri, 2010).

- Düşük karbon dioksit yükleme kapasitesi (kg CO₂/kg çözelti),
- Baca gazındaki SO₂ ve O₂ nedeniyle çözelti bozunması,
- Yüksek ekipman korozyon hızı,
- Yüksek sıcaklıklarda (özellikle rejenerasyon ünitesinde) çözeltinin bozuluyor olması,
- Oksijenin varlığının amin çözeltisinin oksitlenmesine ve dolayısıyla bozulmasına sebep olması,
- Uçucu olmasından dolayı çözelti kaybı yaşanması,
- Yüksek enerji maliyeti.

Bu önemli dezavantajları nedeniyle amin çözeltilerine alternatif çözeltiler bulmak için araştırmalar yapılmaktadır. Bu alternatif çözeltilerde aranan başlıca özellikler düşük enerji maliyetli olması, çevreye ve insan sağlığına zararlı olmaması ve çözelti bozunmasının ve ekipman korozyonunun düşük seviyede olmasıdır (Wang ve diğerleri, 2011; Aaron ve Tsouris, 2005). Bütün bunlar değerlendirildiğinde, dünyada mevcut sistemlere alternatif sistemler ve çözeltiler bulabilmeye yönelik çalışmalara ağırlık verilmeye başlanmıştır. Karbon dioksitin verimli bir şekilde tutulabileceği ve atmosferik şartlarda çalıştırılabilecek prosese uygun çözelti arayışı devam etmektedir (Veawab, Chakma, Tontiwachwuthikul; Kothandaraman, 2010; Uysal, Doğan, Uysal, 2011;)

Absorpsiyon prosesinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesindeki temel amaç, işletme koşullarının iyileştirilip maliyetin düşmesini sağlayacak yeni bir çözelti bulmaktır.

Absorpsiyonda kullanılacak olan çözeltilerde istenen ideal özellikler aşağıda sıralanmıştır (Davidson, 2007; Zaman ve Lee, 2013):

- Karbon dioksit'e göre yüksek reaktivite – absorber için gerekli olan yüksekliğin azalmasını sağlar ve/veya çözeltinin sirkülasyon hızını düşürür.
- Düşük rejenerasyon harcamaları – düşük tepkime ısı ile sağlanır.
- Yüksek absorpsiyon kapasitesi – doğrudan çözeltinin gerekli sirkülasyon hızını etkiler.
- Yüksek termal ve kimyasal kararlılık – düşük termal ve kimyasal bozunma ile çözelti kaybının az olmasını sağlar.
- Düşük çevresel etki,
- Yüksek absorplama hızı,
- Düşük buhar basıncı, moleküler ağırlık, viskozite ve korozyon hızı,
- Düşük çözelti maliyeti – üretimi kolay ve ucuz olmalıdır.

Bu özellikleri gösteren bir çözeltinin mevcut çözeltilere alternatif olabilmesi ve konvansiyonel sistemlere uygulanabilmesi, büyük bir soruna çözüm olacaktır.

4. KALSİYUM ASETAT HAKKINDA BİLGİLER VE KARBON DİOKSİT TUTULMASINDA KULLANILABİLİRLİĞİ

4.1. Kalsiyum magnezyum asetat hakkında genel bilgiler

Kalsiyum magnezyum asetat (CMA) genellikle buzlanmayı önleyici özelliğiyle ön plana çıkmış ve kara yollarında sodyum klorürün yerini alarak kullanılmaya başlanmıştır (Ergun , Mutlu, Yalçın, Uysal, 1995; Mutlu, Ergun, Yalçın, Uysal, 1996). CMA çözeltisinin bir diğer potansiyel kullanım alanı ise kükürt dioksit gazının absorpsiyon ile baca gazlarından tutulmasıdır (Demiray, Doğan, Uysal , 1994; Demiray Demirel, Doğan, Ergun, Uysal, 1995; Cabbar, Doğan, Gündüz, Uysal, 2000; Gök ve Uysal, 2003; Nimmo, Patsias, Hampartsoumian, Gibbs, Williams, 2004; Ekinci ve Uysal, 2005; Patsias, Nimmo, Gibbs, Williams, 2005). CMA, kalsiyum asetat ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve magnezyum asetat ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) içeren bir çözelti olup, farklı Ca:Mg oranlarında çözeltiler üretmek mümkündür. Bu bileşiklerin fiziksel özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kalsiyum asetat ve magnezyum asetatın özellikleri

	Kalsiyum Asetat	Magnezyum Asetat
Molekül Formülü	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Molekül Ağırlığı	176,17 g/mol	214,40 g/mol
Kütle Yüzdeleri	O 40,46 % C 30,37 % Ca 25,34 % H 3,82 %	O 44,94 % C 33,73 % Mg 17,08 % H 4,25 %
Sabit Form (25°C)	Monohidrat	Tetrahidrat
Yoğunluk	1,50 g/ cm ³ (anhidrit)	1,45 g/cm ³ (tetrahidrat)
Çözünürlük (25°C) (55°C)	34,2 g $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ /100g H ₂ O 32,8 g $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ /100g H ₂ O	65,6g $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ /100g H ₂ O 97,9g $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ /100g H ₂ O
Erime Noktası	160°C	80°C

Bu çizelge incelendiğinde de açıkça anlaşılabileceği gibi, CMA’nın baca gazından SO₂ ve NO_x gideriminde kullanılmasının en büyük avantajı, sudaki çözünürlüğü çok fazla olduğundan berrak bir çözelti olarak absorpsiyon işleminde kullanılabilmesidir. En ucuz alternatif çözelti olan CaCO₃ ve Ca(OH)₂ nin çözünürlükleri çok az olduğundan (sırasıyla, 0,0013

g/100 mL (25°C) ve 0,173 g/100 mL (20°C)) ve bunların baca gazı arıtma sistemlerinde bulamaç olarak kullanılma zorunluluğundan ve dolayısı ile sık sık borularda tıkanmalara yol açtığından, yüksek çözünürlüklü CMA (kalsiyum asetat için 34,7 g/100 mL su (20°C)) kullanımı çok cazip görünmektedir (Cabbar ve diğerleri, 2000; Gök ve Uysal, 2003; Ekinci ve Uysal, 2005).

Kalsiyum asetatın çözünürlüğü artan sıcaklıkla düşmektedir. Kalsiyum asetatın çözünürlük değerleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir (Leineweber, 2002; Saury, Boistelle, Dalem, Bruggeman, 1993).

Çizelge 4.2. Kalsiyum asetatın farklı sıcaklıklardaki çözünürlük değerleri (susuz kalsiyum asetat cinsinden) ($T < 58^{\circ}\text{C}$ kalsiyum asetat monohidrat, $T > 58^{\circ}\text{C}$ kalsiyum asetat hemihidrat olarak bulunur)

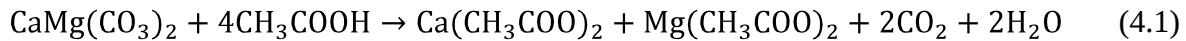
T (°C)	g/100 g çözelti	g/100 g su
10,5	25,7	34,6
24,7	24,8	32
36,1	24,3	32,1
58,0	24,0	31,5
60,2	23,3	30,4
62,0	23,0	29,9
69,0	22,8	29,8
72,8	22,7	29,4
75,5	22,7	29,4
86,0	22,5	29,0

4.2. Kalsiyum Magnezyum Asetat Üretimi

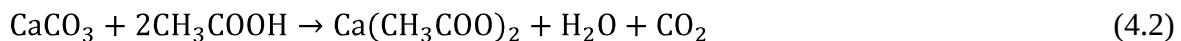
CMA, genellikle kalsiyum ve magnezyum ihtiva eden kireç taşı ve dolomitin asetik asit (CH_3COOH) ile reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Bilindiği gibi doğada bolca bulunan kireç taşı sadece saf kalsiyum karbonat (CaCO_3) içermeyip genellikle değişik oranlarda magnezyum karbonat da (MgCO_3) içermektedir. MgCO_3 oranı arttıkça artık kireç taşı yerine dolomit diye adlandırılmaktadır. CMA üretiminde, doğal olarak elde edilen kireç taşı veya dolomit kullanılabildiği gibi, aynı zamanda kalsiyum hidroksit ve magnezyum hidroksit de kullanılabilmektedir. CMA üretim reaksiyonları aşağıda belirtilmiştir

(Demiray ve diğerleri, 1994; Ergun ve diğerleri, 1995; Demiray ve diğerleri, 1995; Mutlu ve diğerleri, 1996; Cabbar ve diğerleri, 2000; Leineweber, 2002; Gök ve Uysal, 2003; Ekinci ve Uysal, 2005).

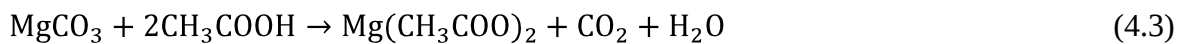
Dolomitin asetik asit ile reaksiyonu;



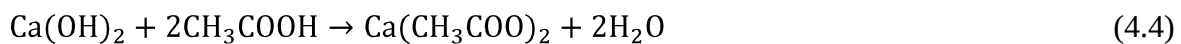
Kalsitin asetik asit ile reaksiyonu;



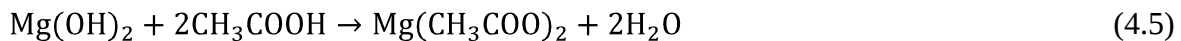
Magnezitin asetik asit ile reaksiyonu;



Kalsiyum hidroksitin asetik asit ile reaksiyonu;



Magnezyum hidroksitin asetik asit ile reaksiyonu;



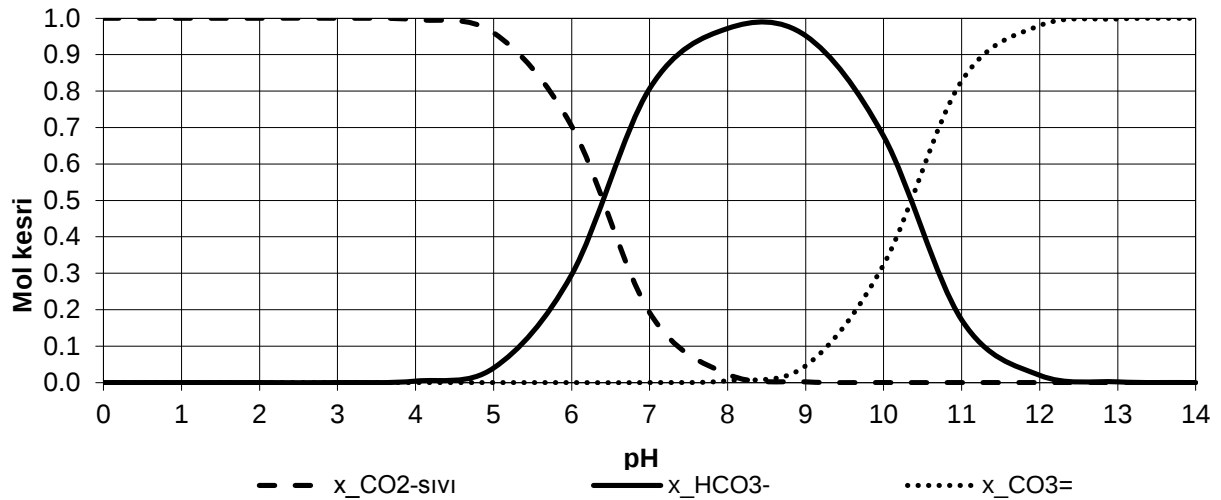
4.3. Kalsiyum Asetatın Karbon Dioksit Tutulmasında Kullanılması Fikrinin Oluşumu

CMA'nın fosil yakıtların yanması sonunda oluşan baca gazındaki kükürt dioksitin tutulması konusunda yapılan çalışmaların başarılı sonuçları (Demiray ve diğerleri, 1994; Demiray ve diğerleri, 1995; Cabbar ve diğerleri, 2000; Gök ve Uysal, 2003; Nimmo ve diğerleri, 2004; Ekinci ve Uysal, 2005; Patsias ve diğerleri, 2005), aynı çözeltinin karbon dioksit tutulmasında da kullanılabilirliğinin araştırılması hususunu dikkate getirmiştir. CMA çözeltisinin etkinliği karbon dioksit tutulmasında da gösterilebilirse, baca gazı arıtımında kükürt dioksit (SO_2) ve karbon dioksitin eş anlı tutulabilmesi gerçekleştirilmiş olunacaktır. Bunun için ilk adım CMA çözeltisi ile karbon dioksit tutulmasının incelenmesidir. Ayrıca, yukarıda da açıklandığı gibi CMA aslında ağırlıklı olarak kalsiyum içeren ama değişik kompozisyonlarda kalsiyum asetat ve magnezyum asetat bulunduran karışımlar için kullanılan genel bir isim olduğundan, öncelikli olarak kalsiyum asetatın karbon dioksit tutulmasında kullanılabilirliğinin araştırılmasının doğru olacağı kanaatine varılmıştır. Tüm

bu değerlendirmelerin sonunda, bu tez çalışmasının kapsamı “kalsiyum asetat çözeltisi ile karbon dioksitin absorpsiyonu” olarak belirlenmiştir.

4.4. Kalsiyum Asetat Çözeltisi ile Karbon Dioksit Tutma Prosesinin Teorik İrdelenmesi

Karbondioksitin saf su içinde absorpsiyonu ve oluşan iyonlar teorik olarak denge reaksiyonları dikkate alınarak hesaplanabilir. Çözeltinin pH'ı ile çözünen CO_2 , bikarbonat ve karbonat iyonlarının konsantrasyonları değişmektedir. Bu husus, karbon dioksit – bikarbonat iyonu – karbonat iyonu ($\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$) sisteminin teorik denge hesaplarından kolayca görülebilir (Şekil 4.1) (Uysal, 2011).



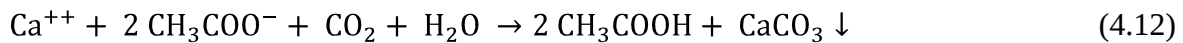
Şekil 4.1. CO_2 , HCO_3^- and CO_3^{2-} konsantrasyonlarının pH ile değişimi

Ayrıca, doymuş kalsiyum asetat ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) çözeltisinin pH'ı da sıcaklığa bağlı olarak 8-10 arasındadır (Mutlu ve diğerleri, 1996). Bu aralıkta da bikarbonat iyonlarının karbonat iyonlarına göre baskın olacağı anlaşılmaktadır (Luo, Hartono, Hussain, Svendsen, 2015; Monteiro, Knuutila, Penders-van Elk, Versteeg, Svendsen, 2015; Littel, Versteeg, van Swaaij, 1992). Bu çözeltide yüksek konsantrasyonda çözülmüş kalsiyum iyonlarının da varlığı dikkate alınırsa, karbondioksitin tutulmasında rol alan tüm reaksiyonlar aşağıdaki gibi yazılabilir;





Kalsiyum karbonatın çözünürlüğü çok az olduğundan ($K_{sp} = 4,8 \times 10^{-9}$), rahatlıkla filtre edilip çözeltiden uzaklaştırılabilir. Bu durumda, karbondioksit tutulması için toplu reaksiyon şu şekilde yazılabilir.



Bu reaksiyon için Gibbs serbest enerji değişimi standart şartlarda hesaplanmıştır ve -2,75 kJ/mol olarak bulunmuştur (Tosun, 2013; Petrucci, Harwood, Herring, 2002; Perry, 2007; Oelkers ve diğerleri, 1994). Bu da reaksiyonun kendiliğinden yürüyeceğini göstermektedir. Bu değer literatürdeki diğer çalışmalar ile uyumludur. Şöyle ki; Kakizawa ve çalışma arkadaşları (Kakizawa ve diğerleri, 2011) karbon dioksit tutulması için kalsiyum silikatın (CaSiCO_3) kullanılmasını önermişlerdir. Ancak, kalsiyum silikatın çözünürlüğü de çok düşük olduğundan, çözeltiye geçebilen kalsiyum iyonunu artırabilmek için, onlar da asetik asit kullanmışlardır.



Bundan sonraki karbon dioksit tutma basamağı bu çalışmanın başında öngörülen yukarıdaki reaksiyonla aynı olmaktadır.



Kakizawa ve çalışma arkadaşları da bu reaksiyon için Gibbs serbest enerji değişimini -3,2 kJ/mol olarak bulmuşlardır.

Yapılan deneysel çalışma sonucunda, karbon dioksitin absorpsiyonu ve sulu fazdaki reaksiyonlar dikkate alınarak, yukarıda belirtilen reaksiyon mekanizmalarının doğrulanması hakkında bilgi ayrıca Kısım 7.3.4'te verilmiştir.

5. MATERYAL VE METOT

Bu doktora tezinde, karbon dioksitin kalsiyum asetat tarafından absorpsiyonu incelenmiştir.

Bu çalışmanın orijinal yönleri incelenecek olursa aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Kalsiyum asetatın CO₂'in tutulmasında kullanılması,
- CO₂'in kalsiyum asetat çözeltisi içinde difüzyon katsayının belirlenmesi için basit bir düzenek ve yöntem geliştirilmesi,
- CO₂'in kalsiyum asetat ile reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi (literatürde ilk defa yapılmıştır)
- CO₂'in kalsiyum asetat ile absorpsiyonu için kimyasal reaksiyonlu kütle transfer katsayısının belirlenmesi (literatürde ilk defa yapılmıştır).

Bu doktora çalışmasında asıl amaç kalsiyum asetat çözeltisinde karbon dioksitin kimyasal reaksiyonlu absorpsiyonunun incelenmesidir. Literatürde gerek kalsiyum asetat çözeltisinin özellikleriyle ilgili gerek de kalsiyum asetat – karbon dioksit sistemi ile ilgili yeterli bilgi yer almamaktadır. Bu konudaki çalışma yukarıda da belirtildiği gibi ilk defa yapıldığından dolayı, öncelikle sisteme ait tüm termodinamik özellikler elde edildikten ve sonra reaksiyon ve kütle transferi çalışmaları yapılmıştır. Çalışmada izlenen adımlar aşağıda sıralanmıştır.

- Kalsiyum asetat çözeltisinin termodinamik özelliklerinin belirlenmesi ve kalsiyum asetat – karbon dioksit sistemi için Henry katsayılarının belirlenmesi (teorik irdelenmesi Kısım 5.1'de, deneysel çalışma Kısım 6.1'de ve araştırma bulguları Kısım 7.1'de sunulmuştur).
- Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltilerinde difüzyon katsayısının belirlenmesi (teorik irdelenmesi Kısım 5.2'de, deneysel çalışma Kısım 6.2'de ve araştırma bulguları Kısım 7.2'de sunulmuştur).
- Karbon dioksitin kalsiyum asetat ile reaksiyon kinetiğinin karıştırmalı hücre reaktörde incelenmesi (teorik irdelenmesi Kısım 5.3'te, deneysel çalışma Kısım 6.3'te ve araştırma bulguları Kısım 7.3'te sunulmuştur).

- Karıştırmalı hücre reaktörde fiziksel kütle transferinin belirlenmesi ve absorpsiyon kapasitesinin belirlenip bu düzeneğe artış faktörünün belirlenmesi (teorik irdelenmesi Kısım 5.4'te, deneysel çalışma Kısım 6.4'te ve araştırma bulguları Kısım 7.4'te sunulmuştur).
- Islak duvarlı kolon kullanarak karbon dioksitin kimyasal reaksiyonlu absorpsiyonu için kütle transfer katsayısının ve fiziksel absorpsiyona göre artış faktörünün belirlenmesi (teorik irdelenmesi Kısım 5.5'te, deneysel çalışma Kısım 6.5'te ve araştırma bulguları Kısım 7.5'te sunulmuştur).

5.1. Kalsiyum Asetat Çözeltisinin Karbon Dioksit Tutulması İncelemesinde Termofiziksel Özelliklerin Elde Edilmesi ve Henry Sabitlerinin Bulunmasının Teorik İrdelenmesi

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, kalsiyum asetat çözeltisinin termofiziksel özellikleri hakkında yeterli bilginin yer almadığı görülmüştür; bu nedenle termofiziksel özelliklerin elde edilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca, daha sonraki çalışmaların hesaplamalarında kullanılacak olan Henry sabitlerinin de bulunması gerektiğinden, bu kısımda belirtilen konulara yönelik çalışmalar yapılmıştır.

Kalsiyum asetat çözeltisinin termofiziksel özelliklerin belirlenmesinde ise kalsiyum asetatın maksimum çözünürlüğü göz önünde bulundurularak farklı konsantrasyonlarda kalsiyum asetat-su ikili çözeltileri hazırlanmıştır. Atmosferik basınçtaki yoğunluk ölçümleri için Anton Paar DMA 4500 salınlı U tüp yoğunluk ölçeri, viskozite ölçümleri için ise Anton Paar SVM 3000 Stabinger viskometre kullanılmıştır. Aynı zamanda yüksek basınçlardaki termofiziksel özellikleri de belirlenmiş olup yine yüksek basınçlarda toplam absorplama kapasitesi de incelenmiştir. Tüm bunlar Kısım 6.1'de sunulmuştur.

Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisi ile absorpsiyonunda reaksiyon kinetiğinin elde edilmesinde ve kütle transferi çalışmalarında Henry sabitlerine ihtiyaç vardır. Bu nedenle, karbon dioksitin ve diazot oksitin kalsiyum asetat çözeltisi içindeki Henry sabitlerinin bulunması için de çalışmalar yapılmıştır.

Seyreltik sistemler için denge eğrisinin orijine yakın olan kısmı doğrusal kabul edilebileceğinden bu konsantrasyon aralığı için Henry Yasası olarak adlandırılan aşağıdaki bağıntı yazılabilir;

$$\bar{P}_A = H_A C_A \quad (5.1)$$

Burada $\bar{P}_A$, A gazının kısmi basıncı, C_A gaz konsantrasyonu, H_A ise denge eğrisinin orijine yakın doğrusal kısmının eğimidir ve Henry sabiti olarak anılır (Uysal, 2003).

Bu çalışmada da başka hesaplamalarda kullanmak üzere Henry sabitinin belirlenmesi gerekmektedir. Literatürde CO_2 ve kalsiyum asetat sistemine ait Henry sabitiyle ilgili veriler olmadığından bunu belirlemek için çalışmalar yapılmıştır.

Kimyasal reaksiyonlu gaz absorpsiyonu sistemlerinde, reaksiyona giren gazın çözeltilerdeki çözünürlüğünü bilmek gerekmektedir. Reaksiyon nedeniyle konvansiyonel olarak bir gazın bir çözelti içindeki çözünürlüğünü ölçebilmek mümkün değildir (Danckwerts, 1970). Fakat, asıl olarak Setschenow tarafından önerilen (Setschenow, 1892), van Krevelen ve Hoftijzer tarafından geliştirilen metot sayesinde elektrolit çözeltileri için çözünürlük hesaplayabilmek mümkündür (van Krevelen ve Hoftijzer, 1948). Bu metotta, gazın çözelti içerisindeki Henry sabiti su içerisindekine aşağıdaki denklemle oranlanmıştır (Danckwerts, 1970).

$$\log_{10} \frac{H}{H^0} = hI = h_+ + h_- + h_G - \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2) \quad (5.2)$$

Bu denklemde H^0 su içerisindeki Henry sabiti, I çözeltinin iyonik şiddeti, c_i ise z_i valensli iyonların konsantrasyonu, h pozitif, negatif iyonların ve gazın spesifik parametreleridir (Barrett, 1966).

Belirtilen metot literatürde yapılan bir çok çalışmada yaygın kullanılsa da (Armenante ve Karlsson, 1982; Yasunishi ve Yoshida, 1979; Onda, Sada, Kobayashi, Kito, Ito, 1969; Tasleem, Durani, Anwar, Niaz, Muzaffar, 2003) bu çalışmada kullanılan sistem için gerekli verilere sahip değildir. Dolayısıyla, literatürde Setschenow ve van Krevelen ve

Hotfijzer'in önerdikleri metotlardan yola çıkılarak daha da geliştirilmiş metotlara başvurulmuştur.

Hermann ve çalışma arkadaşları (Herman, Dewes, Schumpe, 1995), tuz çözeltilerinde gaz çözünürlüklerinin belirlenmesi konusunda çalışmışlardır. Araştırmacılar Setschenow ilişkisini baz almışlardır. Bu ilişki aşağıdaki eşitlikle verilmiştir.

$$\log \frac{C_{G,0}}{C_G} = KC_s \quad (5.3)$$

Burada $C_{G,0}$ ve C_G gazın sırasıyla su ve çözelti içerisindeki çözünürlükleri, C_s tuz çözeltisinin molar konsantrasyonudur. K , Setschenow sabiti, kullanılan gaz ve tuz çözeltisine göre değişen bir parametredir ve aşağıdaki denklemle hesaplanabilmektedir. Bu denklem sayesinde hem tek tuz içeren hem de birden fazla tuz içeren çözeltilerdeki Setschenow sabitini, dolayısıyla gazların çözünürlüklerini hesaplayabilmek mümkündür (Schumpe ve Deckwer, 1979).

$$K = \Sigma(h_i + h_G)n_i \quad (5.4)$$

Weisenberger ve Schumpe (Weisenberger ve Shumpe, 1996) yaptıkları çalışmada farklı sıcaklıklardaki gaz çözünürlüklerini belirlemişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda, 273-363 K aralığında gaz-spesifik parametresi (h_G) sıcaklıkla doğrusal olarak değiştiği sonucuna ulaşmışlardır. Buna göre, sıcaklıkla değişen gaz-spesifik sabiti aşağıda verilmiştir.

$$h_G = h_{G,0} + h_T(T - 298,15) \quad (5.5)$$

Bu eşitlikte $h_{G,0}$ 298,15 K sıcaklıktaki gaz-spesifik parametre değeri, h_T sıcaklığın spesifik-parametreye katkısı ve T ise K cinsinden sıcaklıktır.

Bu doktora tezinde, yapılan çalışmalarda kalsiyum asetat çözeltisi içerisinde CO_2 ve N_2O gazlarının Henry sabitleri gerekmektedir. Hesaplamalarda kullanılan değerler ve bu denklemlerle elde edilen Henry sabitleri Kısım 7.1.5'te sunulmuştur.

5.2. Karbon Dioksit – Kalsiyum Asetat Sisteminde Difüzyon Katsayılarının Bulunmasının Teorik İrdelenmesi

Karbon dioksitin, kalsiyum asetat çözeltisi içerisindeki absorpsiyonu sırasında reaksiyon meydana geldiğinden dolayı difüzyon katsayısının doğrudan belirlenmesi mümkün değildir. Ayrıca, fiziksel absorpsiyon için bile olsa difüzyon katsayısının ölçülmesi çok zaman alan ve çok zor olan bir iştir. Dolayısıyla tüm bu etkenler, araştırmacıları gazların sıvılar içerisindeki difüzyon katsayısının ölçülmesinde yeni yöntemler bulmaya itmiştir. Bu kısımda geliştirilen ve çalışmada kullanılmış olan yöntemler irdelenmiştir.

5.2.1. Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisi içerisindeki difüzyon katsayısının hesaplanması

Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisi içerisindeki difüzyon katsayısının Stokes – Einstein Yöntemi ile teorik hesaplanması

Difüzyon katsayısının ölçülmesindeki zorlukları ortadan kaldırabilmek için geliştirilen Stokes-Einstein denklemi, viskozite ve difüzyon arasında bir ilişki kurmaktadır (Joosten ve Danckwerts, 1972; Versteeg ve van Swaaij, 1988; Kumar, Hogendoorn, Feron, Versteeg, 2001; Brilman, van Swaaij, Versteeg, G.F., 2001; Portugal, Derks, Versteeg, Magalhaes, Mendes, 2007). Dolayısıyla, karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisi içerisindeki difüzyon katsayısının bulunmasında modifiye edilmiş Stokes-Einstein yöntemi uygulanabilir (Derks ve Versteeg, 2009).

$$D_{\text{CO}_2}^{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = D_{\text{CO}_2}^{\text{H}_2\text{O}} \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}}^{0,8} \quad (5.6)$$

Karbon dioksitin su içerisindeki difüzyon katsayısı aşağıdaki denklemden hesaplanabilir (Versteeg ve van Swaaij, 1988).

$$D_{\text{CO}_2}^{\text{H}_2\text{O}} = 2,35 \times 10^{-6} e^{-2119/T} \quad (5.7)$$

Suyun viskozitesi ise aşağıdaki denklemle hesaplanabilir (Frank, Kuipers, van Swaaij, 1996).

$$\mu_{H_2O} = 1,18 \times 10^{-6} e^{16400/RT} \quad (5.8)$$

Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisi içerisindeki difüzyon katsayısının N₂O-CO₂ Analojisi ile deneysel hesaplanması

Bir başka indirekt yöntem de kalsiyum asetat çözeltisinde absorpsiyonu sırasında reaksiyona giren karbon dioksitin difüzyonunun hesabında, karbon dioksit benzer özelliklere sahip ve reaksiyona girmeyecek başka bir gaz kullanılmasıdır. Dolayısıyla, karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisi içerisindeki difüzyonu, N₂O:CO₂ analojisine dayandırılarak hesaplanabilir (Gubbins, Bhattia, 1966).

$$\frac{D_{N_2O}^{Ca(CH_3COO)_2}}{D_{N_2O}^{H_2O}} = \frac{D_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2}}{D_{CO_2}^{H_2O}} \quad (5.9)$$

Diazot oksit gazının su içerisindeki difüzyon katsayısı aşağıda verilen denklemlerden hesaplanabilir (Versteeg ve Van Swaaij, 1988).

$$D_{N_2O}^{H_2O} = 5,07 \times 10^{-6} e^{-2371/T} \quad (5.10)$$

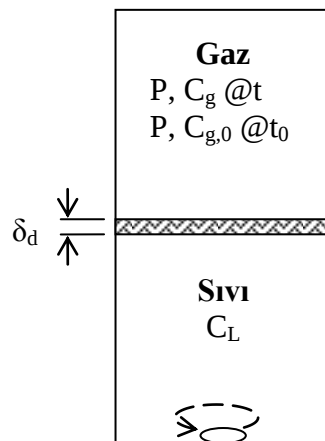
Diazot oksitin kalsiyum asetat çözeltisi içerisindeki difüzyonunu sağlamak açısından iki sistem tasarlanmıştır. Birinci sistem basit hücre yöntemi, ikinci yöntem ise diyafram hücre metodudur. Bu iki sisteme benzer sistemler de difüzyon katsayısının bulunmasında literatürdeki çalışmalarda oldukça kullanılan sistemlerdir (Brilman, 1968; Wu, Liu, Li, 2001; Littel ve diğerleri, 1992).

Bu doktora çalışması kapsamında her iki yöntemin de modellenmesi yapılmıştır ve iki düzenek de imal ettirilmiştir. Her iki yöntemde de sisteme hapsedilen gazın, absorpsiyon sonucunda basıncında meydana gelen düşüşten difüzyon katsayısı hesabı için çıkarım yapılmıştır.

Deneylere basit hücre düzeneği ile başlanmıştır; fakat kütle transfer ara yüzeyinin çok küçük olmasından dolayı difüzyon işlemi çok yavaş gerçekleşmiştir. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında da, basit hücre yönteminin uygulanması diyafram hücreye göre daha zor ve daha uzun bir yöntem olduğu belirtilmiştir (Littel ve diğerleri, 1992). Sistem çok basit olmasına rağmen deneylerin 2-3 gün sürmesi, bu süre içerisinde de bahsedildiği üzere basınç farkı okunduğundan dolayı sistemdeki kaçakların tamamen önlenmesi çok önemli bir husustur. Yapılan deneylerin çok uzun sürmesi ve sistemin stabil olmayıp verilerin güvenilirliği azaldığından dolayı bu zorluklarından üstesinden gelebilmek için diyafram hücre imal ettirilmiştir.

Diyafram hücre sisteminde, gaz ve sıvı arasında konulan gözenekli diyafram sayesinde yüzey alanı arttırılmaktadır (Şekil 5.1) ve difüzyon işlemi hızlandırılmaktadır; böylelikle deney bir kaç saat içerisinde sonlanmaktadır.

Bu yönteme ait modelleme aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.1. Diyafram hücre yöntemi için modellenen düzeneğin şematik gösterimi

Şekil 5.1’de gösterilen düzenekte üst kısımdaki büyük hazneye belirli bir gaz hapsedilirken diyaframın altında kalan hazneye sıvı doldurulur. Kullanılan sıvıya doyurulmuş olan ve sıvı haznesindeki sıvıyla temas halinde olan diyaframın poröz yapısındaki toplam alandan kütle transferi yani difüzyon gerçekleşir. Buna göre absorpsiyon hızı aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$j = -\frac{D\varepsilon}{\delta_d \tau} C_{L,i} - C_L A_d = -\frac{D\varepsilon}{\delta_d \tau} mC_g - C_L A_d = -k_L mC_g - C_L A_d \quad (5.11)$$

Burada m ve k_L , sırasıyla boyutsuz çözünürlük ve diyafram kütle transfer katsayısıdır ve aşağıdaki gibi ifade edilebilirler.

$$m = (C_L/C_g)_{denge} \quad (5.12)$$

Eş. 5.11'e bakıldığında kütle transfer katsayısı diyafram hücre için aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$k_L = \frac{D\varepsilon}{\delta_d \tau} \quad (5.13)$$

Burada δ_d diyafram hücrenin kalınlığı (m), τ bükümlülük faktörü, ε ise boşluk kesridir. Bunlar kullanılan diyafram hücreye bağlı özelliklerdir ve kullanılan malzemeye ve sisteme göre farklılık gösterir. Bu çalışmada diyafram olarak poröz cam kullanılmıştır.

Gazdan sıvıya transfer olan gaz miktarı aşağıdaki denklemle hesaplanır.

$$V_g \frac{dC_g}{dt} = -k_L m C_g - C_L A_d \quad (5.14)$$

Benzer şekilde gazdan sıvıya geçmiş olan gaz miktarı da aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$V_L \frac{dC_L}{dt} = +k_L m C_g - C_L A_d \quad (5.15)$$

Eş. 5.14 ve Eş. 5.15 kullanılarak aşağıdaki (5.16) eşitlik yazılabilir.

$$-V_g \frac{dC_g}{dt} = +V_L \frac{dC_L}{dt} \quad (5.16)$$

Bu denklem çözülecek olunursa;

$$\int_0^{C_L} dC_L = \frac{-V_g}{V_L} \int_{C_{g,0}}^{C_g} \frac{C_g}{C_{g,0}} dC_g \quad (5.17)$$

$$C_L = \frac{V_g}{V_L} C_{g,0} - C_g \quad (5.18)$$

Eş. 5.14'e Eş. 5.18 yerleştirilip tekrar yazılırsa;

$$\frac{dC_g}{dt} = -\frac{k_L A_d}{V_g} \left(m + \frac{V_g}{V_L} C_g - \frac{V_g}{V_L} C_{g,0} \right) \quad (5.19)$$

Bu denklemin integrali alınıp düzenlenirse;

$$\frac{1}{m + \frac{V_g}{V_L}} \frac{C_g}{C_{g,0}} \frac{d C_g}{m + \frac{V_g}{V_L} C_g - \frac{V_g}{V_L} C_{g,0}} = - \frac{k_L A_d}{V_g} dt \quad (5.20)$$

elde edilir.

Başlangıçta ($t=0$ anında) gaz konsantrasyonu $C_g=C_{g,0}$ olarak kabul edilip çözüldüğünde aşağıdaki denklem elde edilir.

$$C_g = \frac{C_{g,0}}{mV_L + V_g} V_g + mV_L e^{-k_L A_d t \frac{m}{V_g + V_L}} \quad (5.21)$$

Burada $C_g = \frac{P_g}{RT}$ denklemini kullanılarak sabit sıcaklıkta ölçülen basınçtan konsantrasyonu hesaplamak mümkündür. Ayrıca m , boyutsuz çözünürlüktür. $C_{L,i}$ kullanılan gazın (N_2O) sıvı arayüzey konsantrasyonudur.

$$C_{L,i} = mC_g = \frac{RT}{H_{N_2O}^{Ca(CH_3COO)_2}} C_g \quad (5.22)$$

Bu denklem k_D için düzenlendiğinde aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\frac{-\ln \frac{1}{mV_L} \frac{P_g}{P_{g,0}} \frac{mV_L + V_g}{V_g} - V_g}{A_d \frac{m}{V_g + V_L}} = k_D t \quad (5.23)$$

Bu denkleme göre, denklemin sol tarafı zamana karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi diyafram kütle transfer katsayısını verecektir. Aşağıdaki denklemde ξ diyafram sabiti olup, kullanılan diyaframın özelliklerinin bir araya toplandığı bir sayıdır.

$$\text{Eğim} = k_D = \frac{D_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \varepsilon}}{\delta_d \tau} = D_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \xi} \quad (5.24)$$

$$\xi = \frac{\varepsilon}{\delta_d \tau} \quad (5.25)$$

Burada diyafram sabitini bulabilmek için difüzyon katsayısı bilinen bir sıvı ile deney yapılmalıdır. N_2O 'nun su içerisindeki difüzyon katsayısını veren denklemi (Eş. 5.9) kullanarak Eş. 5.26 ile diyafram sabitini hesaplamak mümkündür.

$$\xi = \frac{k_D}{D_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.26)$$

Tüm bu çıkarımlar dikkate alındığında hem N_2O için hem de CO_2 için deneyler yapılmıştır. Difayram hücrenin karakterizasyonu yapıldıktan sonra difüzyon katsayıları elde edilmiştir.

Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisi içindeki difüzyon katsayısının bulunmasında kullanılan deneysel yöntem ve sonuçlar sırasıyla Kısım 6.2 ve Kısım 7.2.1'de verilmiştir.

5.2.2. Kalsiyum asetatın sulu çözeltilerdeki difüzyon katsayısının belirlenmesi

Kalsiyum asetatın sulu çözeltilerdeki difüzyon katsayısı modifiye edilmiş Stokes-Einstein ilişkisinden yararlanılarak Versteeg ve van Swaaij tarafından önerilmiştir (1988).

$$D\mu^{0,6} = \text{sabit} \quad (5.27)$$

Bu denkleme göre difüzyon sabiti ve viskozitenin belirli bir mertebede çarpımı sabit bir sayı olacaktır. Bu sabit sayı olarak sonsuz seyreltilmiş kalsiyum asetat çözeltisindeki difüzyon katsayısı ve viskozitesi alınabilir. Sonsuz seyreltiklikteki kalsiyum asetatın viskozitesi suyun viskozitesine eşit olacaktır.

$$D_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2} \mu_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}^{0,6} = D_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}^0 \mu^{0,0,6} \quad (5.28)$$

Sonsuz seyreltiklikteki kalsiyum asetatın sulu çözeltiler içindeki difüzyon katsayısı, elektrolit çözeltilerdeki difüzyon için olan Nernst eşitliği kullanılarak belirlenebilir (Poling ve Prausnitz, 2001).

$$D_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}^0 = \frac{RT}{F^2} \frac{1/z_+ + 1/z_-}{1/\lambda_+^0 + 1/\lambda_-^0} \quad (5.29)$$

F burada, Faraday sabiti ($F=96500 \text{ } ^\circ\text{C/mol}$), z_+ ile z_- sırasıyla katyon ve anyonun valensleri ve λ_+^0 ile λ_-^0 ise cm^2/Ω or S-m^2 biriminde sırasıyla katyon ve anyonun sonsuz seyreltmedeki iyonik iletkenlikleridir.

Bu denklemi kullanarak kalsiyum asetatın sulu çözeltilerdeki difüzyon katsayısını hesaplamak mümkündür. Sonuçlar Kısım 7.2.2’de verilmiştir.

5.3. Kalsiyum Asetat – Karbon Dioksit Arasındaki Reaksiyonun Hız İfadesinin Elde Edilmesinin Teorik İrdelenmesi

Kalsiyum asetat içerisinde karbon dioksitin absorpsiyonu kimyasal reaksiyonlu absorpsiyondur. Dolayısıyla, iki madde arasında gerçekleşen reaksiyonun kinetiğini bulmak için çalışmalar yapılmıştır.

Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisine absorpsiyonu sırasında meydana gelen reaksiyonun hız ifadesi Eş. 5.30 ile gösterilmiştir.

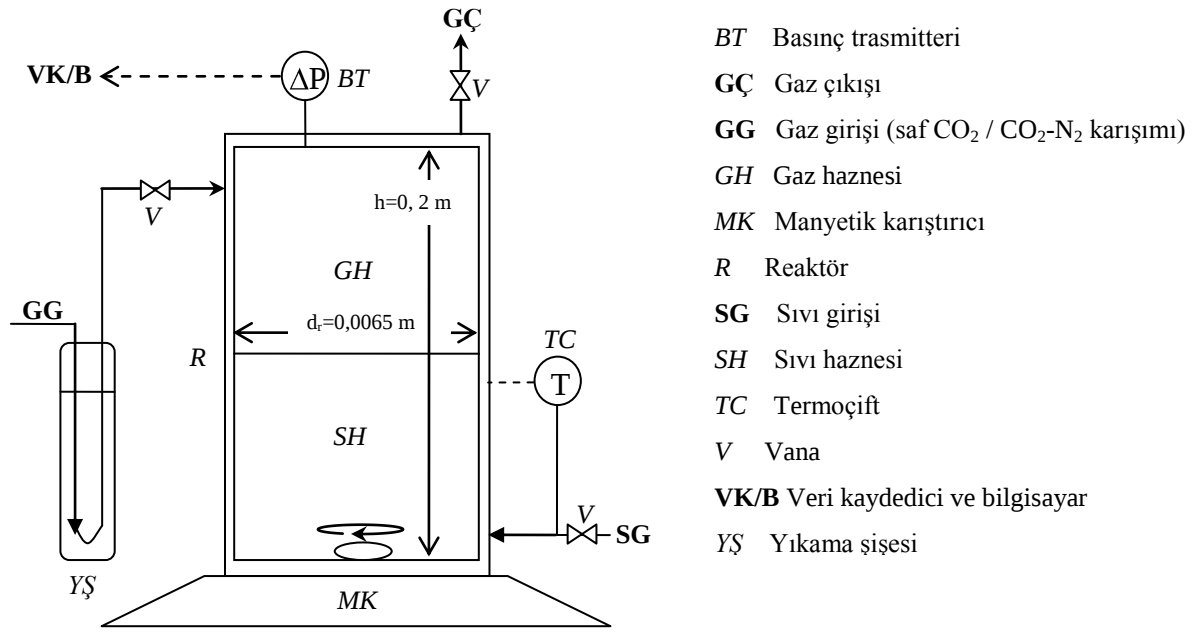
$$r = -k_2 C_{\text{CO}_2,i}^m C_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}^n \quad (5.30)$$

Burada, reaksiyon hız ifadesini elde etmek, aktivasyon enerjisi ve reaktantların mertebelerini bulabilmek için parametrik çalışma yürütülmesi gerekmiştir. Dolayısıyla, ilk olarak sıcaklık ve karbon dioksit konsantrasyonu sabit tutularak farklı konsantrasyonlarda kalsiyum asetat çözeltilerinin karbon dioksit absorplaması incelenmiştir. Böylelikle reaksiyon hız ifadesinde kalsiyum asetatın mertebesini (n) belirlemek mümkün olmuştur. İkinci olarak sabit sıcaklık ve kalsiyum asetat çözelti konsantrasyonunda karbon dioksitin

konsantrasyonu değiştirilerek reaksiyon hız ifadesinde karbon dioksitin mertebesi (m) bulunmuştur. Daha sonra da sabit karbon dioksit ve kalsiyum asetat çözeltisi konsantrasyonlarında farklı sıcaklıklarda çalışılarak Arrhenius denklemi yardımıyla reaksiyonun Arrhenius sabiti ve aktivasyon enerjisi belirlenmiştir.

Reaksiyon hız ifadesinin bulunmasında kullanılan deneysel sistem olarak kullanılan karıştırmalı hücre reaktörün şematik görünümü Şekil 5.2’de verilmiştir. Düzenekteki hücre (reaktör), pyrex camdan imal ettirilmiştir. Bu haznenin yaklaşık olarak yarısı deneylerde kullanılan kalsiyum asetat çözeltileri ile doldurulurken, üst tarafa kullanılacak olan gaz (saf CO₂ veya CO₂-N₂ karışımı) hapsedilmiştir. Sıvı fazın ara yüzeyi bozulmadan çözelti karıştırılmıştır. Dolayısıyla, sıvı ve gaz ara yüzeyinden kütle transferi ile sıvıya geçen karbon dioksit sulu kalsiyum asetat çözeltisi ile reaksiyona girmiştir. Bu sırada hücrenin gaz haznesi kısmına bağlanan basınç transmitterinden (HK Instruments DPT-R8) de basınçta meydana gelen düşme her saniye transmittere bağlanan bir veri kaydedici (ORDEL UDL100) ile bilgisayara kaydedilmiştir. Bu basınç düşmesi verilerinden de gerekli hesaplamalar yapılarak reaksiyon hızları her deneyde hesaplanmıştır.

Karıştırmalı hücre reaktörler, gaz-sıvı sistemlerinde reaksiyon ve kütle transfer çalışmalarının yürütülmesi için kullanılan klasik bir ekipmandır (Kucka, Richter, Kenig, Górak, 2003; Blauwhoff, Versteeg, van Swaaij, 1984; Laddha ve Danckwerts, 1981). Islak duvarlı kolon, laminar jetler gibi diğer ekipmanlarla karşılaştırıldığında daha az karmaşık olması ve kullanımının kolay olması nedeniyle tercih edilmektedir. Sıcaklık kontrolü daha kolaydır ve bu ekipmanda yürütülen çalışmalarda daha az sıvı tüketimi olmaktadır. Çünkü genelde bu sistemde kesikli çalışılmaktadır ve hücre içinde meydana gelen basınç değişimleri ölçülmektedir (Kucka ve diğerleri, 2003; Ying ve Eimer, 2013; Kierzkowska-Pawlak, 2012).



Şekil 5.2. Reaksiyon hız ifadesi bulunması çalışmalarında kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi

Reaksiyonun hız ifadesinin elde edilmesinde izlenen hesaplama yöntemi aşağıda verilmiştir. Üst haznede vanalarla hapsedilen karbon dioksit gazının ara yüzeyden sıvıya geçişi ve dolayısıyla reaksiyon nedeniyle basıncında meydana gelen azalmaya ait veriler toplanmıştır. Gaz haznesinde başlangıç basıncı atmosferik basınçtır. Kullanılan diferansiyel basınç transmitteri de, gaz haznesindeki anlık basınç ile atmosferik basınç arasındaki farkı ölçmektedir. Bu diferansiyel basınç transmitteri ile ölçülen basınç düşüşü verileri, atmosferik basınçtan çıkarılmış ve hazne içindeki anlık basınç verileri elde edilmiştir. Bu basınç verileri zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafikte ilk eğimini dikkate alarak (Şekil 5.2) ve aşağıdaki hesaplama yöntemini kullanarak reaksiyonun hızını hesaplanmak mümkündür.

Hesaplamalara gaz denkleminde başlanmıştır.

$$PV_g = znRT \quad (5.31)$$

Burada P ile ifade edilen basınç, reaktör içindeki basınçtır. Atmosferik basınç ve transmitterden okunan basınç düşüşünün farkına eşittir.

$$P = P_{\text{atm}} - \Delta P \quad (5.32)$$

Gaz denklemi aşağıdaki şekilde diferansiyel olarak düzenlenirse;

$$dn = \frac{V_g}{zRT} dP \quad (5.33)$$

ve zamanla değişimi göz önüne alınırsa;

$$w = \frac{dn}{dt} = \frac{V_g}{zRT} \frac{dP}{dt} \quad (5.34)$$

elde edilir. w , kimyasal reaksiyon ile absorplanma hızını (mol/s) göstermektedir. Burada denklemin sağ tarafı reaktör içindeki karbon dioksit molünde meydana gelen değişikliği göstermektedir. Reaksiyon, V_L sıvı hacmindeki kalsiyum asetat çözeltisi içerisinde meydana gelmektedir. Dolayısıyla, reaksiyon hızı sıvı hacim bazlı olarak aşağıdaki Eş. 5.35 ile hesaplanabilir.

$$r = \frac{w}{V_L} = -\frac{1}{V_L} \frac{V_g}{zRT} \frac{dP}{dt} \quad (5.35)$$

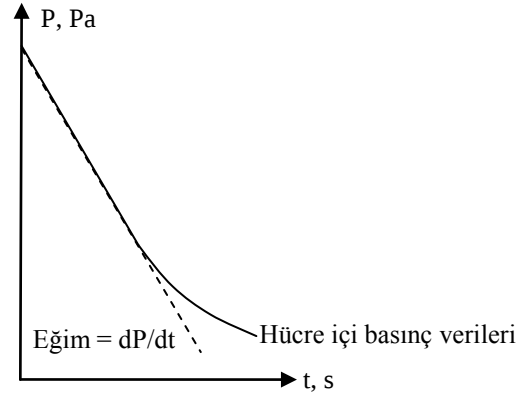
Bu denklemde r , mol/m³-s cinsinden reaksiyonun toplam sıvı haznesi hacmine göre hızı, V_G ve V_L sırasıyla gaz ve sıvının hacmi (m³), dP/dt oranı Pa/s cinsinden grafikten okunan eğim, T K cinsinden sıcaklık ve R (8,31434 Pa-m³/mol-K) gaz sabiti, z ise sıkıştırılabilirlik faktörüdür.

Ara yüzey alanı bazında meydana gelen reaksiyon hızı ise Eş. 5.36 ile hesaplanır.

$$r_s = \frac{w}{A} = \frac{w}{\pi d_r^2/4} \quad (5.36)$$

Bu denklemde r_s , ara yüzey alanı bazlı reaksiyon hızı (mol/m²-s) ve d_r (m) ise kullanılan reaktörün iç çapıdır.

Eş. 5.35 ve Eş. 5.36 'da dP/dt , zamanla basınçta meydana gelen değişimi ifade etmektedir; önceden de belirtildiği ve Şekil 5.3'de gösterildiği gibi, hücre içi basınç verilerinden bu değeri her deney için elde etmek mümkündür.



Şekil 5.3. Reaksiyon hızı hesaplamalarında kullanılan zamana karşı basınç düşüşü verilerinin elde edilmesinin gösterilmesi

Bu sistemde, hazne içerisinde hava kalmaması ve yalnızca istenilen gazın olması için gaz çıkışı dışındaki tüm vanalar kapatıldıktan sonra birkaç dakika ayarlanan gazın akışı sağlanmıştır. Bu gaz sisteme gönderilmeden önce sıcaklığı reaktör sıvısı ile aynı sıcaklık değerine ayarlanmış 3 adet yıkama şişesindeki sudan geçirilmiştir. Bunu yapmaktaki amaç, gazın su buharına doyurulmasını sağlamak, dolayısıyla gaz reaktöre hapsedildiğinde deney sırasında çözeltideki suyun buharlaşmasını engelleyip, bu nedenle meydana gelebilecek basınç değişimini önlemektedir.

Yıkama şişesinden geçirilen gazın, suya doyurulduğu için içeriği değişmektedir. Bunun için hesaplamalarda kullanılmak üzere suya doyurulmuş gazın konsantrasyonlarının hesabında suyun doygunluk nemi hesaplanmıştır. Bunun için aşağıdaki denklemden yararlanılmıştır (McCabe, Smith, Harriott, 2005: 617).

$$\mathcal{H}_s = \frac{MA_{su}P_{su}^0}{MA_{gaz}(P_{atm} - P_{su}^0)} \quad (5.37)$$

Burada $\mathcal{H}_s$ doygunluk nemi (kg su/kg kuru gaz) ve P_{su}^0 suyun buhar basıncıdır. Suyun buhar basıncı Antoine denklemi ile hesaplanmıştır. Denklemden K cinsinden sıcaklık T ile ifade edilmiştir ve buhar basıncı mmHg birimiyle hesaplanır (Uysal, 2003: 236-239).

$$P_{su}^0 = e^{18,3036 - \frac{3816,44}{-46,13 + T}} \quad (5.38)$$

Eş. 5.37 ve Eş. 5.38 ile hesaplanan değerlerle, kullanılan gazın konsantrasyonu düzenlenmiş ve hesaplamalarda bu veriler kullanılmıştır. Buna ait sonuçlar Kısım 7.3'te verilmiştir.

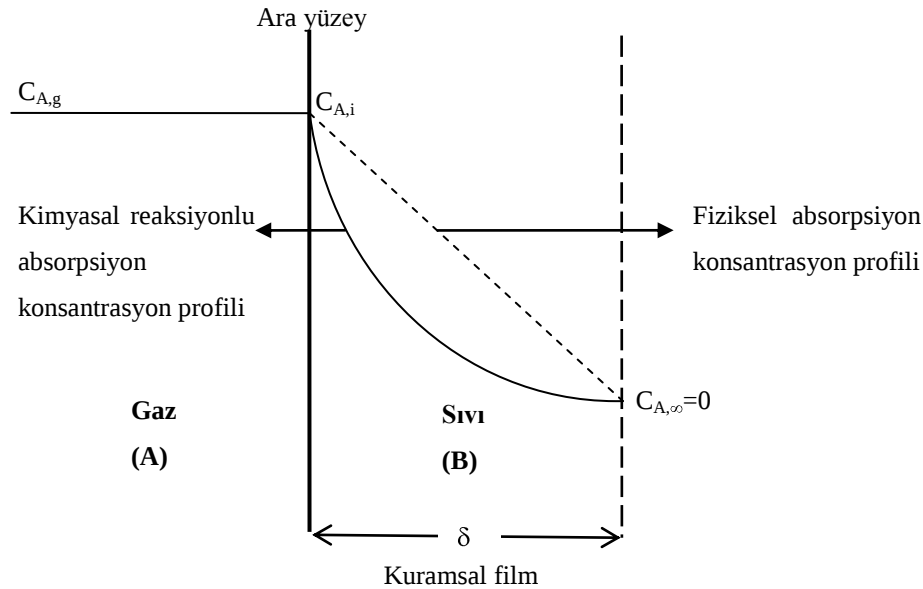
Haznedeki sıvı manyetik karıştırıcı yardımıyla vorteks oluşturmayacak hızda karıştırılmıştır. Buradaki amaç ise, karbon dioksit çözeltiye geçip reaksiyona girdikçe yüzeyde ve yüzeye yakın kısımda oluşacak kütle transfer direncini engelleyip çözelti konsantrasyonunun homojenleşmesini sağlamaktır.

Kullanılan gazla veya sıvıyla temas halinde olan haznenin ve sistem bağlantı elemanlarının toplam hacmi ve her deneyde de hazneye konulan sıvı hacmi ölçülmüştür. Dolayısıyla, sıvı ve gaz hacimleri her deney için ayrı kaydedilmiş ve hesaplamalarda kullanılmıştır. Ayrıca, hesaplamalarda gerekli olan ortam basıncı değerleri meteoroloji sayfasından günlük olarak okunmuştur (İnternet: www.havaturkiye.com).

Hesaplamalar sırasında ideal gaz şartlarına yakın olursa da reaktör içerisindeki gazın sıkıştırılabilirlik faktörü (z) dikkate alınmıştır. Peng-Robinson modeline göre hesaplanan sıkıştırılabilirlik faktörleri, çalışılan sıcaklık aralığında ve suya doymun gaz kompozisyonlarında elde edilmiştir (Sandler, 2006 : CDRÖM; Li, Huang, Zheng, Mi, Dong, 2014; Zhang, Bao, Huang, Dong, Zhang, Zhang, 2014). Sıkıştırılabilirlik faktörleri verileri ve buna bağılı yapılan çalışmalar, Kısım 7.3'te sunulmuştur.

Burada dikkat edilmesi gereken nokta, reaksiyon hızı hesaplarında karbon dioksidin konsantrasyonu olarak ortalama konsantrasyon alınması gerektiğidir. Kimyasal reaksiyonlu kütle transfer hesaplarında, fiziksel kütle transferi için geliştirilen modellerin aynıları, yani film modeli, Higbie'nin penetrasyon modeli ve Danckwerts'in yüzey yenileme modeli kullanılabilir. Basitliğinden ve aynı sonuçları verdiğinden dolayı genelde film modeli tercih edilir (Kucka ve diğeri, 2003; Pasiuk-Bronikowska ve Rudzinski, 1991). Bu çalışmada da film modeli kullanılmıştır (Şekil 5.4).

Film teorisi kütle transferi yüzey alanında durağan bir filmin varlığını kabul eder. Film dışındaki tüm sıvının homojenliği karıştırılarak sağlanırken, film içerisindeki gaz konsantrasyonu, arayüzey konsantrasyonundan yığın konsantrasyonuna doğru azalmaktadır (Şekil 5.4). Film içerisinde konveksiyon yoktur ve sıvı içerisinde çözünen gaz yalnızca moleküler difüzyona uğramaktadır. Bu durum, gerçek duruma çok yakındır; yani gerçekte de gaz önce çözünerek sıvıya geçmekte, moleküler difüzyonla taşındıktan sonra konveksiyonla taşınmaktadır. Basitliğinin yanısıra diğer karmaşık modellerle de çok yakın sonuçlar verdiği için dolayı kütle transfer çalışmalarında film teorisi kabulü yapılması tercih edilir (Danckwerts, 1970; Astarita, 1967). Bu çalışmada da, kütle transferi hesaplamalarında film teorisi kabulü yapılmıştır.



Şekil 5.4. Film teorisine göre fiziksel absorpsiyonda ve kimyasal reaksiyonlu absorpsiyonda konsantrasyon değişimleri

Şekil 5.4'te gösterildiği gibi, ara yüzeye yakın bölgede bir filmin varlığı söz konusudur ve burada kütle transfer mekanizması moleküler difüzyon olarak alınır. Bu bölgede gazın sıvı tarafından fiziksel absorpsiyonu söz konusu olduğunda, film teorisine göre kabul edilen δ kalınlığındaki kuramsal film tabakası içerisindeki akı aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Uysal, 2003: 103).

$$N_A = D_{AB} \frac{(C_{A,i} - C_{A,\infty})}{\delta} \quad (5.39)$$

Bu denklemden ve Şekil 5.4'te kesikli çizgi ile gösterilen profilden de anlaşılabacağı üzere, film teorisinin kabulüyle fiziksel absorpsiyon için akı tanımındaki itici güç olan konsantrasyon profili lineerdir.

Fiziksel absorpsiyon için film teorisine göre aşağıdaki gibi yazıldığında;

$$N_A = D_{AB} \frac{(C_{A,i} - C_{A,\infty})}{\delta} = k_L^0 (C_{A,i} - C_{A,\infty}) \quad (5.40)$$

fiziksel (reaksiyonsuz) kütle transfer katsayısı;

$$k_L^0 = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (5.41)$$

olarak tanımlanır ve bu eşitlikten de film kalınlığını hesaplamak mümkündür.

$$\delta = \frac{D_{AB}}{k_L^0} \quad (5.42)$$

5.3.1. Film içerisinde kimyasal absorpsiyon için karbon dioksitin konsantrasyon profili ve ortalama konsantrasyon ifadelerinin elde edilmesi

Şekil 5.4'e bakıldığında kimyasal reaksiyonlu absorpsiyondaki konsantrasyon profili normal çizgi ile gösterilmiştir. Hesaplamalarda kullanılacak olan karbon dioksitin ara yüzey konsantrasyonu ($C_{CO_2,i}$) kuramsal film içerisinde her noktada aynı değildir. Reaksiyon hız ifadesini yazarken film içinde homojen reaksiyon gerçekleştiği kabulü yapıldığından, bu konsantrasyon profili göz önünde bulundurularak ortalama bir karbon dioksit konsantrasyonunun değerini kullanmak gerekmektedir.

Kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon sisteminde, A gazı, B sıvısı içerisinde önce çözünmekte, daha sonra difüzyona tabi olmakta ve bu arada da birinci dereceden (daha sonraki kısımlarda yapılan ve Kısım 7.3.1 ve Kısım 7.3.2'de sunulan deneylerin sonuçları göz önünde bulundurulmuştur) kimyasal reaksiyon ile ürüne (C) dönüşmektedir. Sisteme uygun kabuk seçilip konsantrasyon profili çıkarılmıştır.

Sıvı fazda A gazı (CO_2) için kabuk denkleğinden aşğıdaki gibi yazılabilir.

$$N_{Az}|_z - N_{Az}|_{z+\Delta z} - k_{ov}C_A\Delta z = 0 \quad (5.43)$$

Türev tanımından,

$$\frac{dN_{Az}}{dz} + k_{ov}C_A = 0 \quad (5.44)$$

elde edilir. Akı tanımı bu sistem için aşğıdaki gibi yazılabilir.

$$N_{Az} = (N_{Az} + N_{Bz} + N_{Cz})x_A - D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (5.45)$$

N_B 'nin sabit ve A ve C konsantrasyonlarının çok düşük olduğı dikkate alınırsa Eş. 5.45 aşğıdaki gibi yazılır.

$$N_{Az} \cong -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (5.46)$$

Bu denklemler düzenlendiğinde aşğıdaki denklem elde edilir.

$$\frac{d^2C_A}{dz^2} - k_{ov} \frac{C_A}{D_{AB}} = 0 \quad (5.47)$$

Difüzyon yolu (z) film kalınlığı cinsinde boyutsuzlaştırılırsa;

$$\xi = \frac{z}{\delta} \quad (5.48)$$

aşğıdaki denklem elde edilir.

$$\frac{d^2C_A}{d\xi^2} - \frac{k_{ov}\delta^2}{D_{AB}} C_A = \frac{d^2C_A}{d\xi^2} - \beta^2 C_A = 0 \quad (5.49)$$

Burada;

$$\beta^2 = \frac{k_{ov}\delta^2}{D_{AB}} \quad (5.50)$$

Bu denklemde sabit değerler β^2 olarak tanımlanmıştır. Sonraki kısımlarda da anlatılacağı gibi, aslında Ha sayısının tanımı β sabiti ile aynıdır. Dolayısıyla, sıvı içerisindeki karbon dioksitin konsantrasyon profili Ha sayısının bir fonksiyonudur. Bu denklemin çözümü aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$C_A = A_1 e^{\beta\xi} + A_2 e^{-\beta\xi} \quad (5.51)$$

Sistemin sınır koşulları bu denkleme uyarlandığında;

Sınır koşulu 1 : $z = 0, \xi = 0; C_A = C_{A,i}$

Sınır koşulu 2 : $z = \delta, \xi = 1; C_A = C_{A,\infty} = 0$

Bu iki sınır koşulu denkleme uygulandığında A_1 ve A_2 sabitleri elde edilir.

$$A_1 = \frac{C_{A,i} e^{-\beta}}{e^{-\beta} - e^{\beta}} \quad (5.52)$$

$$A_2 = C_{A,i} \left(1 - \frac{e^{-\beta}}{e^{\beta} - e^{-\beta}} \right) \quad (5.53)$$

Bu sabitler de yerine konulup denklem düzenlenirse, kimyasal reaksiyonlu sistemde film tabakası içerisindeki konsantrasyon profili için aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A,i}} = e^{-\beta\xi} + \frac{e^{-\beta}(e^{\beta\xi} - e^{-\beta\xi})}{(e^{\beta} - e^{-\beta})} \quad (5.54)$$

Bu denklem hiperbolik fonksiyonlar cinsinden de yazılabilir.

$$\bar{C}_A = C_{A,i} \frac{1/\beta}{\sinh\beta} (\cosh\beta - 1) = C_{A,i} \Lambda \quad (5.55)$$

Burada;

$$\Lambda = \frac{1/\beta}{\sinh\beta} (\cosh\beta - 1) \quad (5.56)$$

olarak tanımlanırsa ve A 'nın CO_2 olduğu hatırlanırsa denklem aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\bar{C}_{\text{CO}_2} = C_{\text{CO}_2,i} \Lambda \quad (5.57)$$

Ara yüzey alanı ve δ film kalınlığı kullanılarak film hacmi hesaplanabilir. Böylece bu hacim bazlı reaksiyon hızı, r_f ($\text{mol/m}^3\text{-s}$), ifadesi aşağıdaki gibi olur.

$$r_f = \frac{\omega}{A\delta} = \frac{r_s}{\delta} \quad (5.58)$$

5.3.2. Kalsiyum asetat konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğine etkisi

Reaksiyon hız ifadesi daha önce Eş. 5.30 ile ifade edilmiştir. Bu, film reaksiyon hızı için yazıldığında Eş.5.59 elde edilir.

$$r_f = -k_2 \bar{C}_{\text{CO}_2}^m C_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}^n \quad (5.59)$$

Reaksiyonda kalsiyum asetat konsantrasyonunun etkisini incelemek için sabit sıcaklık ve karbon dioksit konsantrasyonunda deneyler yapılmıştır. Yapılan deneylerde saf karbon dioksit kullanılmıştır ve sabit sıcaklıkta çalışılmıştır. Farklı kalsiyum asetat konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Sonraki kısımları etkilediği için yapılan deneyler sonucu $n=1$ olduğundan burada da bahsetmek gerekmektedir. Deneysel veriler Kısım 6.3.1'de sonuçlar ise Kısım 7.3.1'te sunulmuştur.

5.3.3. Karbon dioksit konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğine etkisi

Reaksiyon kinetiğine kalsiyum asetat konsantrasyonunun etkisi incelendikten sonra karbon dioksit konsantrasyonunun incelenmesi gerekmektedir. Önceki kısımda elde edilen sonuçlar doğrultusunda reaksiyon hızını Eş. 5.60 ile ifade etmek mümkündür. Bu denklemde k_2 ile ifade edilen reaksiyon hız sabiti ($\text{m}^3/\text{mol-s}$) ile kalsiyum asetat çözeltisi konsantrasyonu çarpımı k_{ov} ($1/\text{s}$) ile gösterilmiştir.

$$r_f = -k_2 \bar{C}_{CO_2}^m C_{Ca(CH_3COO)_2}^1 = k_{ov} \bar{C}_{CO_2}^m \quad (5.60)$$

Karbon dioksit konsantrasyonunun etkisini incelemek için sabit kalsiyum asetat çözelti konsantrasyonu ve sabit sıcaklıkta çalışılmıştır. Deneylerde kalsiyum asetat çözelti konsantrasyonu sabit tutulmuştur ve sabit sıcaklıkta çalışılmıştır. Gaz içindeki karbon dioksit konsantrasyon azot gazı ile değiştirilmiştir.

Burada da Kısım 5.1'de anlatıldığı gibi kalsiyum asetat çözeltisindeki karbon dioksitin Henry sabitleri hesaplanmıştır. Bu Henry sabitleri kullanılarak;

$$C_{CO_2,i} = \frac{C_{CO_2,gaz}}{m} = \frac{C_{gaz} Y_{CO_2}}{m} \quad (5.61)$$

denklemini yardımıyla sıvı içerisindeki karbon dioksit konsantrasyonu belirlenmiştir. Burada C_{gaz} , hazne içerisindeki azot, karbon dioksit ve su buharının (yıkama şişesinden geçirildiğinden dolayı) oluşturduğu gaz karışımının toplam gaz konsantrasyonudur (mol/m^3). Yine bu denklemde m , boyutsuz çözünürlüktür ve Henry sabiti cinsinden aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$m = \frac{RT}{H_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2}} \quad (5.62)$$

Burada R , gaz sabiti ($8,31434 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$), T K cinsinden sıcaklık, H ise karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisi içerisindeki Henry sabitidir ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$).

Sıvı içindeki ortalama karbon dioksit konsantrasyonu, ara yüzeydeki $C_{CO_2,i}$ ile orantılı olduğundan (Eş. 5.55) reaksiyon hızı (r_f) her deney için $C_{CO_2,i}$ 'ye karşı çizildiğinde reaksiyon hız ifadesinde karbon dioksit konsantrasyonunun merteye değeri olan m değerine ulaşılabilir.

Karbon dioksit konsantrasyonunun reaksiyon hızına etkisi deneysel çalışması ve sonuçları sırasıyla Kısım 6.3.2 ve Kısım 7.3.2'de verilmiştir.

5.3.4. Sıcaklığın reaksiyon kinetiğine etkisi

Reaksiyon hız ifadesinde kalsiyum asetat ve karbon dioksit konsantrasyonlarının mertebeleri bulunduktan sonra sıcaklık etkisi de incelenmiştir. Bunun için sabit kalsiyum asetat konsantrasyonunda ve saf karbon dioksit gazıyla farklı sıcaklıklarda çalışılarak reaksiyonda sıcaklığın etkisine bakılmıştır.

Farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabiti değerlerini elde etmek için için reaksiyon hız ifadesi, k_2 için düzenlendiğinde aşağıdaki denklem elde edilir.

$$k_2 = \frac{-r_f}{\bar{C}_{CO_2}^m C_{Ca(CH_3COO)_2}^1} \quad (5.63)$$

Reaksiyon hızı ve çözelti konsantrasyonu hesaplandıktan sonra okunan her basınç düşüşü için gaz konsantrasyonu hesaplanır. Sıvıdaki gaz konsantrasyonunu hesaplamak için ise aşağıdaki denklem kullanılabilir.

$$C_{CO_2,i,t} = \frac{\bar{P}_{CO_2,t}}{H_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2}} = \frac{(P_{atm} - \Delta P_t) y_{CO_2}}{H_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2}} \quad (5.64)$$

Burada $C_{CO_2,i}$ mol/m³ cinsinden CO₂ gazının sıvı tarafındaki ara yüzey konsantrasyonu, $\bar{P}_{CO_2,t}$ ise Pa cinsinden anlık olarak ölçülen reaktör içindeki karbon dioksitin kısmi basınç değeridir. Atmosfer basıncından, okunan basınç düşüşü çıkartıldığında, o anlık basıncı hesaplamak mümkündür. Sistemde yıkama şişesinden geçirilen gazın doygunluk nem hesabı yapılmış olup, gaz içerisindeki su buharı miktarı da hesaplamalara dahil edilmiştir. Yıkama şişesinden geçirilmiş, suya doymun karbon dioksit gazının içindeki karbon dioksitin (y_{CO_2}) kısmi basıncı hesaplanmıştır. Okunan her basınç düşüşü verisi için karbon dioksit konsantrasyonu hesaplanır. Eş. 5.35 ile de reaksiyon hız sabitini hesaplamak mümkündür.

$$k_{2,t} = \frac{-r_f}{\bar{C}_{CO_2,t}^m C_{Ca(CH_3COO)_2}^1} \quad (5.65)$$

Ardından bu anlık olarak ölçülen basınç değerinden hesaplanan $k_{2,t}$ değerlerinin ortalaması alındığında, o sıcaklıktaki k_2 değeri bulunmuş olur.

Her sıcaklık için elde edilen reaksiyon hız sabitlerini kullanarak Arrhenius denklemi aşağıdaki gibi düzenlenip $\ln k_2$, $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisini ve grafiği kestiği noktadan da Arrhenius sabitini hesaplamak mümkündür.

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (5.66)$$

Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde, yüksek sıcaklıklara çıkıldığından dolayı tüm hücre çalışılan çözelti sıcaklığına getirilmiştir. Bu, bir varyak ile akımı dolayısıyla sıcaklığı ayarlanan ısı bantlarının tüm hücreye sarılması ile sağlanmıştır. Tüm hücre çalışılan sıcaklığa getirildiğinde, sıcaklık farkından dolayı çözeltinin buharlaşması ve sıcaklığın ani düşüşü engellenmiştir, ve basınç düşüşü verileri doğru bir şekilde okunabilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, buharlaşmanın önlenmesi için gaz sıcaklığının sıvı sıcaklığından 0,5 – 1 K yüksek olması yeterli olmuştur (Kucka ve diğerleri, 2003).

Tüm bunlar dikkate alınarak sıcaklığın reaksiyon hızına etkisinin bulunması yapılan deneylerin deneysel incelemesi Kısım 6.3.3'te, sonuçları ise Kısım 7.3.3'te sunulmuştur.

5.4. Karıştırılmalı Hücre Reaktör Düzenğinde Kütle Transferi Çalışmalarının Teorik İrdelenmesi

Karıştırılmalı hücre reaktörde reaksiyon çalışmalarının yanı sıra kütle transferi çalışmalarının da sıklıkla uygulandığı bir ekipman olduğundan dolayı bu doktora çalışmasında kütle transfer çalışmaları yapılmıştır. Kolay hesaplanabilir bir gaz-sıvı ara yüzeyine sahip olduğundan dolayı da direkt olarak kütle transfer katsayısının bulunması için ideal bir ekipmandır (Espen, 2011).

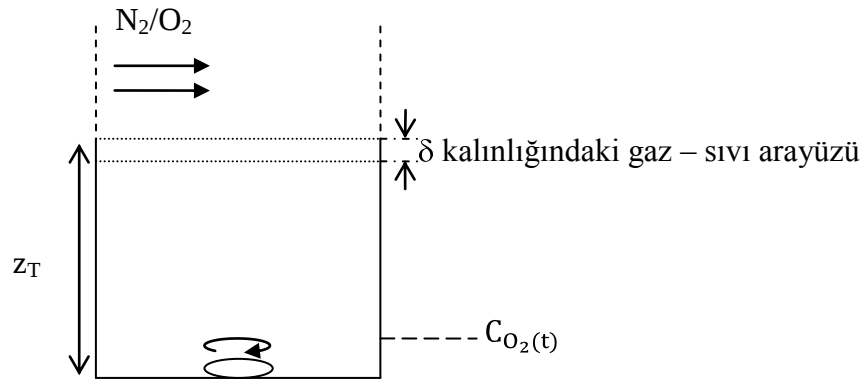
5.4.1. Karıştırılmalı hücre reaktörde fiziksel kütle transfer katsayısının elde edilmesi

Bir gazın bir sıvı içerisinde reaksiyona girmeden çözünme miktarının deneysel ölçülmesiyle fiziksel kütle transfer katsayısını bulabilmek mümkündür. Bu işlemde itici güç gazın gaz-sıvı arayüzündeki kısmi basıncına bağlı konsantrasyonu ve çözünebilen miktarın farkıdır. Desorpsiyon işlemi için hacim bazlı kütle transfer hızı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$N_A a = k_L^0 a (C_A - C_{A,i}) \quad (5.67)$$

Genellikle absorpsiyon veya desorpsiyon sistemlerinde fiziksel kütle transfer katsayısının (k_L^0) ve arayüzey alanının (a) ayrı ayrı belirlenmesi kolay değildir. Çünkü, örneğin bir dolgulu kolondaki ıslanmış dolguların toplam yüzey alanı ya da kabarcıklı kolondaki kabarcıkların toplam yüzey alanını belirlemek güçtür. Dolayısıyla bu miktar genellikle hacimsel bazlı kütle transfer katsayısı $k_L^0 a$ olarak ölçülür (Danckwerts, 1970).

Bu çalışmada kütle transfer çalışmaları öncelikle karıştırılmalı hücrede yapılmıştır. Burada kütle transfer alanı, sıvı yüzeyi bozulmadığından kullanılan hücrenin kesit alanına eşittir; dolayısıyla bu çalışmada fiziksel kütle transfer katsayısı tek başına belirlenebilmiştir.



Şekil 5.5. Karıştırılmalı hücrede fiziksel kütle transfer katsayısı modellenmesi

Fiziksel kütle transfer katsayısının bulunması için oksijen absorpsiyon ve desorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Sıvı tarafındaki oksijen miktarını ölçmenin pratikliğinden dolayı bu yöntem tercih edilmiştir. Desorpsiyon işlemi için sıvıdan gaza aktarılan oksijen miktarı akı cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$n_{O_2} = V_{sıvı} \frac{dC_{O_2}}{dt} = Az_T \frac{dC_{O_2}}{dt} \quad (5.68)$$

Denklemde A, gaz ve sıvı arasındaki ara yüzey alanı (m²) , z_T (m) ise sıvı yüksekliğidir.

Film teorisine göre ise akı desorpsiyon için Eş. 5.69 ile verilmiştir.

$$\frac{n_{O_2}}{A} = N_{O_2} = k_{L,O_2}^0 (C_{O_2(t)} - C_{O_2,i \text{ sıvı}}) \quad (5.69)$$

Burada, desorpsiyon için geçirilen gaz saf azot olduğundan dolayı, y_{O₂,i} değeri sıfırdır.

Dolayısıyla, denge ilişkisinden;

$$y_{O_2,i} = mx_{O_2,i} = 0 \quad (5.70)$$

$$C_{O_2,i} = 0 \quad (5.71)$$

Sıvı tarafında gaz ile dengede olan oksijen miktarı da sıfır olacaktır. Dolayısıyla Eş. 5.69, aşağıda verilen denkleme indirgenmiş olur.

$$N_{O_2} = k_{L,O_2}^0 (C_{O_2(t)}) \quad (5.72)$$

Eş. 5.68, Eş. 5.69 ve Eş. 5.72 kullanılarak, fiziksel kütle transfer katsayısı için Eş. 5.73 elde edilir.

$$k_{L,O_2}^0 = z_T \frac{\frac{dC_{O_2}}{dt}}{C_{O_2(t)}} \quad (5.73)$$

Zamanla oksijen miktarında gelen düşüş ölçülüp grafiğe geçirildiğinde, elde edilen grafiğin eğiminden elde edilen değer $\frac{dC_{O_2}}{dt}$ olarak ifade edilmiştir. C_{O₂(t)} ise anlık ölçülen oksijen konsantrasyonudur (Şekil 5.5).

Oksijen absorpsiyon yöntemi için de benzer hesaplamalar yapılmıştır. Absorpsiyonda itici güç sıvının üzerinden akan oksijenle sıvı içerisindeki oksijen arasındaki farktır. Bunun için Eş. 5.69 yeniden düzenlenirse aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\frac{N_{O_2}}{A} = k_{L,O_2}^0 (C_{O_2,i_{sıvı}} - C_{O_2(t)}) \quad (5.74)$$

Burada ara yüzeydeki oksijen miktarı, o sıcaklıkta ve basınçta oksijenin su içerisindeki çözünürlüğüne eşit olacaktır. Buna göre desorpsiyon için yazılan Eş. 5.73, absorpsiyon için aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$k_{L,O_2}^0 = z_T \frac{\frac{dC_{O_2}}{dt}}{(C_{O_2,i_{sıvı}} - C_{O_2(t)})} \quad (5.75)$$

Oksijenle yapılan deneylerin karbon dioksit uyarlanması için bir düzeltme faktörü kullanılmaktadır. Bu düzeltme faktörü aşağıda verilmiştir (Cents ve diğerleri, 2005).

$$k_L^0 = k_{L,O_2}^0 \frac{D_{CO_2}^{H_2O}^{0,5}}{D_{O_2}^{H_2O}} \quad (5.76)$$

Oksijen konsantrasyonu çözünmüş oksijenmetre ile ölçülmüştür. Bu cihazın kalibrasyonu EK 2’de verilmiştir. Karıştırmalı hücrede fiziksel kütle transferi için yapılan çalışmanın deneysel yöntemi ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Kısım 6.4.1 ve Kısım 7.4.1’de sunulmuştur.

5.4.2. Karıştırmalı hücre reaktörde Hatta sayısı ve artış faktörünün belirlenmesi

Kimyasal reaksiyonlu sistemlerde, reaksiyonun etkisini gösterebilmek için genellikle artış faktörü, E, olarak bilinen tanım kullanılmaktadır. Bu tanım, sıvıya geçen ve reaksiyona giren gaz miktarının, gazın reaksiyon olmadan sıvıya absorplanan miktarına oranıdır (Danckwerts, 1970: 34).

Artış faktörü, iki parametrenin fonksiyonudur. Bu fonksiyonlar Hatta sayısı ve sonsuz hızdaki bir reaksiyonun artış faktörü olarak tanımlanabilen maksimum artış faktörüdür.

E_∞ , maksimum artış faktörü, seçilen kütle transfer modeline bağlıdır ve film teorisi için aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Danckwerts, 1970; Higbie, 1935);

$$E_{\infty} = 1 + \frac{D_{Ca(CH_3COO)_2} C_{Ca(CH_3COO)_2}}{\gamma_{CO_2} D_{CO_2} C_{CO_2,i}} \frac{\overline{D_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2}}}{D_{Ca(CH_3COO)_2}} \quad (5.77)$$

veya bu denklem aşağıdaki gibi de yazılabilir.

$$E_{\infty} = \frac{\overline{D_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2}}}{D_{Ca(CH_3COO)_2}} + \frac{\overline{D_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2}}}{D_{CO_2}} \frac{C_{Ca(CH_3COO)_2}}{\gamma_{CO_2}} \frac{mRT}{P_{CO_2}} \quad (5.78)$$

Burada γ_{CO_2} stoikiometrik katsayıdır.

Hatta sayısı ise, sıvı film içerisinde harcanan maksimum bileşen miktarının, kimyasal reaksiyon olmadan ve yığın konsantrasyonun sıfır olduğu durumda yine sıvı filme transfer olan bileşen miktarına oranıdır. Hatta sayısı aşağıda verilen denklemle hesaplanır. Çıkarımı ise EK 4'te verilmiştir.

$$Ha = \frac{\overline{k_r D_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2}}}{k_L^0} \quad (5.79)$$

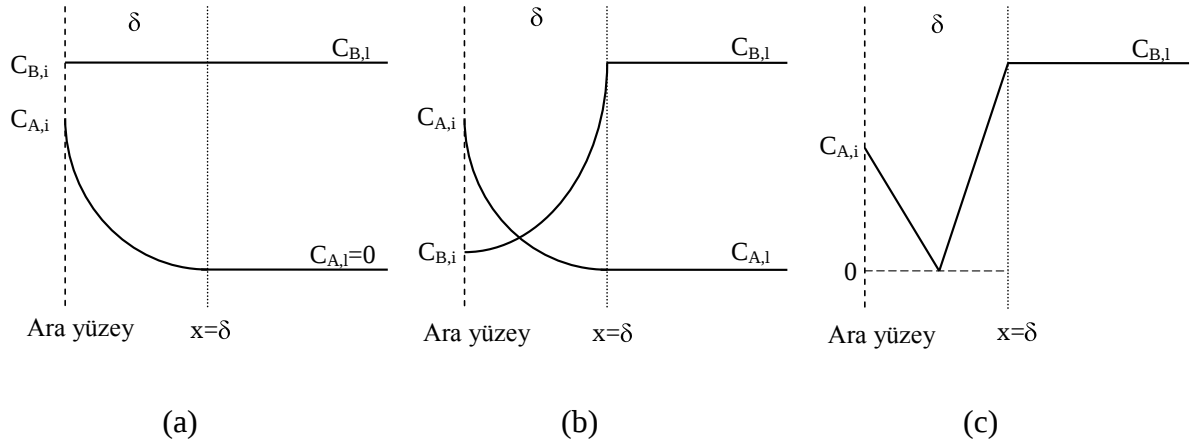
Burada toplu reaksiyonun hız sabiti k_r (1/s) ve $\overline{D_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2}}$ (m^2/s) ise CO_2 'in çözelti içerisindeki difüzyon katsayısıdır.

Hatta sayısı aslında reaksiyonun tamamen yığın sıvı içerisinde ya da tamamen sıvı film içerisinde oluştuğunun bir göstergesidir.

Genellikle artan Hatta sayılarında kimyasal reaksiyon sıvı-gaz ara yüzeyine yaklaşır ve artış faktörü, maksimum artış faktörü ile sınırlanır. Hatta sayısının mutlak değeri ile Hatta sayısı ve maksimum artış faktörünün oranına bağlı olarak, üç farklı absorpsiyon rejimi oluşmaktadır. Bu rejimler ve sınırlandırılmaları aşağıda verilmiştir.

- | | |
|------------------------------------|-------------------------|
| 1. Bölge : $2 < Ha \ll E_{\infty}$ | Hızlı Reaksiyon Bölgesi |
| 2. Bölge : $2 < Ha < E_{\infty}$ | Ara Bölge |
| 3. Bölge : $Ha \gg E_{\infty}$ | Ani Reaksiyon Bölgesi |

Bu üç farklı bölgede (rejimde) gerçekleşen psödo birinci dereceden reaksiyonda, reaksiyona giren gaz ve sıvının konsantrasyon değişimleri ise Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6. $A(\text{gaz})+B(\text{sıvı})\rightarrow\text{ürünler}$ şeklinde psödo birinci dereceden reaksiyonunun olduğu sıvı film içerisinde üç farklı durum için gaz ve sıvının konsantrasyon profilleri (a) hızlı rejim, (b) ara rejim, (c) ani rejim

İlk bölge olan hızlı reaksiyon bölgesinde reaksiyon gerçekleşiyorsa, artış faktörü (E) aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$E_{1,\text{bölge}} = \frac{Ha}{\tanh Ha} \cong Ha \quad (5.80)$$

Üçüncü bölgede, yani ani reaksiyon bölgesinde reaksiyon çok hızlı olduğundan dolayı artış faktörü, maksimum artış faktörüne eşit olur.

$$E_{3,\text{bölge}} = E_{\infty} = \frac{\overline{D_{\text{CO}_2}^{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}}}{D_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}} + \frac{\overline{D_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}^{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}}}{D_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}} \frac{C_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}}{\gamma_{\text{CO}_2}} \frac{mRT}{P_{\text{CO}_2}} \quad (5.81)$$

Ani reaksiyon ve hızlı psödo birinci dereceden reaksiyon rejimlerini sınırlandıran durumların arasında olan geçiş rejimi, yani ara bölgeye ait artış faktörü de aşağıdaki şekilde verilebilir (DeCoursey, 1974).

$$E_{2,\text{bölge}} = -\frac{Ha^2}{2(E_{\infty}-1)} + \frac{\overline{Ha^4}}{4(E_{\infty}-1)^2} + \frac{E_{\infty} Ha^2}{(E_{\infty}-1)} + 1 \quad (5.82)$$

Ayrıca, bu bölgede artış faktörü hesabı için Wellek denklemi de kullanılabilir (Kierzkowska-Pawlak, 2012).

$$E = 1 + \frac{1}{(E_{\infty}-1)^{-1,35} + \frac{Ha}{\tanh Ha} - 1}^{-1,35} \quad (5.83)$$

Karbon dioksit ve kalsiyum asetat arasında gerçekleşen reaksiyon, diğer absorpsiyon reaksiyonlarında olduğu gibi psödo birinci dereceden reaksiyon olarak bulunmuştur (Kısım 7.3'te sonuçları verilmiştir). Dolayısıyla, kütle transferi çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre Hatta sayısı ve maksimum artış faktörü hesaplanıp reaksiyonun hangi bölgede olduğu bulunabilir. Elde edilen sonuçlar Kısım 7.4.2'de verilmiştir.

5.5. Islak Dış Duvarlı Kolonda Kütle Transferi Çalışmalarının Teorik İrdelenmesi

Islak duvarlı kolon, kütle transferi ve karbon dioksit absorpsiyonu çalışmalarında laboratuvar araştırmalarında ve yüksek ısı ve kütle transfer hızları sağladıklarından dolayı endüstriye yönelik araştırmalarda da oldukça sık kullanılan klasik bir ekipmandır (Ghosh ve Yee, 2013; Akanksha, Pont, Srivasta, 2008). Bu çalışmada da ıslak dış duvarlı kolon ile kütle transferi çalışmaları yapılmıştır. Islak duvarlı kolon kullanılmasının sebebi tasarımının kolay olması ve düşey sıvı filminin yüzey alanının sabit ve hesaplanabilir olmasıdır. Bu sistemi kullanarak reaksiyonsuz (fiziksel) kütle transfer katsayısını ve kimyasal absorpsiyonlu kütle transfer katsayısını bulabilmek mümkündür. Yapılan çalışmada da fiziksel (k_L^0) ve sıvı fazı kimyasal kütle transfer katsayıları (k_L) belirlenmiştir. Karıştırmalı hücre reaktörlerde de olduğu gibi, kütle transfer alanı bilindiğinden bu kısımda da direkt olarak kütle transferlerinin hesaplanabilmesi mümkün olmuştur.

Islak duvarlı kolonların tasarımlarında dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır. Bunlardan ilki giriş etkisidir. Sıvının kolona girdiği anüler boşluk, düşey filmin kalınlığından daha ince olursa, boşluktaki ortalama hız, film hızından daha yüksek olacaktır. Böyle bir durumda kolonun en üstü yeni oluşan yüzeydeki hız sıfır olacaktır ve kolonun en alt kısımlarında terminal hıza ancak ulaşılır. Dolayısıyla boşluk çıkışındaki hız ile filmin ortalama hızı ile ilgili yeni düzenlemeler yapılması gerekmektedir. Ayrıca bu durumda yüzeydeki tüm noktalarda terminal hız kabulü yapmak yanlışlık getirecektir.

İkinci nokta ise yüzeyde oluşan dalgalardır. Genellikle dalgalar, kolonun en alt kısımlarında, sıvı kolonu terk etmeden önce görülmektedir. Oluşan dalgalarla yüzey alanı arttığından dolayı absorpsiyona katkısı olsa da, düzgün yüzey kabulüyle yapılan ölçüm ve hesaplamalara hata getirecektir. Bu zorluk, kolonun kısa yapılmasıyla (uç etkileri artırıyor olsa da) kolayca aşılabılır (Emmert ve Pigford, 1954; Danckwerts, 1970: 77).

Düşey sıvı filmler için yapılan deneysel çalışmalara göre üç akış rejimi vardır. Bu rejimler Reynolds (Re) sayısına göre kategorize edilir. Düşen filmler için Re sayısı aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$Re = \frac{4\delta V_z \rho}{\mu} \quad (5.84)$$

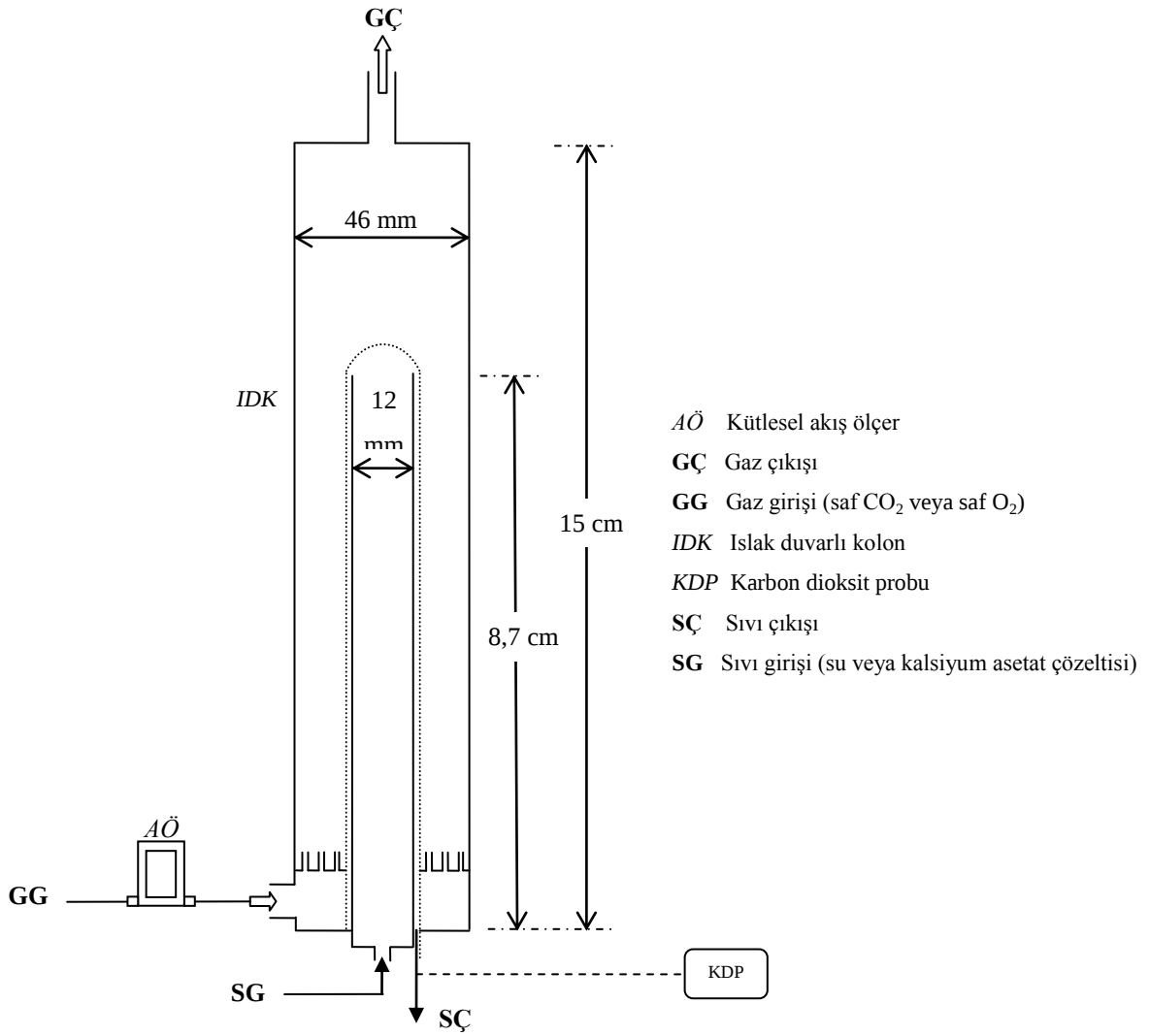
Bu denklemde δ film kalınlığı (m), ρ sıvının yoğunluğu (kg/m^3), V_z sıvının ortalama çizgisel hızı (m/s), μ ise sıvının viskozitesidir (kg/m-s).

Tanımlanan üç rejimin sınırları ise aşağıda verilmiştir.

Yüzeyde dalgasız laminer akış	: $Re < 20$
Yüzeyde dalgalı laminer akış	: $20 < Re < 1500$
Türbülant akış	: $Re > 1500$

Yüzeyde dalga aslında her Re sayısı değerinde gözlemlenir. Re sayısının 20'den düşük olduğu durumlarda, oluşan dalgalar çok uzun ve sıvı yüzeyinden aşağıya doğru akarken çok yavaştır. Bu Re sayısından yüksek olduğu durumlarda dalga oluşumu hızlanır; fakat akış laminer kalır. Re sayısının 1500'ün üzerindeki değerlerde akış çok düzensiz ve kaotik bir durum alıp akış türbülanta dönüşür (Bird, Stewart, Lightfoot, 2007: 46). Dolayısıyla yapılan çalışmalarda sıvı hızı bu Re sayısı değerini aşmayacak şekilde ayarlanmıştır.

Deneylerde kullanılan dış ıslak duvarlı kolonun kesit görünümünün şematik gösterimi ve boyutları Şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.7. Deneylerde kullanılan ıslak dış duvarlı kolon sisteminin şematik gösterimi ve boyutları

Islak duvarlı kolon imal ettirilirken yüksekliğinin çok fazla olmamasına dikkat edilmiştir. Kolon yüksekliğinin fazla olması, sıvının alacağı yolun uzun olmasına, akış rejiminin bozulmasına, akışın daha dalgalı, daha çalkantılı olmasına neden olmaktadır ve bu durum da kütle transferini etkilemektedir (Danckwerts, 1970: 77). Dolayısıyla yüksekliği fazla olmayan bir kolon camdan imal ettirilerek, sıvının duvar boyunca aşağıya doğru akışında giderek daha fazla dalgalanmaların meydana gelmesi ve akış rejiminin bozulması engellenmiştir .

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde çalışmalarda çeşitli boyutlardaki ıslak duvarlı kolonların kullanıldığı görülmüştür. Bazı araştırmacılar yüksekliği 1,9 - 11,5 cm arasında değişen kısa ıslak duvarlı kolon kullanırken (Darde ve diğerleri, 2011; Thee, Smith, da

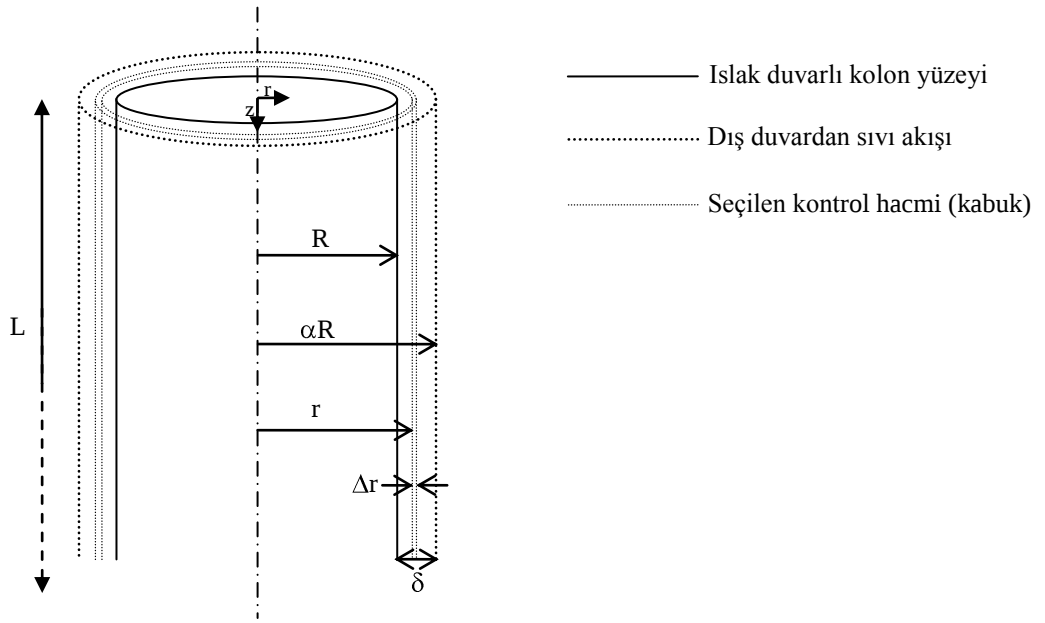
Silva, Kentish, Stevens, 2012; Vivian ve Peaceman, 1956; Cullinane ve Rochelle, 2006), bazı araştırmacılar yüksekliği 90 cm - 5 m arasında değişen (Lamourelle ve Sandall, 1972; Henstock ve Hanratty, 1979; Yih ve Chen, 1982; Akanksha ve diğerleri, 2008; Nielsen, Kiil, Thomsen, Dam-Johansen, 1998) ıslak duvarlı kolonlarda çalışmalarını yürütmüşlerdir.

Çok düşük Re sayılarında bile dalgalanmalar meydana geldiğinden dolayı ve sanayiye yönelik olarak literatürde ya çok yüksek Re sayılarında korelasyonlar elde edilmiştir ya da pilot skaladaki koşullar için ortalama Re sayılarında çalışılmıştır (Akanksha ve diğerleri, 2008). Dolayısıyla ara Re sayıları için çalışmaların yapılması gerekmektedir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, uzun ıslak duvarlı kolonlarda yapılan araştırmalarda Re sayısı ya çok düşük, dalgasız laminar rejime düşecek aralıkta, endüstride uygulanamayacak aralıklarda çalışılmıştır ya da çok yüksek Re değerlerinde, çok yüksek hızlarda yani türbülant rejimde, kütle transferinin oluşan dalgalardan çok etkilenebileceği değerlerde (Danckwerts, 1970: 77) çalışılmıştır. Dolayısıyla, bu çalışmada amaç kütle transferine etkisi olmayan uygun Re aralığında çalışmak olduğu için seçilen akış hızları ve kolon yüksekliği uygundur.

5.5.1. Islak dış duvarlı kolonun modellenmesi ve fiziksel kütle transfer katsayısının bulunması

Islak dış duvarlı kolonda fiziksel kütle transfer katsayısı üç yolla bulunabilir. Bunlardan birincisi kolonun modellenmesinden elde edilen teorik hesaplama ile, ikincisi saf su ve karbon dioksit ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar ile ve üçüncüsü ise oksijene doyurulmuş saf sudan azot akışı ile desorbe olan oksijen miktarının bulunması ile elde edilen sonuçlarla hesaplanmasıdır.

Öncelikle L uzunluğundaki ıslak dış duvarlı kolon modellenmiştir (Şekil 5.8).



Şekil 5.8. L uzunluğundaki ve R yarıçapındaki ıslak dış duvarlı kolonun modellenmesi

Seçilen kontrol hacmi (kabuk) için öncelikle hidrodinamik profil oluşturulmalıdır. Kabuk için momentum denklemi yazılacak olursa;

$$(2\pi L \tau_{rz})|_r - (2\pi L \tau_{rz})|_{r+\Delta r} + 2\pi r \Delta r L \rho \frac{g}{g_c} = 0 \quad (5.85)$$

Bu denklem düzenlendiğinde;

$$\tau_{rz} = \rho \frac{g}{g_c} \frac{r}{2} + \frac{c_1}{r} \quad (5.86)$$

Sınır koşulu 1 : $r = \alpha R, \tau_{rz} = 0$

Bu sınır koşulu kullanılarak c_1 sabiti bulunur.

$$c_1 = \frac{-\rho g}{2g_c} (\alpha R)^2 \quad (5.87)$$

Bu sabit denklemde yerine yerleştirildiğinde ve akı tanımı da denklemde açıkça yazıldığında aşağıdaki denkleme ulaşılır.

$$V_z = \frac{-\rho g}{2\mu g_c} R \frac{r^2}{2R} - \alpha^2 R \ln r + c_2 \quad (5.88)$$

Sınır koşulu 2 : $r = R, V_z = 0$

İkinci sınır koşulu denkleme uygulandığında c_2 sabiti için aşağıdaki denklem elde edilir.

$$c_2 = \frac{\rho g}{2g_c} R \frac{R^2}{2R} - \alpha^2 R \ln R \quad (5.89)$$

Elde edilen denklem yerine konulup hız profil denklemi düzenlenirse, aşağıdaki denklem elde edilir.

$$V_z = \frac{\rho g}{2\mu g_c} (\alpha R)^2 \ln \frac{r}{R} - \frac{R^2}{2} \frac{r}{R}^2 - 1 \quad (5.90)$$

Hacimsel akış hızı ise aşağıdaki integrasyon ile bulunur.

$$Q = \int_0^{2\pi} \int_R^{\alpha R} V_z dr d\theta = 2\pi \int_R^{\alpha R} V_z dr \quad (5.91)$$

Sıvı film kalınlığı;

$$\delta = \alpha R - R = R(1 - \alpha) = R\varepsilon \quad (5.92)$$

olarak tanımlanırsa;

$$\alpha - 1 = \varepsilon \quad (5.93)$$

çok küçük olduğundan;

$$\delta = \varepsilon R \quad (5.94)$$

olarak yazılır. Bu integrasyonun sonucunda Taylor açılımı da kullanılarak ve Eş. 5.94 de göz önünde bulundurularak hacimsel akış hızı için aşağıdaki denklem elde edilir.

$$Q = \frac{2\pi R^4}{3} \frac{\rho}{\mu} \frac{g}{g_c} (\varepsilon)^3 = \frac{2\pi R}{3} \frac{\rho}{\mu} \frac{g}{g_c} \delta^3 \quad (5.95)$$

Sıvı filmi kalınlığını ise Eş. 5.94 ve Eş. 5.95'i kullanarak aşağıdaki denklemden hesaplamak mümkündür.

$$\delta = \frac{3}{2} \frac{Q \mu g_c}{\pi R \rho g}^{1/3} \quad (5.96)$$

Film içindeki ortalama hız ise Eş. 5.97'yi kullanılarak hesaplanır.

$$V_z = \frac{Q}{S_c} = \frac{2\pi R}{3} \frac{\rho}{\mu} \frac{g}{g_c} \delta^3 \frac{1}{2\pi R \delta} \quad (5.97)$$

Bu durumda ortalama hız için elde edilen denklem aşağıda verilmiştir.

$$V_z = \frac{1}{3} \frac{\rho}{\mu} \frac{g}{g_c} \delta^2 \quad (5.98)$$

Sıvı filmi içerisindeki maksimum hız, yarıçapın αR olduğu yerde olacaktır. Dolayısıyla, yine Taylor açılımı kullanılarak maksimum hız için elde edilen denklem Eş. 5.99 ile verilmiştir. Bu sonuç literatürde ulaşılan sonuçlarla uyum içerisinde (Darde ve diğerleri, 2011).

$$V_{z,max} = \frac{\rho}{2\mu} \frac{g}{g_c} \delta^2 \quad (5.99)$$

Sıvı fazı ortalama fiziksel kütle transfer katsayısını hesaplamak için aşağıdaki denklem kullanılır (Uysal, 2003: 87).

$$\bar{k}_L^0 = \frac{V_z}{L} \delta \ln \frac{C_{A,i} - C_{A,0}}{C_{A,i} - \bar{C}_{A,L}} \quad (5.100)$$

Eş. 5.98 kullanılarak, fiziksel kütle transfer katsayısı için elde edilen denklem hacimsel akış hızı cinsinden aşağıda verilmiştir.

$$\bar{k}_L^0 = \frac{Q}{2\pi RL} \ln \frac{C_{A,i} - C_{A,0}}{C_{A,i} - \bar{C}_{A,L}} \quad (5.101)$$

Aynı şekilde, fiziksel kütle transfer katsayısı maksimum hız cinsinden de yazılabilir.

$$\bar{k}_L^0 = \frac{2}{3} V_{z,max} \frac{\delta}{L} \ln \frac{C_{A,i} - C_{A,0}}{C_{A,i} - \bar{C}_{A,L}} \quad (5.102)$$

Eş. 5.100'ün çözümü yapıldığında, Eş. 5.103 elde edilir (Uysal, 2003: 85-88).

$$\bar{k}_L^0 = 3,41 \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (5.103)$$

Bu denklem yeniden düzenlenirse;

$$\frac{\bar{k}_L^0 \delta}{D_{AB}} = 3,41 \quad (5.104)$$

elde edilir. Bu denklemde eşitliğin sol tarafı boyutsuzdur ve bu boyutsuz sayı Sherwood sayısı olarak anılır. Dolayısıyla;

$$\bar{Sh} = 3,41 \quad (5.105)$$

$Re < 20$ olan dalgalanma olmayan laminar film için Eş. 5.105 kullanılarak ortalama fiziksel kütle transfer katsayısını ıslak dış duvarlı kolon için teorik olarak hesaplamak mümkündür. Deneysel verileri kullanarak fiziksel kütle transfer katsayısını hesabı ise Eş. 5.101 ile mümkündür. Bu denklem karbon dioksit için yeniden düzenlenecek olursa, aşağıdaki gibi ifade edilir.

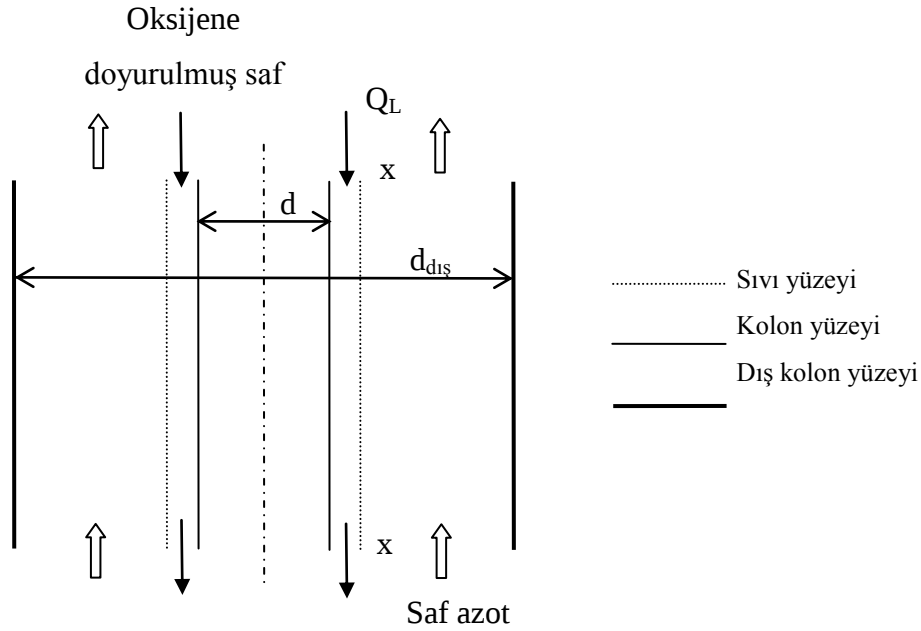
$$\bar{k}_L^0 = \frac{Q}{2\pi RL} \ln \frac{C_{CO_2,i} - C_{CO_2,0}}{C_{CO_2,i} - \bar{C}_{CO_2,L}} \quad (5.106)$$

Burada $C_{CO_2,0}$, sıvı girişindeki karbon dioksit konsantrasyonudur ve sıvı içerisinde karbon dioksit olmadığından sıfıra eşittir. $\bar{C}_{CO_2,L}$ ise, sıvı çıkışındaki ortalama karbon dioksit konsantrasyonudur ve ölçümler karbon dioksit probu ile yapılmıştır. Deneylerde gaz olarak

kolona saf karbon dioksit beslenmiştir. Böylece kütle transferine olan gaz fazı direnci yok edilmiştir (Pasiuk-Bronikowska ve Rudzinski, 1991; Espen, 2011). Sıvı olarak ise saf su kullanılmıştır ve her sıvıya ve gaza göre sürekli olarak çalışılmıştır. Kolona sürekli olarak taze saf su beslenmiştir, sıvı fazında bir birikim söz konusu değildir.

Ölçümlerde kullanılan karbon dioksit probunun kalibrasyonu sodyum bikarbonat ile yapılmıştır. Kalibrasyon EK 5'te sunulmuştur.

Islak dış kolonlu duvarda fiziksel kütle transfer katsayısını bulmak için oksijen desorpsiyon yöntemi de uygulanabilir. Bu yöntem için gerekli çıkarımlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.9. Oksijen desorpsiyonu çalışması için ıslak dış duvarlı kolonun şematik kesit görüntüsü

Islak dış duvarlı kolonuna beslenen oksijene doyurulmuş saf su, akışı sırasında saf azotla karşılaştığında su içerisinde sıyrılmaktadır (Şekil 5.9). Sudan gaza geçen oksijen miktarı aşağıdaki denklemle hesaplanabilir. Oksijen için madde denkleği yapılacak olursa;

$$w = Q_L C_T (x_1 - x_2) \quad (5.107)$$

burada w , gaza aktarılan oksijen miktarı (kmol/s), Q_L sıvı akış hızı (m^3/s), C_T toplam konsantrasyon ($kmol/m^3$) ve x_1 ve x_2 sırasıyla kolona giren ve çıkan sıvı içerisindeki oksijen mol kesridir.

Ortalama akı ise aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\bar{N}_A = \frac{w}{A} \quad (5.108)$$

Burada $\bar{N}_A$, ortalama akı ($kmol/m^2-s$), A ise toplam kütle transfer alanıdır. Bu alanın hesabında, içteki kolonun yanal alanı yanı sıra, gaz ile temas sağlayan dış kolon ve iç kolon arasında kalan ince sıvı filmi ile kaplı anüler boşluğun taban kesit alanı ve iç kolondan gelen sıvının taşma kesit alanı da dikkate alınmıştır.

$$A \cong \pi dL + \frac{\pi d^2}{4} + \frac{\pi d_{dis}^2}{4} - \frac{\pi d^2}{4} = \pi dL + \frac{\pi d_{dis}^2}{4} \quad (5.109)$$

Aynı zamanda iki direnç teorisinden akı Eş. 110 ile ifade edilebilir. Burada k_L^0 , fiziksel kütle transfer katsayısıdır (m/s).

$$\bar{N}_A = k_L^0 (C_A - C_{A,i})_{LM} = k_L^0 C_T (x_A - x_{A,i})_{LM} \quad (5.110)$$

Logaritmik mol kesri farkı ifadesi aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$(x_A - x_{A,i})_{LM} = \frac{x_1 - x_i - x_2 - x_i}{\ln \frac{x_1 - x_i}{x_2 - x_i}} \quad (5.111)$$

Buna göre Eş. 5.110, fiziksel kütle transfer katsayısı için tekrar düzenlenecek olursa;

$$k_L^0 = \frac{\bar{N}_A}{C_T(x_1 - x_2)} \ln \frac{x_1 - x_i}{x_2 - x_i} = \frac{\bar{N}_A}{(C_1 - C_2)} \ln \frac{C_1 - C_i}{C_2 - C_i} \quad (5.112)$$

elde edilir.

Fiziksel kütle transfer katsayısı için yapılan teorik hesabın ve her iki yolla da yapılan deneylerin deneysel çalışmaları Kısım 6.5.1’de, sonuçları ise Kısım 7.5.1 sunulmuştur.

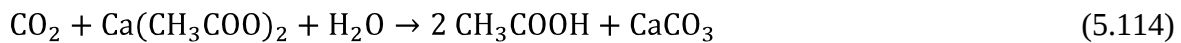
5.5.2. Islak dış duvarlı kolonda kimyasal kütle transfer katsayısının elde edilmesi

Kimyasal kütle transfer katsayısını bulmak için karbon dioksit için madde denkliği kurulursa;

$$\bar{N}_{\text{CO}_2} A = Q_2 (\bar{C}_{\text{CO}_2, L} - C_{\text{CO}_2, 0}) = w \quad (5.113)$$

eşitliği yazılabilir. Burada w , gazdan sıvıya transfer olan karbon dioksit miktarı (kmol/s), $C_{\text{CO}_2, 0}$, sıvı girişindeki karbon dioksit konsantrasyonu ve $\bar{C}_{\text{CO}_2, L}$ ise sıvı çıkışındaki ortalama karbon dioksit konsantrasyonudur (kmol/m³) ve ölçümler karbon dioksit probu ile yapılmıştır. Q ise sıvı hacimsel akış hızı (m³/s), A toplam ara yüzey alanıdır (m²).

Önceki dönemlerde karbon dioksitin kalsiyum asetat tarafından absorpsiyonu sırasında meydana gelen reaksiyonlar incelenmiştir. Sonuç olarak psödo birinci dereceden reaksiyon gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. Meydana gelen toplu reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Bu reaksiyondan açıkça görüldüğü üzere giren 1 mol karbon dioksit 1 mol karbonata dönüşmektedir. Dolayısıyla proba elde edilen değer gazdan sıvıya geçen karbon dioksit miktarını verecektir.

Sıvı girişinde çözelti içerisinde karbon dioksit bulunmadığından $C_{\text{CO}_2, 0}$ sifıra eşit olacaktır. Dolayısıyla Eş. 5.114, aşağıdaki denkleme indirgenir.

$$\bar{N}_{\text{CO}_2} A = Q_L (\bar{C}_{\text{CO}_2, L}) = w \quad (5.115)$$

Ayrıca, karbon dioksit için akı Eş. 5.116 ile ifade edilir.

$$N_{\text{CO}_2} = k_L (C_{\text{CO}_2, i} - C_{\text{CO}_2, L}) \quad (5.116)$$

Bu denklemde $C_{CO_2,i}$, arayüzeydeki karbon dioksit konsantrasyonu ve $C_{CO_2,L}$ ise belirli bir seviyedeki sıvıda bulunan karbon dioksit konsantrasyonudur. Yapılan çalışmalara göre karbon dioksit ve kalsiyum asetat arasında gerçekleşen reaksiyon hızlı ve ani reaksiyonlar arasında kalan ara bölgededir. Dolayısıyla, karbon dioksit sıvı tarafına geçtiği anda tükenmektedir ve sıvıda bir karbon dioksit konsantrasyonu söz konusu değildir. Bu durumda $C_{A,L}$ sıfıra eşit olmaktadır ve Eş. 5.116 aşağıda verilen denkleme indirgenmiş olur.

$$N_{CO_2} = k_L(C_{CO_2,i}) \quad (5.117)$$

Eş. 5.115 ve Eş. 5.117’de verilen akı denklemleri birbirine eşitlenirse, kimyasal kütle transfer katsayısı hesabı için aşağıdaki denklem elde edilir.

$$k_L = \frac{Q_L \bar{C}_{CO_2,L}}{A C_{CO_2,i}} \quad (5.118)$$

Eş. 5.118 ile kimyasal kütle transfer katsayısını hesaplamak mümkündür. Bu denklemde $C_{CO_2,i}$ arayüzey konsantrasyonudur ve Henry katsayısıyla hesaplanabilir. Kalsiyum asetat – karbon dioksit sistemi için Henry katsayısının hesabı çalışmaları önceki dönemlerde yapılmıştır. $\bar{C}_{CO_2,L}$ ise önceden de belirtildiği gibi karbon dioksit probu ile ölçülmüştür.

Islak duvarlı kolonda elde edilen kimyasal kütle transfer katsayısının deneysel yöntemi ve sonuçları sırasıyla Kısım 6.5.2 ve Kısım 7.5.2’de sunulmuştur.

5.5.3. Islak dış duvarlı kolonda Hatta sayısı ve artış faktörünün bulunması

Kütle transferi çalışmalarının yapıldığı ikinci ekipman olan ıslak dış duvarlı kolon için de Hatta sayısı ve artış faktörü hesaplanmıştır.

Hatta sayısı Kısım 5.4.2’de de anlatıldığı gibi, sıvı film içerisinde harcanan bileşenin maksimum miktarının, kimyasal reaksiyon olmadan transfer olan miktarına oranıdır. Bu tanımdan yararlanarak ıslak dış duvarlı kolon için Hatta sayısı (itici güçler kimyasal ve

fiziksel kütle transferleri için aynı olduğundan dolayı) kimyasal kütle transfer katsayısının, fiziksel kütle transfer katsayısına oranına eşit olmaktadır.

$$Ha = \frac{k_L(C_{CO_2,i} - C_{CO_2,L})}{k_L^0(C_{CO_2,i} - C_{CO_2,L})} = \frac{k_L}{k_L^0} \quad (5.119)$$

Bu eşitlik kullanılarak elde edilen Ha sayıları ve yine Kısım 5.4.2’de denklemini verilen maksimum artış faktörü ile reaksiyonun ıslak duvarlı kolonda çalışılan şartlar için hangi bölgede olduğunu bulmak ve artış faktörünü hesaplamak mümkündür. Islak duvarlı kolon için hesaplanan artış faktörü sonuçları Kısım 7.5.3’te sunulmuştur.

6. DENEYSEL YÖNTEM

6.1. Kalsiyum Asetat ve Karbon Dioksit Sisteminin Termofiziksel Özelliklerin Elde Edilmesi ve Henry Sabitlerinin Bulunması ile İlgili Yapılan Deneysel Çalışmalar

Kısım 5.1’de belirtildiği gibi, literatürde kalsiyum asetat hakkında ya da kalsiyum asetat-karbon dioksit sistemi hakkında neredeyse hiç bilgi bulunmamaktadır. Dolayısıyla, öncelikle bu bilgileri elde etmek için çalışmalar yapılmıştır.

Bu kısımda öncelikle özellikleri elde etmek için oldukça hassas bir şekilde hazırlanmış kalsiyum asetat-su ikili karışımları hazırlanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan bu çözeltiler kullanılarak atmosferik basınçtaki ve yüksek basınçlardaki termofiziksel özellikler belirlenmiştir. Ayrıca yüksek basınçlardaki karbon dioksit tutma kapasiteleri de belirlenmiştir.

6.1.1. Kalsiyum asetat – su ikili karışımlarının hazırlanması

Termofiziksel özelliklerin elde edilmesi için kalsiyum asetat – su ikili karışımları hazırlanmıştır. Bu çözeltiler hazırlanırken, fiziksel özellikler elde edileceğinden ve tüm çalışmada bu veriler kullanılacağından dolayı oldukça hassas çalışılmıştır.

Öncelikle kalsiyum asetat (Sigma Aldrich Calcium acetate hydrate C1000 $\geq 99\%$) hidrofilik yapısından dolayı, hava almayan bir kap içerisinde vakum altında sabit tartıma gelene kadar yaklaşık 24 saat boyunca kurutulmuştur. Ardından, yine hava almayacak şekilde tasarlanmış kabın içerisine konan distile su, vakum uygulanarak içerisindeki gazlardan arındırılmıştır. Bu iki kap da, yine özel tasarlanan aparat sayesinde hava almayacak şekilde vakum altında birbirine eklenmiştir ve bu şekilde ikili karışımlar hazırlanmıştır (Resim 6.1).



Resim 6.1. Kalsiyum asetat – su ikili karışımların hazırlanması sırasında kalsiyum asetat ve suyun vakum altında karıştırılması

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan kalsiyum asetat – su ikili karışımları kullanılarak termofiziksel özellikler belirlenmiştir.

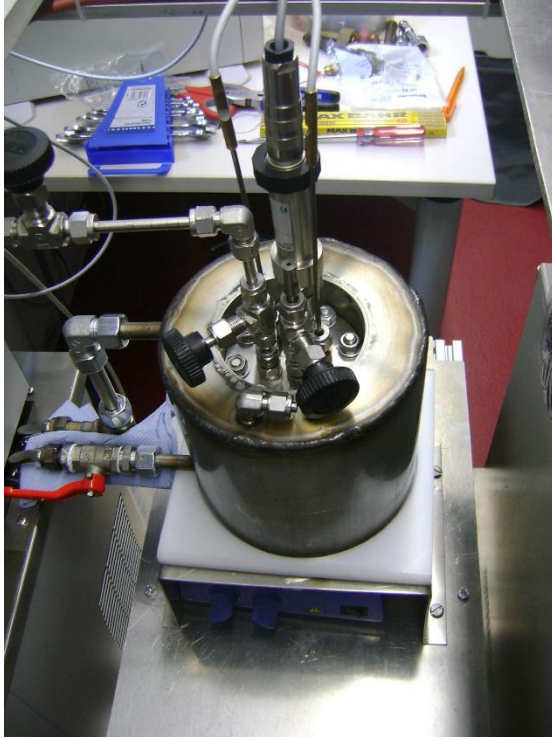
6.1.2.Kalsiyum asetat – karbon dioksit sisteminde farklı basınç ve sıcaklıklarda toplam karbon dioksit tutma kapasitesinin belirlenmesinde kullanılan deneysel sistem

Kalsiyum asetat çözeltilerinin farklı basınçlardaki toplam karbon dioksit tutma kapasitelerini belirlemek için Resim 6.2’de gösterilen düzenek kullanılmıştır. Bu düzenekte gaz haznelerinde farklı basınçlarda bulunan karbon dioksit, içinde farklı konsantrasyonlarda ve bilinen hacimde çözelti içeren hücreye gönderilmektedir (Resim 6.3).



Resim 6.2. Kalsiyum asetatın farklı basınçlarda toplam karbon dioksit tutma kapasitelerinin belirlenmesinde kullanılan sistem

Belli bir basınç altında yapılan bu işlemde, karbon dioksit çözelti tarafından absorplandıkça hücre içindeki basınç zamanla azalmaktadır. Basınçta meydana gelen bu değişimden, çözelti tarafından absorplanan karbon dioksit miktarını hesaplamak mümkündür.



(a)



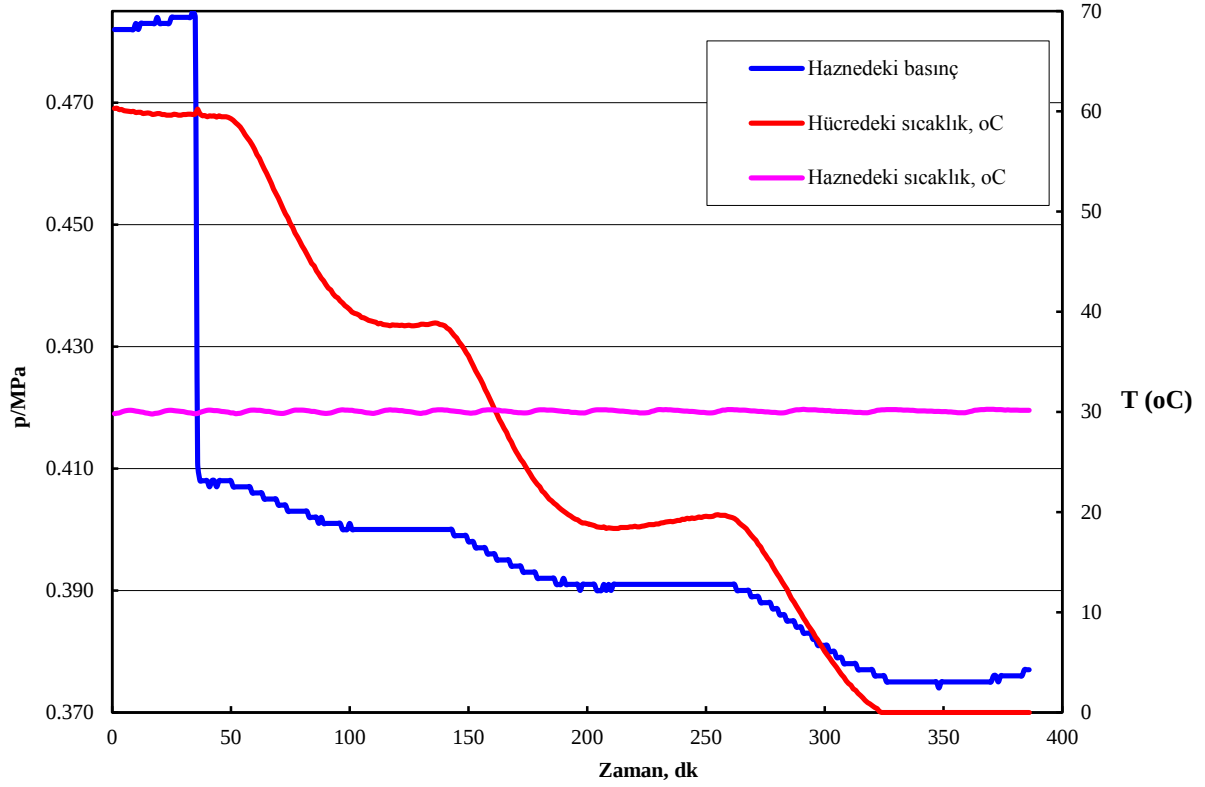
(b)

Resim 6.3. (a) Kalsiyum asetatın farklı basınçlarda toplam karbon dioksit tutma kapasitelerinin belirlenmesinde kullanılan sistemde çözeltilerin içine koyulduğu hücre, (b) sistem içerisinde bulunan gaz hazneleri

Şekil 6.1’de örnek bir ölçüm grafiği verilmiştir. Bu grafikten de anlaşılacağı gibi, hücre içerisinde meydana gelen basınç düşüşü ve sabitleme noktasının yanısıra, hücre içi sıcaklık ve gaz haznesinin sıcaklığı da zamana karşı kaydedilmiştir. Örnek olarak, kütlece % 0,7719 konsantrasyonundaki çözelti kullanılarak 5 bar basınçta ve farklı sıcaklıklarda (0, 20, 40 ve 60°C) yapılan deneylerde karbon dioksitin toplam absorplanma kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Bu örnek grafikte, belirli bir sıcaklık ve o basınçta maksimum absorplanmanın sağlandığında yani her iki parametrede de zamanla bir değişim olmadığında, sıcaklık değiştirilmiştir.

Farklı basınçlarda ve farklı sıcaklıklarda yapılan diğer deneylerin grafikleri ile hesaplama yöntemi EK 3’de verilmiştir.

Sonuçlar ise Kısım 7.1.2’de verilmiştir.

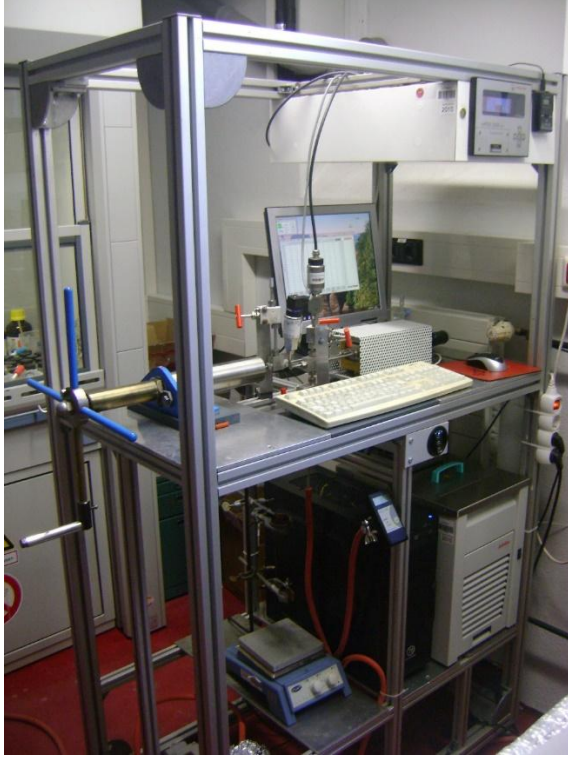


Şekil 6.1. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 0,7719) 5 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi bulunmasında örnek deney verileri (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 24,275 g)

6.1.3. Kalsiyum asetat çözeltisinin yüksek basınçta yoğunluk ölçümlerinde kullanılan deneysel sistem

Kalsiyum asetat çözeltilerinin termofiziksel özelliklerinin ölçümleri için Resim 6.4'te verilen düzenek kullanılmıştır. Kullanılan düzende kalsiyum asetat çözeltisi sisteme beslendikten sonra çözeltinin beslendiği haznede kademeli olarak basınç artırılmış ve farklı sıcaklıklarda ölçüm alınmıştır.

Bu çalışmada, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan kalsiyum asetat çözeltilerinin yüksek sıcaklık ve basınçlardaki yoğunluk ölçümlerinde basınç çalışma aralığı 0,1 – 100 MPa, sıcaklık çalışma aralığı ise 0 – 80°C olarak ayarlanmıştır.



(a)



(b)

Resim 6.4. (a) Termofiziksel özelliklerin incelenmesinde kullanılan deney düzeneği, (b) düzeneğe çözeltinin beslenmesi

6.1.4. Kalsiyum asetat çözeltisinin atmosferik basınç termofiziksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel sistemler

Hazırlanan 8 farklı konsantrasyondaki kalsiyum asetat çözeltilerinin atmosferik basınçta yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Yoğunluk ölçümleri için Anton Paar DMA 4500 salınlımlı U tüp yoğunluk ölçeri kullanılmıştır (Resim 6.5).

Yapılan çalışmada hazırlanan çözeltilerin yoğunlukları 5 – 70°C arasında ölçülmüştür. Sonuçlar Kısım 7.1.4'te sunulmuştur.



Resim 6.5. Yoğunluk ölçümlerinde kullanılmış olan için Anton Paar DMA 4500 salınımlı U tüp yoğunluk ölçer

Hazırlanan 8 farklı konsantrasyondaki kalsiyum asetat çözeltilerinin atmosferik basınçta viskozite ölçümleri de yapılmıştır. Viskozite ölçümleri için ise Anton Paar SVM 3000 Stabinger Viskometre kullanılmıştır (Resim 6.6). Yapılan çalışmada hazırlanan çözeltilerin viskoziteleri ise 5 – 90°C arasında ölçülmüştür. Sonuçlar Kısım 7.1.4’te sunulmuştur.



Resim 6.6. Viskozite ölçümlerinde kullanılmış olan için Anton Paar SVM 3000 Stabinger viskometre

6.2. Karbon Dioksit – Kalsiyum Asetat Sisteminde Difüzyon Katsayılarının Bulunması ile İlgili Yapılan Deneysel Çalışmalar

Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisi içerisindeki difüzyon katsayısının bulunması konusunda Kısım 5.2’de yapılan teorik irdelemeye göre $N_2O : CO_2$ analojisinin kullanıldığı yöntem deneysel sistemdir. Difüzyon katsayısının bulunmasına izlenen teorik yöntem olan Stokes – Einstein yönteminin sonuçları Kısım 7.2.1’de sunulmuştur. Aynı zamanda kalsiyum asetatin sulu çözeltilerdeki difüzyon katsayısının bulunması da Kısım 5.2.2’de teorik irdelenmesi yapılmış olup sonuçları ise Kısım 7.2.2’de sunulmuştur.

Karbon dioksitin kalsiyum asetat içerisindeki difüzyon katsayısının bulunmasında kullanılan $N_2O : CO_2$ anaolojisi yöntemi için bir diyafram hücre imal ettirilmiştir. Diyafram olarak da poröz cam kullanılmıştır. Hesaplamalar için gerekli olan veriler Çizelge 6.1’de verilmiştir.

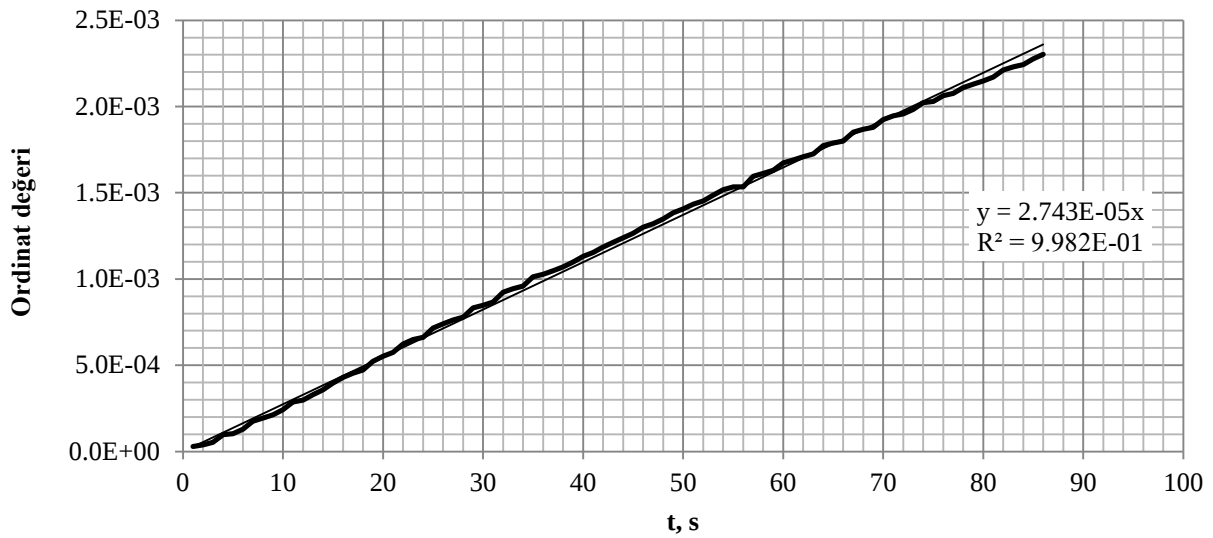
Çizelge 6.1. Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltilerindeki difüzyon katsayısının bulunmasında kullanılan diyafram hücrenin özellikleri

V_L (mL)	Her deneyde hücreye konulan sıvı ölçülmüştür.
V_G (mL)	$900 - V_L$
Diyafram çapı, m	0,065
Diyafram yüzey alanı, m^2	0,003318

Sistemdeki toplam hacim bilinmektedir. Dolayısıyla her deneyde hücreye konulan sıvı ölçülmüştür ve toplam hacimden gaz hacmi hesaplanmıştır. Ayrıca her deneyde atmosferik basınç kaydedilmiştir ve sabit sıcaklıkta çalışılmıştır.

Şekil 6.2’de de görüldüğü gibi, Kısım 5.2.1’de anlatıldığı şekilde diyafram sabitini hesaplamak için N_2O gazı ve su ile deneyler yapılmış, basınç düşüşü verilerinden gerekli ordinat değeri hesaplanmış ve zamana karşı çizilen doğrunun eğimi bulunmuştur. Bu değer, ξ , 19150 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, kalsiyum asetat çözeltileri içinde N_2O gazının difüzyon katsayısını bulmak için kullanılmıştır.

Diğer ölçümler hesaplanan bu ξ değerine bağlı olduğu için suyla yapılan deneyler tekrarlanmış olup kesinliği sağlanmıştır.



Şekil 6.2. Diyafram sabitini bulmak için su ile yapılan örnek deney sonuçları

Su ile yapılan deneylerin ardından kütlece %2, 4, 6, 8, 10, 15 ve %20'lik kalsiyum asetat çözeltileri hazırlanmıştır ve diazot oksit ile deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin sonuçları ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması Kısım 7.2.1'de sunulmuştur.

Bu düzeneğin kullanılmasında dikkat edilecek nokta şudur ki, yapılan her deneyde arada diyafram olarak imal ettirilmiş olan poröz camın çok iyi ve eşit bir şekilde ıslatılması gerekmektedir. Bunu sağlamak için yapılacak her deneyden önce tamamen kurutulan poröz cam, çalışılacak olan çözeltinin içerisinde deneyden önce 2-3 saat bekletilmiş ve tamamen ıslanması sağlanmıştır. Her deneyden sonra da saf su ile yıkanmıştır ve yine saf suyun içerisinde bir gece bekletilmiştir. Dolayısıyla, çözeltiden gelebilecek kirliliklerin gözenekler içerisinde dolması ve difüzyon deneylerinin sonuçların etkilemesi engellenmiştir. Literatürde yapılan başka çalışmalarda da, benzer diyafram hücre sistemlerini kullanan araştırmacılar kullanılan diyaframın içerisinde difüzyon katsayısı ölçülecek çözelti ile tamamen ıslatılması konusunda oldukça dikkatli davranmışlardır. Ayrıca diyafram hücrede sıvı tarafı sürekli olarak sabit dönüş hızında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır; dolayısıyla konsantrasyondan meydana gelebilecek direnç homojen sıvının eldesiyle yok edilmiştir.

6.3. Kalsiyum Asetat – Karbon Dioksit Arasında Gerçekleşen Reaksiyonun Hız İfadesinin Elde Edilmesi ile İlgili Yapılan Deneysel Çalışmalar

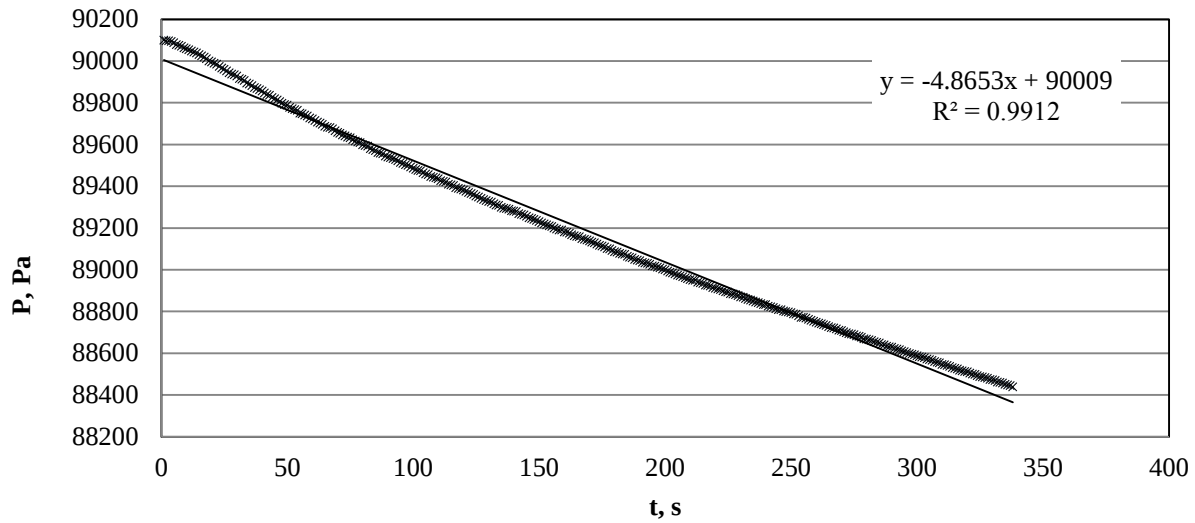
6.3.1. Kalsiyum asetat konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğine etkisinin incelenmesi

Reaksiyonda kalsiyum asetat konsantrasyonunun etkisini incelemek için sabit sıcaklık ve karbon dioksit konsantrasyonunda deneyler yapılmıştır. Yapılan deneylerde saf karbon dioksit kullanılmıştır ve 20°C sıcaklıkta çalışılmıştır. Kalsiyum asetat konsantrasyonu ise %2-20 g/L (yaklaşık olarak 114-1136 mol/m³) arasında değiştirilmiştir. Kalsiyum asetatın çözünürlüğü yaklaşık 26 g/100 g çözelti olduğundan dolayı (Zhao, Zhang, Tang, Jian, Yuan, 2007; Saury ve diğerleri 1993; Apelblat ve Manzurola, 1999; Seidell, 1919:187) konsantrasyon en yüksek kütlece %20 olarak ayarlanmıştır. Kalsiyum asetat çözelti konsantrasyonları belirtilen aralık arasında 7 farklı değerde hazırlanmıştır (kütlece %2, 4, 6, 8, 10, 15 ve %20) ve her konsantrasyondaki deneyler üçer kere tekrarlanmıştır. Yapılan her deney için reaksiyon hızı hesaplanmış ve kalsiyum asetat çözelti konsantrasyonunun reaksiyona etkisi belirlenmiştir.

Reaksiyonda kalsiyum asetat çözeltisi konsantrasyonunun etkisini incelemek için yapılan deneylerde saf karbon dioksit gazı hücre içerisine hapsedilmiştir ve her saniye ölçülen basınç düşüşü, her deney için zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Kısım 5.3'te sunulan hesaplama yöntemiyle sonuçlara ulaşılmıştır.

Deneylerde basınç günlük olarak okunmuştur. Her deneyde taze çözelti kullanılmıştır ve hücreye konulan sıvı hacmi ölçülmüştür. Sistemdeki toplam hacim bilindiğinden dolayı, toplam hacimden ölçülen sıvı hacmi çıkarılarak gaz hacmi bulunmuştur.

Elde edilen deneysel basınç düşüşü verilerinin reaksiyon hızı hesabında kullanıldığı örnek grafik Şekil 6.3'de verilmiştir. Bu grafikte azalan basınç verilerinden doğrusal eğilim çizgisi geçirildiğinde elde edilen denklemde, denklemin eğimi basıncın zamanla değişimini (dP/dt) vermektedir. Bu eğim değeri, önceki kısımlarda anlatıldığı gibi reaksiyon hızı hesabında kullanılmıştır.



Şekil 6.3. Hücrede meydana gelen basınç düşüşü verilerinden kalsiyum asetat çözelti konsantrasyonu etkisinin incelenmesindeki reaksiyon hızı hesabında kullanılan eğimin elde edilmesi ($T=287\text{ K}$, $C_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}=852\text{ mol/m}^3$, yıkama şişesine gönderilen : saf karbon dioksit gazı)

Bu yolla elde edilen tüm deneylerin sonuçları Kısım 7.3.1’de verilmiştir. Sonraki kısımları etkilediği için yapılan deneyler sonucu kalsiyum asetatın reaksiyon hız ifadesindeki mertebesinin 1 olduğundan burada da bahsetmek gerekmektedir.

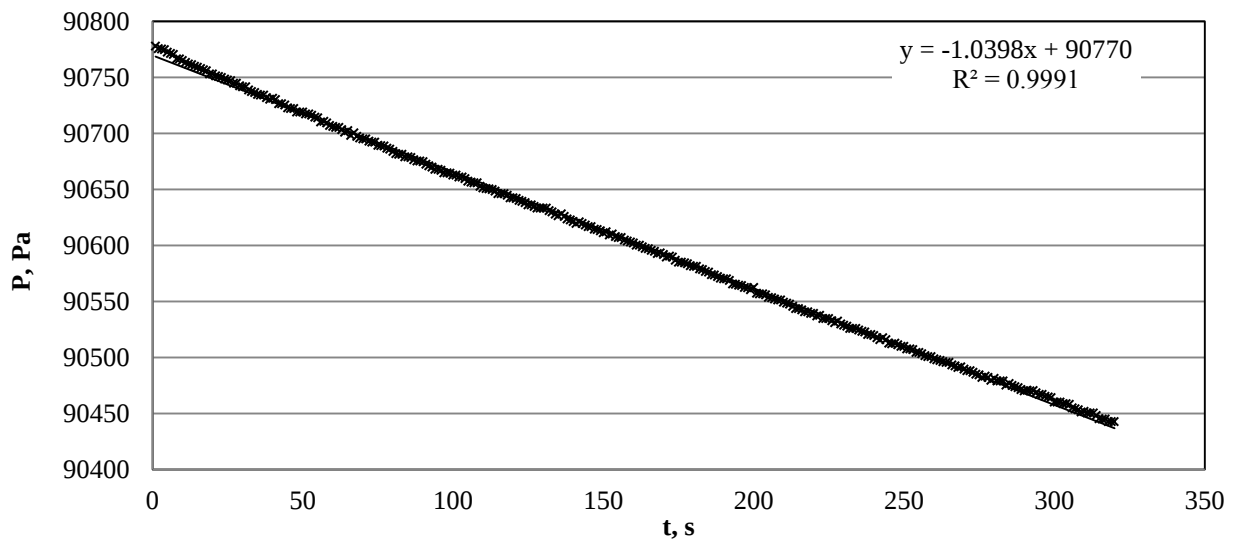
6.3.2. Karbon dioksit konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğine etkisinin incelenmesi

Karbon dioksit konsantrasyonunun etkisini incelemek için sabit kalsiyum asetat çözelti konsantrasyonu ve sabit sıcaklıkta çalışılmıştır. Deneylerde kalsiyum asetat çözelti konsantrasyonu kütlece %6 (yaklaşık 341 mol/m^3) olarak ayarlanmıştır ve 20°C sıcaklıkta çalışılmıştır. Gaz içindeki karbon dioksit konsantrasyonu ise hacimce %4-100 arasında azot gazı ile karışım hazırlanarak ayarlanmıştır. Karışımların yüzdesi, elektronik kütle akış ölçerleri (Cole Parmer EW-32907-63) ile ayarlanmıştır.

Reaksiyonda karbon dioksit mertebesini bulabilmek için belirtilen karışım aralığında 15 deney yapılmıştır. Karbon dioksitin hacimce yüzdesi 4,5; 7; 8,6; 11,8; 15; 18,3; 22,7; 31,1; 40,1; 50; 59,9; 69,7; 81,7; 90,4 ve 100 olarak ayarlanmıştır. %4-20 arasında sık aralıklarla çalışılmıştır. Bunun nedeni, fabrikalardaki baca gazlarının bileşiminin (Çizelge 3.1) bu aralıklarda değişiyor olmasıdır. Daha sonraki değerler 10’ar puan artırılmıştır.

Reaksiyonda karbon dioksit konsantrasyonunun etkisini incelemek için yapılan deneyler sırasında saniyede bir ölçülen basınç düşüşü, her deney için zamana karşı grafiğe geçirilmiştir ve Kısım 5.3'te sunulan hesaplama yöntemiyle sonuçlara ulaşılmıştır.

Elde edilen deneysel basınç düşüşü verilerinin reaksiyon hızı hesabında kullanıldığı örnek grafik Şekil 6.4'de verilmiştir.



Şekil 6.4. Hücrede meydana gelen basınç düşüşü verilerinden karbon dioksit konsantrasyonu etkisinin incelenmesindeki reaksiyon hızı hesabında kullanılan eğimin elde edilmesi ($T=293$ K, $C_{CO_2,gaz}=11,436$ mol/m³, $C_{Ca(CH_3COO)_2}=341$ mol/m³)

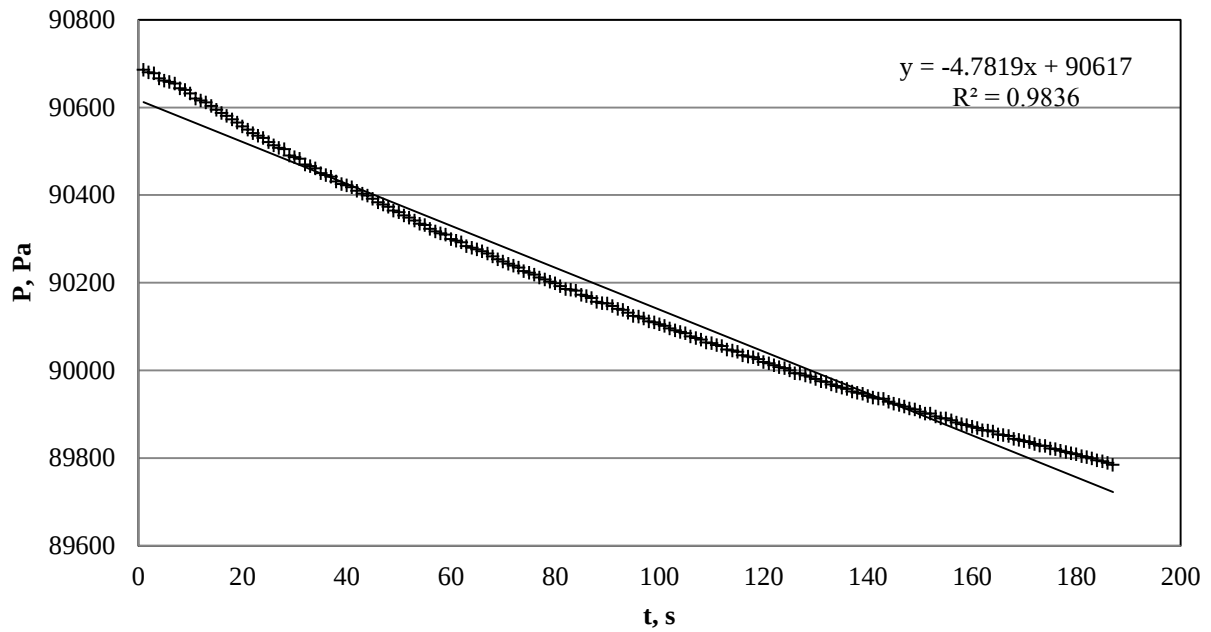
Tüm karbon dioksit konsantrasyonları için aynı yöntem tekrarlanmış ve reaksiyon hızları elde edilmiştir. Sonuçlar Kısım 7.3.2'de sunulmuştur.

6.3.3. Sıcaklığın reaksiyon kinetiğine etkisinin incelenmesi

Reaksiyonun sıcaklık değişimini incelemek için sabit konsantrasyondaki kalsiyum asetat çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki absorpsiyon verileri elde edilip gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Deneylerde kütlece %6'lık kalsiyum asetat çözeltisi (yaklaşık 341 mol/m³) ve saf karbon dioksit gazı kullanılmıştır.

Deneylerdeki sıcaklık 13,5; 20; 21,7; 22; 26,9; 29,7; 35,5; 38; 41,8; 45; 50,1; 55; 60,2; 64,1; 65; 68,8 ve 78,5°C olarak değiştirilmiştir.

Şekil 6.5'te deney sırasında elde edilen örnek bir grafik sunulmuştur.

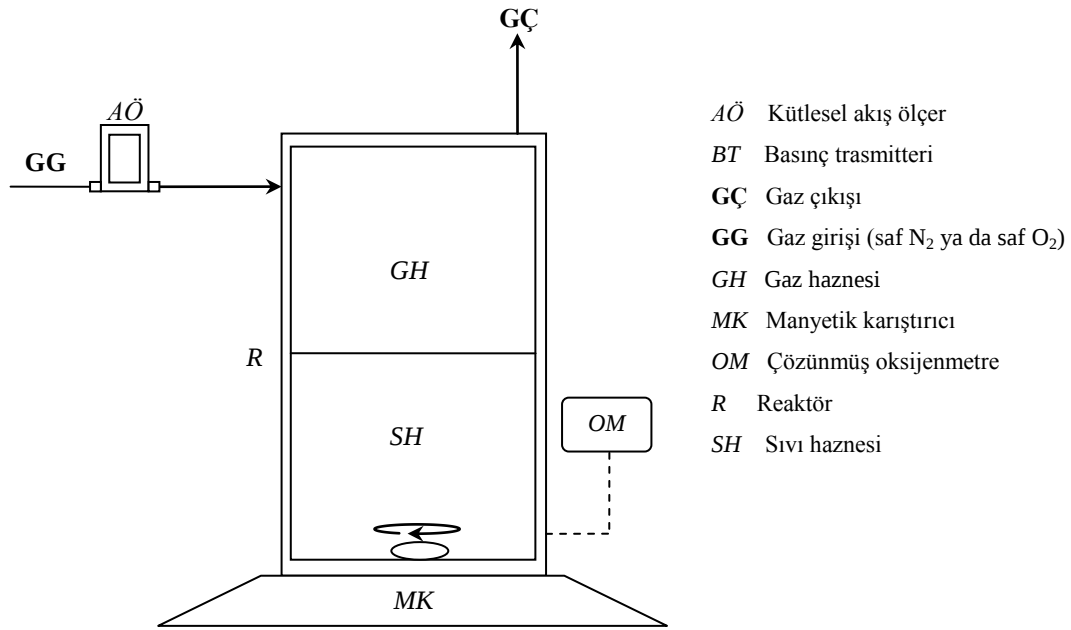


Şekil 6.5. Hücrede meydana gelen basınç düşüşü verilerinden sıcaklık etkisinin incelenmesindeki reaksiyon hızı hesabında kullanılan eğimin elde edilmesi (saf karbon dioksit gazı, $C_{Ca(CH_3COO)_2}=341 \text{ mol/m}^3$)

Bu grafikte, elde edilen verilere eklenen eğilim çizgisinin eğiminden gerekli veriler elde edilerek Kısım 5.3'te anlatıldığı gibi hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesapların sonucu olarak sıcaklığın reaksiyon kinetiğine etkisi Kısım 7.3.3'te irdelenmiştir.

6.4. Karıştırılmalı Hücre Reaktör Düzeneginde Kütle Transferi Deneysel Çalışmaları

Reaksiyon hızı hesabında Ha sayısı ve artış faktörü hesaplarında kullanılan fiziksel kütle transfer katsayısının hesaplanması için çalışmaların yapıldığı karıştırılmalı hücre reaktöründe O_2 absorpsiyon/desorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Fiziksel kütle transfer katsayısını belirlemek için O_2 desorpsiyonu yöntemine yönelik olarak öncelikle Şekil 6.6'de görülen düzenek kullanılmıştır. Sıvı haznesine oksijene doyurulmuş saf su eklenmiştir. Oksijene doyurulmuş suyun sıcaklığa göre kalibrasyonu yapıldıktan sonra kütleli akış ölçer yardımı ile sabit azot akışı sağlanarak, bu akışla desorbe olan oksijen miktarının zamanla değişimi kaydedilmiştir.



Şekil 6.6. Karıştırılmalı hücre reaktörde fiziksel kütle transfer katsayısının bulunması için kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi

Oksijen absorpsiyon yönteminde ise önce sudan azot gazı geçirilmiştir. Bu sayede saf su içerisindeki oksijen azotla birlikte sıyrılmış ve su içindeki oksijenin tamamen desorbe olması sağlanmıştır. Ardından gaz haznesine saf oksijen beslenerek suyun tekrar oksijeni absorbe etmesi sağlanmıştır. Oksijen konsantrasyonunda meydana gelen değişimi ölçmek için her iki deneyde de suya daldırılmış olan çözülmüş oksijenmetre kullanılmıştır. Kullanılan oksijenmetrenin kalibrasyon grafiği EK 2’de sunulmuştur.

Her iki deney yönteminde de su içerisindeki oksijen konsantrasyonunda zamanla meydana gelen değişim kaydedilmiştir. Hesaplamalarda film teorisinden yararlanılmıştır ve elde edilen verilerle aşağıda verilen hesaplama yöntemi kullanılarak bu sistem için fiziksel kütle transfer katsayısı belirlenmiştir. Literatürdeki yapılan benzer çalışmalar gibi sıvıya göre kesikli çalışılmıştır (Cents, Bruijn, Brilman, Versteeg, 2005).

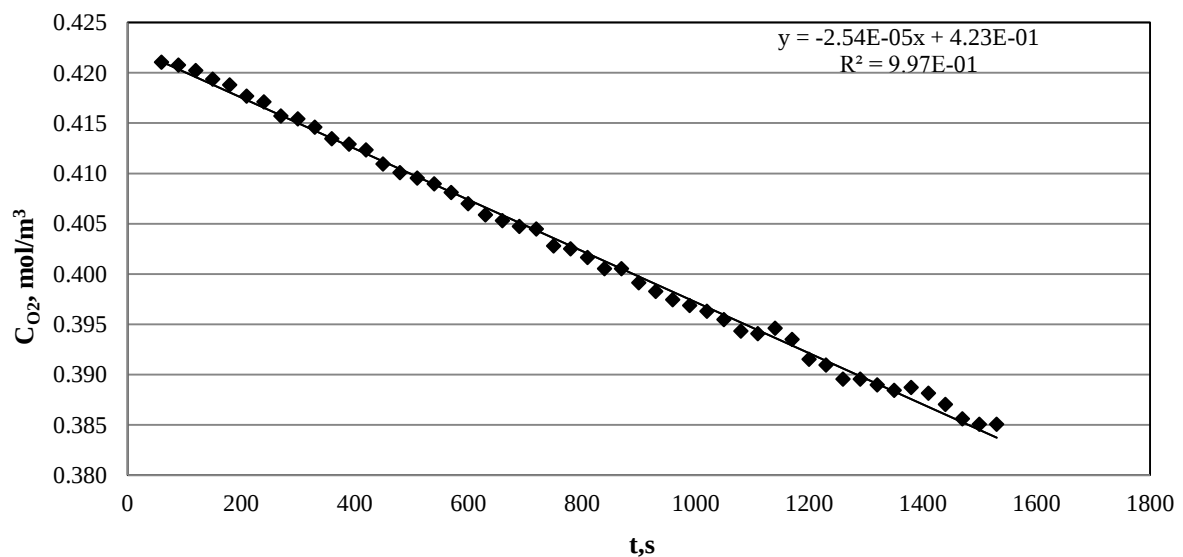
Yapılan deneylerde sıvı sürekli olarak vorteks oluşmayacak ve kütle transfer alanı bozulmayacak bir hızda karıştırılıp sıvının homojenliği sağlanmıştır. Sıvının homojenliğinin sağlanabildiği, farklı noktalarda okunan prob değerleri ile teyit edilmiştir.

Kütle transfer çalışmaları için Kısım 5.4.1’de de anlatıldığı gibi öncelikle fiziksel kütle transfer katsayısının bulunması için oksijen absorpsiyon / desorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Ardından kimyasal kütle transfer katsayısını bulmak için reaksiyon deneylerinde elde edilen sonuçlar kullanılarak, reaksiyonun absorpsiyona katkısını belirlemek için Hatta sayısı ve artış faktörü hesabı yapılmıştır.

Hesaplanan Hatta sayısı ve artış faktörüne göre de kimyasal reaksiyonlu absorpsiyonun Kısım 5.4.2’te anlatılan rejimlerden hangisine denk geldiği konusunda bilgi sahibi olunmuştur. Bu sonuçlar Kısım 7.4.2’de verilmiştir.

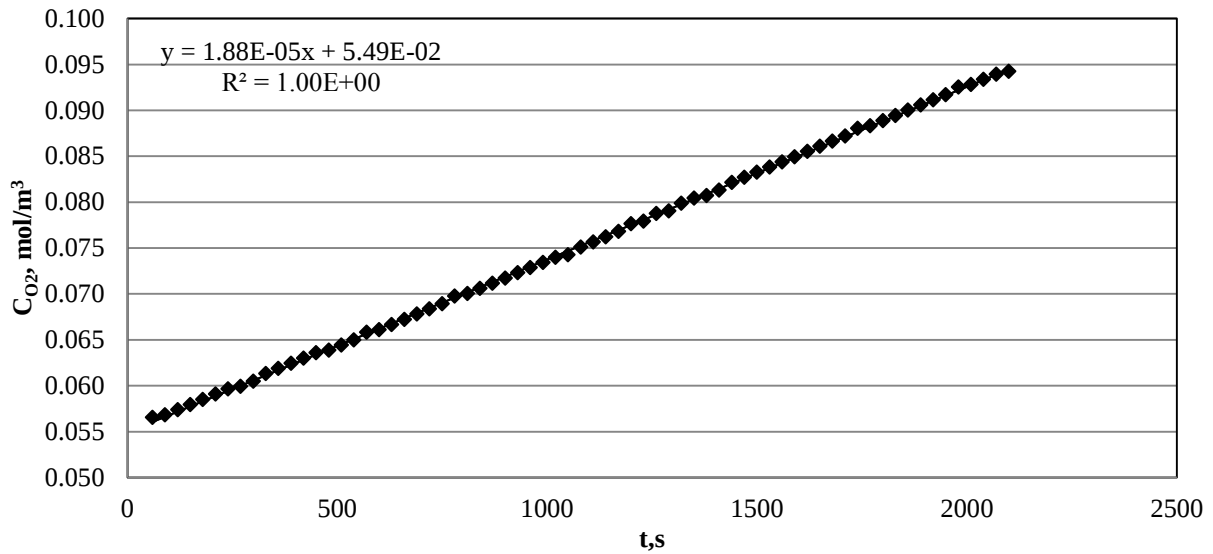
6.4.1. Karıştırmalı hücre reaktörde fiziksel kütle transfer katsayısının bulunmasının deneysel çalışmaları

Karıştırmalı hücre reaktörde fiziksel kütle transfer katsayısını bulabilmek için reaksiyonsuz bir sistemle çalışılmıştır. Bunun için reaksiyon deneylerinde kullanılan karıştırmalı hücre reaktörde saf suda oksijen absorpsiyon / desorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Oksijen desorpsiyonu deneylerinde, elde edilen her bir konsantrasyon verisinden (Şekil 6.7) Kısım 5.4.1’de anlatıldığı gibi fiziksel kütle transfer katsayısı hesaplanmıştır.



Şekil 6.7. Karıştırmalı hücre reaktör için fiziksel kütle transferi bulunmasında oksijen desorpsiyon yönteminin sonuçları

Benzer şekilde oksijen absorpsiyon yöntemi için de elde edilen veriler kullanılarak (Şekil 6.8) gerekli hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 6.8. Karıştırmalı hücre reaktör için fiziksel kütle transferi bulunmasında oksijen absorpsiyon yönteminin sonuçları

Karıştırmalı hücre reaktörde fiziksel kütle transfer katsayısı hesabında elde edilen sonuçlar Kısım 7.4.1’de sunulmuştur.

6.5. Islak Dış Duvarlı Kolonda Kütle Transferi Deneysel Çalışmaları

Islak dış duvarlı kolon, Kısım 5.5’te de anlatıldığı gibi laboratuvarlarda ve endüstriye yönelik araştırmalarda oldukça sık kullanılan bir ekipmandır. Bilinen bir gaz-sıvı arayüzeyine sahip olduğundan dolayı, karıştırmalı hücre reaktör gibi direkt olarak kütle transfer katsayısı hesaplanabildiği için araştırmalar için ideal bir ekipmandır ve literatürde de sıklıkla kullanılmaktadır.

Islak dış duvarlı kolonda kütle transferi çalışmaları için öncelikle fiziksel kütle transfer katsayısını bulmak için çalışmalar yapılmıştır. Fiziksel kütle transfer katsayısını bulmak için üç farklı yöntem uygulanmıştır : teorik hesaplama, saf suya karbon dioksitin absorplanması ve oksijen absorpsiyon/desorpsiyon yöntemi. Bu üç yöntemden ikisi deneyseldir.

Ardından kimyasal kütle transfer katsayısı için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sabit kalsiyum asetat çözelti konsantrasyonunda karbon dioksit ile yürütülmüştür.

Fiziksel ve kimyasal kütle transfer katsayılarının elde edilmesinin ardından reaksiyonun ıslak dış duvarlı kolondaki absorpsiyona olan katkısını anlayabilmek için Kısım 5.5.3'te anlatıldığı gibi Hatta sayısı ve artış faktörleri hesaplanmıştır.

6.5.1. Islak dış duvarlı kolonda fiziksel kütle transfer katsayısı katsayısının bulunmasının deneysel çalışmaları

Camdan özel olarak tasarlanıp imal ettirilen ıslak duvarlı kolonda kütle transferi çalışmalarında öncelikle fiziksel kütle transfer katsayısının bulunması için çalışmalar yapılmıştır.

Fiziksel kütle transfer katsayısını hesaplamak için üç yöntem kullanılmıştır. İlki Kısım 5.5.1'de anlatılmış olan teorik hesaplamadır. İkinci yöntem, saf su ve karbon dioksitin sürekli olarak kolona beslendiği ve karbon dioksit probuyla kolon boyunca suya geçen karbon dioksit miktarının belirlendiği sistemdir. Diğer yol ise oksijen desorpsiyon yöntemidir.

Saf su ve karbon dioksit sisteminde kolona sürekli olarak taze saf su beslenmiştir. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda kolondan çıkan sıvı, besleme tankına gönderilmektedir. Bu bir birikime neden olacağından hatalara sebebiyet verebilir. Bunu önlemek için bu çalışmada taze saf su ile sürekli olarak çalışılmıştır. Kolon girişindeki ve çıkışında sıvıdaki karbon dioksit miktarı bir karbon dioksit (karbonat/bikarbonat) probuyla ölçülmüştür. Sabit sıcaklıkta çalışılmıştır. Saf suyun akış hızı $3,33 - 7,29 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ arasında kalmak üzere 10 farklı değere ayarlanmıştır ve zamana karşı konsantrasyon verileri alınarak, sistemin durağan hale gelmesi (yani okunan konsantrasyonun sabitlenmesi) beklenmiştir. Sabitlendiği nokta çıkış konsantrasyonu olarak kaydedilmiştir.

Oksijen desorpsiyonu yönteminde ise saf su öncelikle oksijen gazıyla doyurulmuştur. Ardından kolona sürekli olarak beslenmiştir. Gaz olarak azot gazı kullanılmıştır; böylelikle oksijene doyurulmuş sıvı içerisinden oksijen desorbe olmuştur. Gaza ve sıvıya göre sürekli olarak çalışılmıştır ve kolona hep oksijene doyurulmuş taze saf su beslemesi yapılmıştır; dolayısıyla sıvıda bir birikim söz konusu olmamıştır. Giriş ve çıkıştaki oksijen konsantrasyonları oksijen probu ile ölçülmüştür. Oksijene doyurulmuş saf suyun akış hızı $5,35 - 7,24 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ arasında değiştirilmiştir.

Islak dış duvarlı kolonda fiziksel kütle transfer katsayısının bulunmasının sonuçları Kısım 7.5.1’de sunulmuştur.

6.5.2. Islak dış duvarlı kolonda kimyasal kütle transfer katsayısının bulunmasının deneysel çalışmaları

Islak dış duvarlı kolonda kimyasal kütle transfer katsayısının bulunması çalışmalarında sıvı olarak 341 mol/m^3 kalsiyum asetat çözeltisi kullanılmıştır. Kolona sürekli olarak taze çözelti beslenmiştir; dolayısıyla bir birikim söz konusu değildir. Gaz olarak saf karbon dioksit gazı kullanılmıştır. Sistemde sıvıya ve gaza göre sürekli olarak çalışılmıştır. Dolayısıyla her iki fazda da bir birikim söz konusu olmamıştır.

Islak duvarlı kolonda kimyasal reaksiyonlu kütle transfer katsayısını hesaplamak için yapılan çalışmalarda gaz olarak saf karbon dioksit kullanılmıştır. Saf karbon dioksit gazı kullanılmasının sebebi, daha önce de belirtildiği gibi, gaz tarafındaki direnci yok edip sıvı tarafı kimyasal kütle transfer katsayısını hesaplamaktır. Kimyasal kütle transfer katsayısının hesabı için aşağıdaki çıkarım yapılmıştır.

Bu absorpsiyon sisteminde, reaksiyon hız ifadesini elde etmek için yapılan deneylerin sonucunda kalsiyum asetat çözeltisi ile karbon dioksit arasında gerçekleşen reaksiyonda, reaksiyon hızının karbon dioksit göre birinci dereceden psödo olduğu sonucuna varılmıştır. Çözelti konsantrasyonu diğer absorpsiyon sistemlerinde de olduğu gibi çok yüksek olup reaksiyonda harcanan miktarla değişiminin çok küçük olduğundan dolayı psödo birinci derecedendir. Dolayısıyla bu çalışmalarda da çözeltinin konsantrasyonu değiştirilmemiştir.

Farklı sıvı akış hızlarında ($3,55 - 6,53 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ arasında değişen 6 farklı akış hızında) yapılan deneylerin sonucunda hesaplanan kimyasal kütle transfer katsayısı sonuçları Kısım 7.5.2’de sunulmuştur. Hatta sayısı ve artış faktörü sonuçları ise Kısım 7.5.3’te irdelenmiştir.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Kalsiyum Asetat ve Karbon Dioksit Sisteminin Termofiziksel Özelliklerin Elde Edilmesi ve Henry Sabitlerinin Bulunması ile İlgili Yapılan Çalışmalar ve Sonuçları

7.1.1. Kalsiyum asetat – su ikili karışımlarının hazırlanması

Kısım 6.1.1’de anlatıldığı gibi farklı konsantrasyonlarda kalsiyum asetat – su ikili karışımları hazırlanmıştır. Anlatılan deneysel yöntemle göre 8 farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanmıştır. Bu konsantrasyonlar Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Kalsiyum asetat - su ikili karışımların hazırlanmasında kullanılan veriler ve hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonları

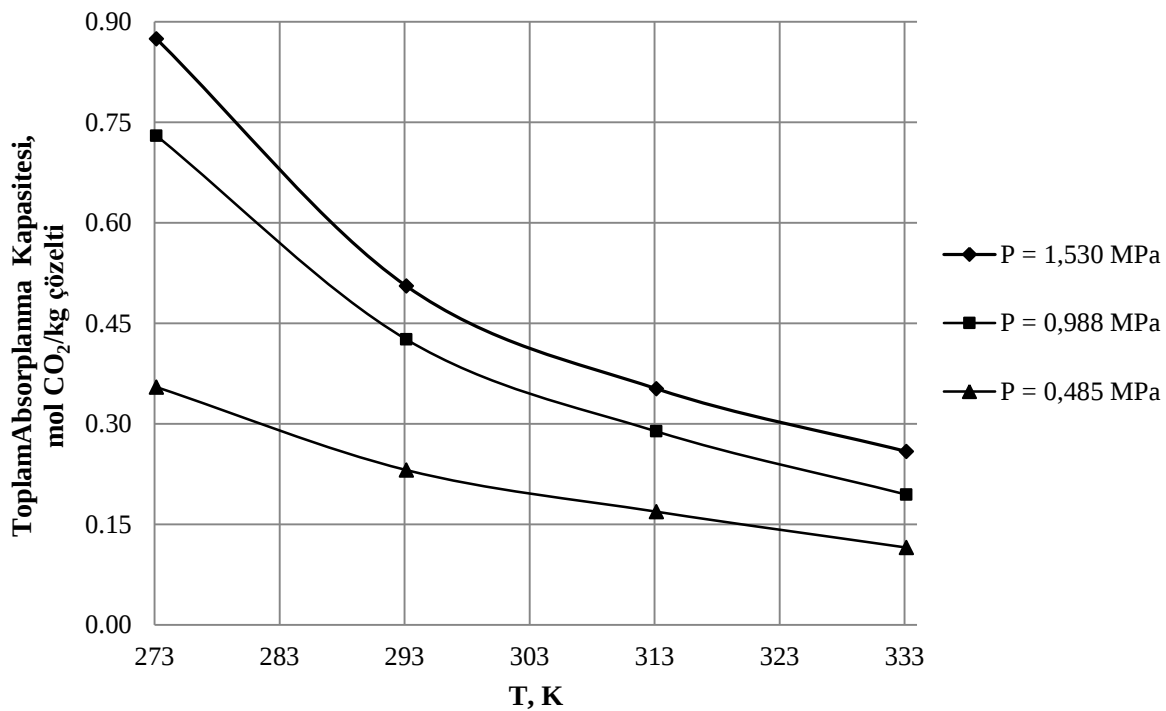
Balon joje ağırlığı (vakumda), g	Balon jojeye eklenen kalsiyum asetat ağırlığı, g	Balon joje, degaz edilmiş deiyonize su ve kalsiyum asetat ağırlığı (vakumda), g	Kalsiyum asetat çözeltisinin konsantrasyonu, kütlece %
164,4457	1,1004	307,0030	0,7719
165,5213	3,2913	390,9760	1,4598
125,8583	4,6433	253,8640	3,6274
135,1884	6,9386	262,7600	5,4390
110,9454	14,9793	236,1460	11,9642
173,2950	24,9010	345,4280	14,4661
126,0040	21,8504	250,0170	17,6194
174,3777	44,5783	374,0980	22,3204

Oldukça hassas bir şekilde hazırlanan bu çözeltiler sonraki ölçümlerde kullanılmıştır.

7.1.2. Kalsiyum asetat – karbon dioksit sisteminde farklı basınç ve sıcaklıklarda toplam karbon dioksit tutma kapasitesinin belirlenmesinin sonuçları

Farklı basınç ve sıcaklıklarda toplam absorplanma kapasitesini bulmak için yapılan deneylerin sonuçlarına ait bir örnek grafik Şekil 7.1’de verilmiştir. Örnek olarak, kütlece % 0,7719 konsantrasyonundaki çözelti kullanılarak 5 bar basınçta ve farklı sıcaklıklarda (0, 20, 40 ve 60°C) yapılan deneylerde karbon dioksitin toplam absorplanma kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Bu örnek grafikte, belirli bir sıcaklık ve o basınçta maksimum absorplanmanın sağlandığında yani her iki parametrede de zamanla bir değişim

olmadığında, sıcaklık değiştirilmiştir. Buradan açıkça görülmektedir ki, artan basınçla birlikte toplam absorplanma kapasitesi artmakta, artan sıcaklıkla birlikte de düşmektedir. Basınçlar arasındaki farklara bakılacak olunursa, üç sıcaklığın aralarında 5 bar fark olsa da, 5 bar ve 10 bar arasındaki absorplanma kapasitesi farkı, 10 bar ve 15 bar arasındaki absorplanma kapasitesi farkından büyüktür. Yani basıncın arttırılması, absorplanma kapasitesi üzerinde olumlu sonuç vermektedir; fakat çok yüksek basınçlara çıkılması hem ekonomik olarak olumsuz bir durumdur; hem de absorplanan miktarda çok büyük bir değişiklik sağlamamaktadır.



Şekil 7.1. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 0,7719) 5, 10, 15 bar basınçlarda ve farklı sıcaklıklarda (0, 20, 40 ve 60°C) karbon dioksitin toplam absorplanma kapasiteleri

Şekil 7.1'deki veriler değerlendirildiğinde, beklendiği gibi sıcaklık arttıkça toplam absorplanma kapasitesinin düştüğü görülmektedir. Yine teorik beklentilere uygun olarak, basınç arttıkça sıvıda absorplanan miktar artmaktadır.

Farklı konsantrasyondaki kalsiyum asetat çözeltileri ile farklı sıcaklık ve basınçlarda elde edilen toplam absorplanma kapasitesi ölçüm sonuçları Çizelge 7.2'de sunulmuştur.

Çizelge 7.2. Farklı basınç ve sıcaklıklarda karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi

x, %	P , MPa	T, K	Toplam Absorplanma Kapasitesi, mol CO₂/kg çözelti
0,7719	1,53	333,15	0,25884
		313,15	0,35245
		293,15	0,50557
		273,15	0,87454
	0,988	333,15	0,19449
		313,15	0,28874
		293,15	0,42592
		273,15	0,72999
	0,485	333,15	0,11543
		313,15	0,16900
		293,15	0,23106
		273,15	0,35487
1,4598	1,539	333,15	0,91957
		313,15	1,23091
		293,15	1,73576
		273,15	2,61233
	1,003	333,15	0,55680
		313,15	0,79124
		293,15	1,13820
		273,15	1,65123
	0,493	333,15	0,13221
		313,15	0,20009
		293,15	0,29008
		273,15	0,48224
3,6274	1,481	333,15	1,01308
		313,15	1,28950
		293,15	1,82711
		273,15	2,88349
	1,06	333,15	0,44753
		313,15	0,57314
		293,15	0,81050
		273,15	1,35158
	0,48	333,15	0,27661
		313,15	0,35306
		293,15	0,52806
		273,15	0,85375

Çizelge 7.2. (devam) Farklı basınç ve sıcaklıklarda karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi

5,4390	1,545	333,15	0,39196
		313,15	0,49780
		293,15	0,63267
		273,15	0,93854
	1,005	333,15	0,40039
		313,15	0,51442
		293,15	0,71258
		273,15	1,13346
	0,499	333,15	0,05508
		313,15	0,10588
		293,15	0,16447
		273,15	0,68024
11,9642	1,547	333,15	0,37968
		313,15	0,52020
		293,15	0,67720
		273,15	1,00403
	1,003	333,15	0,50614
		313,15	0,62190
		293,15	0,79507
		273,15	1,20203
	0,501	333,15	0,05431
		313,15	0,08852
		293,15	0,11593
		273,15	0,14854
14,4661	1,526	333,15	0,54199
		313,15	0,61389
		293,15	0,74485
		273,15	1,04652
	0,997	333,15	0,38516
		313,15	0,45584
		293,15	0,58227
		273,15	0,83270
	0,507	333,15	0,26934
		313,15	0,40434
		293,15	0,51118
		273,15	0,64052

Çizelge 7.2.(devam) Farklı basınç ve sıcaklıklarda karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi

17,6169	1,533	333,15	0,41721
		313,15	0,50770
		293,15	0,59692
		273,15	0,76434
	1,003	333,15	0,37664
		313,15	0,45750
		293,15	0,56622
		273,15	0,78434
	0,499	333,15	0,17730
		313,15	0,22970
		293,15	0,27665
		273,15	0,37109
22,3204	1,539	333,15	1,11573
		313,15	1,32731
		293,15	1,47566
		273,15	1,93867
	0,993	333,15	0,64652
		313,15	0,76627
		293,15	0,90182
		273,15	1,20229
	0,459	333,15	0,26419
		313,15	0,32416
		293,15	0,39296
		273,15	0,51028

Bu doktora çalışmasında, absorpsiyon sisteminin temel araştırması yapıldığından dolayı bundan sonraki çalışmalar atmosferik basınçta yapılmıştır.

7.1.3.Kalsiyum asetat çözeltisinin yüksek basınç yoğunluk ölçüm sonuçları

Bu çalışmada, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan kalsiyum asetat çözeltilerinin yüksek sıcaklık ve basınçlardaki yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Basınç çalışma aralığı 0,1 – 100 MPa, sıcaklık çalışma aralığı ise 0 – 80°C olarak ayarlanmıştır.

Farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler için yapılan çalışmaların sonuçları Çizelge 7.3 ve Çizelge 7.10 arasında verilmiştir.

Çizelge 7.3. Kütlece %0,77'lik kalsiyum asetat çözeltisi için yüksek basınç yoğunluk sonuçları

T(°C) P(MPa)	0,00	4,00	9,99	20,00	25,00	40,01	60,01	80,00	Çözelti Yoğunluğu, g/cm ³
0,1	1,00496	1,00560	1,00512	1,00273	1,00204	0,99735	0,98805	0,97621	
5	1,00732	1,00790	1,00730	1,00492	1,00415	0,99939	0,99010	0,97839	
10	1,00971	1,01024	1,00951	1,00713	1,00629	1,00146	0,99217	0,98058	
20	1,01445	1,01486	1,01391	1,01151	1,01054	1,00558	0,99629	0,98491	
30	1,01912	1,01941	1,01826	1,01583	1,01473	1,00965	1,00036	0,98917	
40	1,02372	1,02390	1,02258	1,02009	1,01889	1,01368	1,00438	0,99334	
50	1,02826	1,02833	1,02685	1,02428	1,02299	1,01767	1,00835	0,99742	
60	1,03272	1,03269	1,03109	1,02842	1,02704	1,02161	1,01228	1,00143	
70	1,03712	1,03698	1,03529	1,03249	1,03105	1,02550	1,01615	1,00536	
80	1,04145	1,04120	1,03945	1,03650	1,03501	1,02935	1,01998	1,00920	
90	1,04571	1,04537	1,04357	1,04045	1,03892	1,03316	1,02376	1,01297	
100	1,04990	1,04946	1,04765	1,04434	1,04279	1,03692	1,02749	1,01665	
P(MPa) T(K)	273,15	277,15	283,14	293,15	298,15	313,16	333,16	353,15	

Çizelge 7.4. Kütlece % 1,46'lık kalsiyum asetat çözeltisi için yüksek basınç yoğunluk sonuçları

T(°C) P(MPa)	0,00	4,00	10,00	20,01	25,00	40,01	60,01	80,00	Çözelti Yoğunluğu, g/cm ³
0,1	1,00945	1,00988	1,00962	1,00706	1,00613	1,00085	0,99158	0,97994	
5	1,01179	1,01215	1,01179	1,00926	1,00827	1,00294	0,99368	0,98213	
10	1,01416	1,01444	1,01400	1,01149	1,01043	1,00506	0,99580	0,98435	
20	1,01884	1,01898	1,01837	1,01587	1,01469	1,00924	1,00000	0,98871	
30	1,02343	1,02345	1,02270	1,02017	1,01890	1,01336	1,00412	0,99298	
40	1,02795	1,02785	1,02696	1,02439	1,02303	1,01741	1,00818	0,99715	
50	1,03238	1,03218	1,03118	1,02852	1,02710	1,02139	1,01216	1,00124	
60	1,03673	1,03645	1,03534	1,03257	1,03109	1,02531	1,01607	1,00523	
70	1,04100	1,04064	1,03945	1,03654	1,03502	1,02916	1,01991	1,00912	
80	1,04519	1,04477	1,04350	1,04043	1,03889	1,03293	1,02368	1,01293	
90	1,04929	1,04883	1,04750	1,04424	1,04268	1,03665	1,02738	1,01664	
100	1,05331	1,05282	1,05145	1,04796	1,04641	1,04029	1,03101	1,02026	
P(MPa) T(K)	273,15	277,15	283,15	293,16	298,15	313,15	333,15	353,15	

Çizelge 7.5. Kütlece % 3,63'lük kalsiyum asetat çözeltisi için yüksek basınç yoğunluk sonuçları

T(°C) P(MPa)	0,00	4,02	10,00	20,01	25,00	40,00	60,00	79,99	Çözelti Yoğunluğu, g/cm ³
0,1	1,02137	1,02158	1,02117	1,01903	1,01800	1,01290	1,00329	0,99177	
5	1,02370	1,02384	1,02337	1,02112	1,02008	1,01494	1,00532	0,99396	
10	1,02605	1,02612	1,02560	1,02325	1,02218	1,01701	1,00738	0,99617	
20	1,03069	1,03061	1,02999	1,02745	1,02634	1,02110	1,01146	1,00050	
30	1,03524	1,03502	1,03429	1,03159	1,03043	1,02513	1,01548	1,00474	
40	1,03970	1,03934	1,03852	1,03567	1,03446	1,02909	1,01945	1,00887	
50	1,04407	1,04357	1,04266	1,03970	1,03842	1,03298	1,02336	1,01289	
60	1,04835	1,04772	1,04672	1,04366	1,04232	1,03681	1,02721	1,01682	
70	1,05254	1,05178	1,05069	1,04757	1,04616	1,04058	1,03100	1,02064	
80	1,05664	1,05575	1,05459	1,05141	1,04993	1,04428	1,03473	1,02435	
90	1,06065	1,05963	1,05840	1,05520	1,05359	1,04792	1,03841	1,02797	
100	1,06458	1,06343	1,06213	1,05893	1,05728	1,05149	1,04203	1,03148	
P(MPa) T(K)	273,15	277,17	283,15	293,16	298,15	313,15	333,15	353,14	

Çizelge 7.6. Kütlece % 5,44'lük kalsiyum asetat çözeltisi için yüksek basınç yoğunluk sonuçları

T(°C) P(MPa)	0,01	4,00	10,00	20,00	25,00	40,00	60,00	80,00	Çözelti Yoğunluğu, g/cm ³
0,1	1,03233	1,03216	1,03151	1,02980	1,02826	1,02258	1,01288	1,00139	
5	1,03460	1,03443	1,03372	1,03190	1,03036	1,02464	1,01497	1,00350	
10	1,03689	1,03672	1,03595	1,03404	1,03249	1,02672	1,01707	1,00564	
20	1,04142	1,04123	1,04035	1,03824	1,03667	1,03083	1,02123	1,00985	
30	1,04585	1,04564	1,04466	1,04236	1,04078	1,03486	1,02530	1,01399	
40	1,05019	1,04995	1,04886	1,04641	1,04480	1,03882	1,02929	1,01805	
50	1,05444	1,05416	1,05298	1,05038	1,04875	1,04271	1,03319	1,02204	
60	1,05860	1,05826	1,05700	1,05426	1,05261	1,04652	1,03702	1,02595	
70	1,06267	1,06227	1,06092	1,05807	1,05639	1,05026	1,04076	1,02978	
80	1,06664	1,06618	1,06475	1,06180	1,06010	1,05393	1,04441	1,03353	
90	1,07053	1,06998	1,06849	1,06545	1,06372	1,05752	1,04799	1,03721	
100	1,07432	1,07369	1,07213	1,06902	1,06726	1,06103	1,05148	1,04081	
P(MPa) T(K)	273,16	277,15	283,15	293,15	298,15	313,15	333,15	353,15	

Çizelge 7.7. Kütlece % 11,96'lık kalsiyum asetat çözeltisi için yüksek basınç yoğunluk sonuçları

T(°C) P(MPa)	-0,02	4,00	10,00	20,00	25,00	40,00	59,99	80,00	Çözelti Yoğunluğu, g/cm ³
0,1	1,07054	1,07020	1,06894	1,06543	1,06414	1,05832	1,04813	1,03642	
5	1,07268	1,07226	1,07098	1,06748	1,06615	1,06031	1,05014	1,03847	
10	1,07485	1,07434	1,07305	1,06955	1,06819	1,06233	1,05217	1,04054	
20	1,07911	1,07846	1,07713	1,07362	1,07220	1,06630	1,05617	1,04462	
30	1,08329	1,08252	1,08115	1,07761	1,07613	1,07020	1,06011	1,04865	
40	1,08738	1,08651	1,08510	1,08151	1,07999	1,07402	1,06397	1,05261	
50	1,09138	1,09045	1,08898	1,08532	1,08377	1,07776	1,06777	1,05651	
60	1,09529	1,09432	1,09279	1,08905	1,08747	1,08143	1,07148	1,06034	
70	1,09911	1,09812	1,09653	1,09269	1,09110	1,08502	1,07513	1,06411	
80	1,10285	1,10187	1,10020	1,09624	1,09465	1,08853	1,07871	1,06781	
90	1,10650	1,10555	1,10381	1,09971	1,09812	1,09196	1,08221	1,07145	
100	1,11006	1,10917	1,10735	1,10309	1,10152	1,09532	1,08564	1,07503	
P(MPa) T(K)	273,13	277,15	283,15	293,15	298,15	313,15	333,14	353,15	

Çizelge 7.8. Kütlece % 14,47'lık kalsiyum asetat çözeltisi için yüksek basınç yoğunluk sonuçları

T(°C) P(MPa)	0,00	4,00	10,01	20,00	25,00	40,00	60,00	80,00	Çözelti Yoğunluğu, g/cm ³
0,1	1,08588	1,08524	1,08415	1,08097	1,07928	1,07279	1,06224	1,05022	
5	1,08793	1,08727	1,08614	1,08292	1,08121	1,07469	1,06422	1,05228	
10	1,09001	1,08932	1,08815	1,08490	1,08316	1,07662	1,06622	1,05436	
20	1,09411	1,09338	1,09214	1,08881	1,08704	1,08043	1,07017	1,05846	
30	1,09814	1,09737	1,09606	1,09267	1,09085	1,08420	1,07405	1,06249	
40	1,10210	1,10130	1,09992	1,09647	1,09462	1,08793	1,07786	1,06644	
50	1,10600	1,10517	1,10372	1,10021	1,09833	1,09160	1,08161	1,07031	
60	1,10982	1,10897	1,10745	1,10389	1,10199	1,09523	1,08528	1,07410	
70	1,11358	1,11271	1,11113	1,10751	1,10559	1,09881	1,08888	1,07781	
80	1,11727	1,11639	1,11474	1,11108	1,10914	1,10234	1,09242	1,08145	
90	1,12089	1,12000	1,11829	1,11458	1,11264	1,10582	1,09589	1,08500	
100	1,12445	1,12355	1,12179	1,11803	1,11608	1,10926	1,09929	1,08848	
P(MPa) T(K)	273,15	277,15	283,16	293,15	298,15	313,15	333,15	353,15	

Çizelge 7.9. Kütlece % 17,62'lik kalsiyum asetat çözeltisi için yüksek basınç yoğunluk sonuçları

T(°C) P(MPa)	0,00	4,01	10,00	20,00	25,00	40,01	60,00	80,00	Çözelti Yoğunluğu, g/cm ³
0,1	1,10282	1,10216	1,10015	1,09686	1,09494	1,08830	1,07763	1,06501	
5	1,10483	1,10415	1,10218	1,09879	1,09690	1,09025	1,07963	1,06712	
10	1,10686	1,10617	1,10424	1,10075	1,09889	1,09223	1,08164	1,06926	
20	1,11089	1,11015	1,10829	1,10462	1,10279	1,09613	1,08562	1,07345	
30	1,11484	1,11406	1,11225	1,10842	1,10662	1,09996	1,08952	1,07754	
40	1,11874	1,11791	1,11614	1,11215	1,11038	1,10372	1,09334	1,08153	
50	1,12257	1,12169	1,11994	1,11582	1,11407	1,10740	1,09709	1,08542	
60	1,12634	1,12541	1,12365	1,11942	1,11768	1,11102	1,10077	1,08921	
70	1,13004	1,12906	1,12728	1,12296	1,12122	1,11455	1,10437	1,09290	
80	1,13369	1,13265	1,13083	1,12643	1,12468	1,11802	1,10789	1,09649	
90	1,13726	1,13617	1,13430	1,12983	1,12806	1,12141	1,11134	1,09998	
100	1,14078	1,13963	1,13768	1,13317	1,13139	1,12473	1,11471	1,10338	
P(MPa) T(K)	273,15	277,16	283,15	293,15	298,15	313,16	333,15	353,15	

Çizelge 7.10. Kütlece % 22,32'lik kalsiyum asetat çözeltisi için yüksek basınç yoğunluk sonuçları

T(°C) P(MPa)	0,01	3,99	10,00	20,00	25,00	39,99	60,00	80,00	Çözelti Yoğunluğu, g/cm ³
0,1	1,13030	1,12927	1,12779	1,12382	1,12159	1,11382	1,10295	1,09034	
5	1,13233	1,13124	1,12966	1,12571	1,12347	1,11577	1,10490	1,09240	
10	1,13438	1,13323	1,13157	1,12761	1,12537	1,11774	1,10687	1,09447	
20	1,13841	1,13715	1,13535	1,13139	1,12914	1,12162	1,11076	1,09855	
30	1,14233	1,14100	1,13907	1,13510	1,13285	1,12542	1,11457	1,10255	
40	1,14615	1,14478	1,14275	1,13875	1,13650	1,12914	1,11832	1,10647	
50	1,14988	1,14848	1,14638	1,14235	1,14009	1,13278	1,12200	1,11030	
60	1,15350	1,15210	1,14996	1,14588	1,14363	1,13633	1,12560	1,11405	
70	1,15702	1,15566	1,15349	1,14935	1,14712	1,13980	1,12914	1,11771	
80	1,16044	1,15913	1,15697	1,15277	1,15054	1,14319	1,13260	1,12129	
90	1,16376	1,16253	1,16040	1,15613	1,15391	1,14650	1,13599	1,12478	
100	1,16698	1,16586	1,16379	1,15942	1,15723	1,14973	1,13932	1,12820	
P(MPa) T(K)	273,16	277,14	283,15	293,15	298,15	313,14	333,15	353,15	

7.1.4. Kalsiyum asetat çözeltisinin atmosferik basınç termofiziksel özelliklerinin belirlenmesinde elde edilen sonuçlar

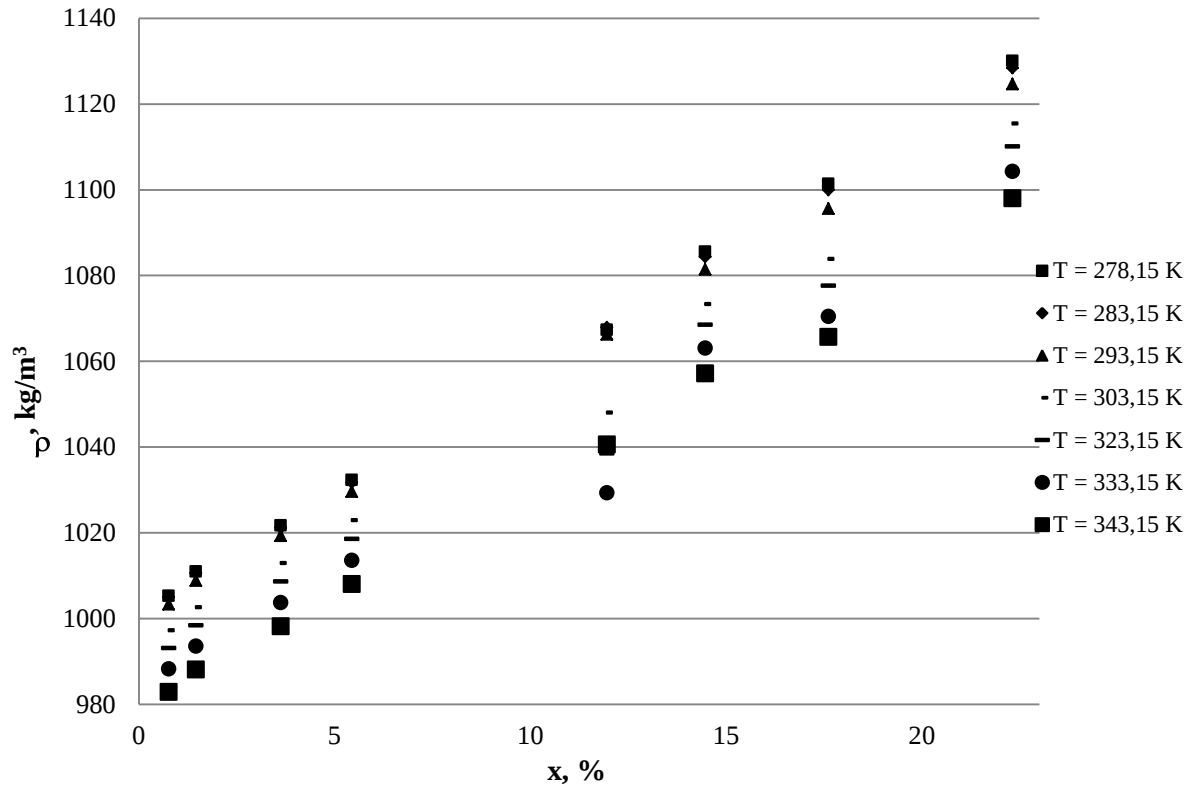
Kalsiyum asetatın sulu ikili çözeltilerinin Anton Paar DMA 4500 salınımlı U tüp yoğunluk ölçeri ile ölçülen yoğunluk değerleri Çizelge 7.11 ve Şekil 7.2’de verilmiştir. Anton Paar SVM 3000 Stabinger Viskometre ile ölçülen viskozite değerleri ise Çizelge 7.12 ve Şekil 7.3’te verilmiştir.

Çizelge 7.11. Anton Paar DMA 4500 salınımlı U tüp yoğunluk ölçeri ile atmosferik basınçta, farklı sıcaklıklarda ölçülen farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin yoğunluk değerleri

x, Kütlece % kalsiyum asetat çözeltisi	Yoğunluk, ρ (kg/m ³)							
	T = 278,15 K	T = 283,15 K	T = 293,15 K	T = 303,15 K	T = 313,15 K	T = 323,15 K	T = 333,15 K	T = 343,15 K
0,77	1005,29	1004,96	1003,37	1000,77	997,3	993,09	988,24	982,86
1,46	1010,93	1010,55	1008,87	1006,19	1002,67	998,44	993,55	988,1
3,63	1021,7	1021,2	1019,35	1016,55	1012,94	1008,63	1003,71	998,23
5,44	1032,28	1031,67	1029,64	1026,69	1022,98	1018,59	1013,6	1008,07
11,96	1067,33	1067,87	1066,26	1057,26	1048,05	1038,51	1029,3	1040,62
14,47	1085,53	1084,36	1081,38	1077,7	1073,38	1068,48	1063,07	1057,17
17,62	1101,36	1099,93	1095,6	1088,16	1083,87	1077,63	1070,42	1065,7
22,32	1130,02	1128,38	1124,61	1120,31	1115,44	1110,08	1104,25	1097,98

Tüm bu veriler dikkate alındığında, farklı sıcaklık ve farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin viskozite ve yoğunluklarını hesaplayabilmek için korelasyonlar geliştirilmiştir.

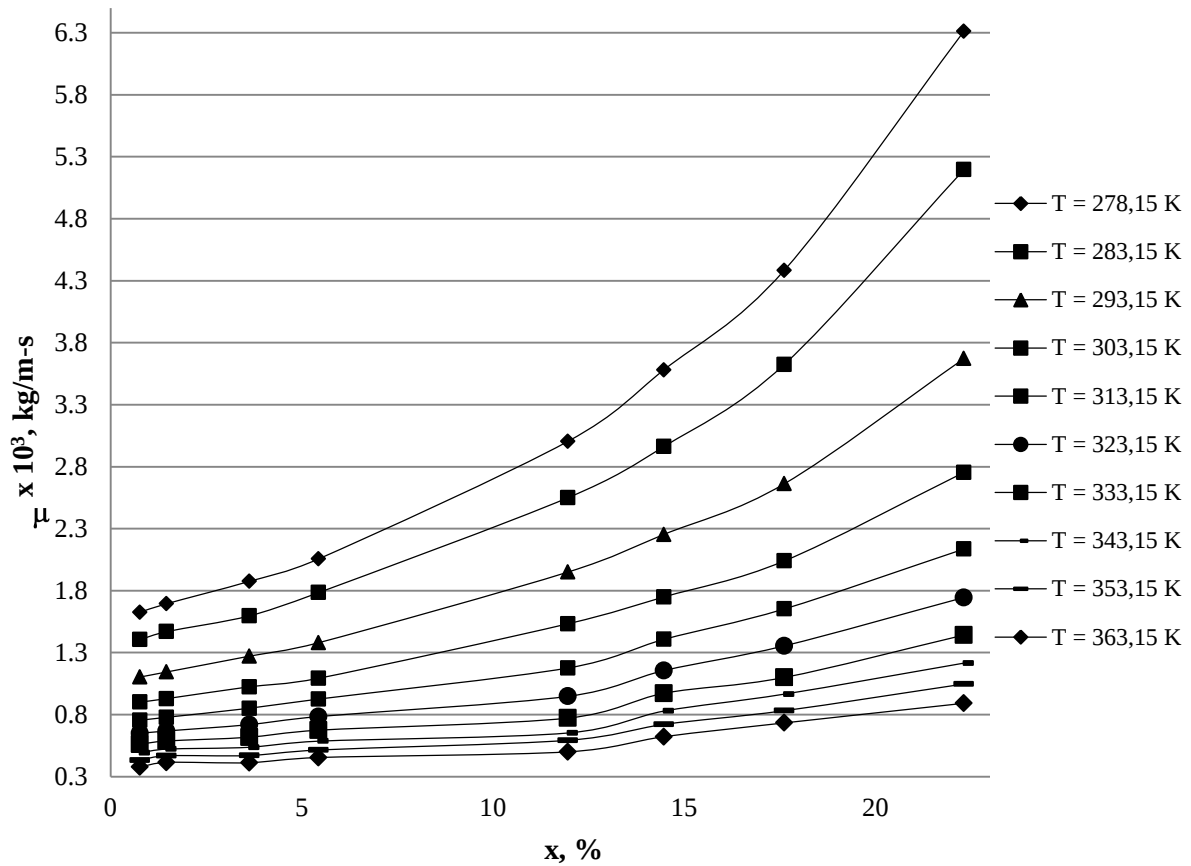
Anton Paar DMA 4500 salınımlı U tüp yoğunluk ölçeri ve Anton Paar SVM 3000 Stabinger Viskometre kullanılarak yapılan yoğunluk ve viskozite ölçüm deneylerinin verilerinden elde edilen korelasyonlar SPSS Statistics programı kullanılarak yeniden düzenlenmiştir.



Şekil 7.2. Anton Paar DMA 4500 salınımlı U tüp yoğunluk ölçeri ile atmosferik basınçta farklı sıcaklıklarda ölçülen farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin yoğunluk değerleri

Çizelge 7.12. Anton Paar SVM 3000 Stabinger Viskometre ile atmosferik basınçta, farklı sıcaklıklarda ölçülen farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin viskozite değerleri

x, Kütlece % kalsiyum asetat çözeltilisi	Viskozite, $\mu \times 10^3$ (kg/m-s)							
	T = 278,15 K	T = 283,15 K	T = 293,15 K	T = 303,15 K	T = 313,15 K	T = 323,15 K	T = 333,15 K	T = 343,15 K
0,77	1,627	1,406	1,103	0,901	0,755	0,649	0,562	0,492
1,46	1,694	1,469	1,144	0,929	0,778	0,668	0,587	0,522
3,63	1,876	1,597	1,272	1,025	0,852	0,720	0,618	0,537
5,44	2,056	1,784	1,380	1,093	0,926	0,785	0,675	0,586
11,96	3,004	2,550	1,950	1,533	1,176	0,948	0,772	0,652
14,47	3,581	2,962	2,254	1,749	1,407	1,156	0,972	0,829
17,62	4,384	3,625	2,662	2,040	1,653	1,355	1,100	0,965
22,32	6,313	5,196	3,672	2,754	2,136	1,745	1,442	1,216



Şekil 7.3. Anton Paar SVM 3000 Stabinger Viskometre ile atmosferik basınçta, farklı sıcaklıklarda ölçülen farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin viskozite değerleri

SPSS Statistics programında yapılan regresyon sonucu yoğunluk için elde edilen sonuçlara bağlı geliştirilen korelasyon aşağıda verilmiştir ($R^2=0,9625$)

$$\rho_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = 2,34 * 10^3 * 1 + x_{\text{Ca CH}_3\text{COO}_2}^{1,443} * \frac{1}{T}^{0,148} \quad (7.1)$$

Burada x , çözeltinin kütlece yüzde kesri, T ise K cinsinden sıcaklıktır. Yoğunluğun birimi kg/m^3 'tür.

Viskozite için literatürde yapılan çalışmalara benzer olarak Arrhenius tipi denklem kullanılarak SPSS Statistics programında elde edilen korelasyon aşağıda verilmiştir ($R^2=0,9302$).

$$\mu_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = 2,684 + 0,3565 * x_{\text{Ca CH}_3\text{COO}_2} * 10^{-6} * e^{\left(\frac{14100}{RT}\right)} \quad (7.2)$$

Burada, x yine çözeltinin kütle kesridir; viskozitenin birimi kg/m-s, sıcaklığın birimi ise K'dir. R ise gaz sabitidir (8,314 J/mol-K).

7.1.5. Karbon dioksit ve diazot oksitin kalsiyum asetat çözeltisindeki Henry sabitlerinin bulunması

Yapılan bu doktora çalışmasında, kalsiyum asetat çözeltisi içinde karbon dioksit ve diazot oksit gazlarının Henry sabitleri gerekmektedir. Bu amaçla, kullanılacak olan sabitler aşağıdaki çizelgede verilmiştir. Çizelge 7.13'ten de görüldüğü gibi, anyon iyonu-spesifik parametresi olarak genel bir karboksil grubu ifade edilmiştir. Birbirine yakın grupların değerlerinin hesaplamalarda kullanılabileceği literatürde belirtilmiştir (Danckwerts, 1970: 19).

Çizelge 7.13. Çalışılan sisteme ait Henry sabiti hesabında kullanılan parametre değerleri

Parametre	İyon/Gaz-Spesifik Parametre Değerleri	Kaynak
$h_{Ca^{2+}}$	0,1543 m ³ /kmol	(Hermann ve diğerleri, 1995)
$h_{\text{OCH}_2\text{COO}^-}$	-0,0089 m ³ /kmol	(Hermann ve diğerleri, 1995)
$h_{CO_2^0}$	-0,0172 m ³ /kmol	(Weisenberger ve Shumpe, 1996)
h_{T,CO_2}	-0,338x10 ⁻³ m ³ /kmol-K	(Weisenberger ve Shumpe, 1996)
$h_{N_2O^0}$	-0,0085 m ³ /kmol	(Weisenberger ve Shumpe, 1996)
h_{T,N_2O}	-0,479x10 ⁻³ m ³ /kmol-K	(Weisenberger ve Shumpe, 1996)

Tüm bunlar göz önünde bulundurularak CO₂'in kalsiyum asetat çözeltisi içindeki Henry sabitini hesaplayabilmek için aşağıdaki denklem elde edilmiştir. Aşağıdaki denklemlerde C_s olarak gösterilen kalsiyum asetat çözeltisinin kmol/m³ cinsinden konsantrasyonudur. Sıcaklık birimi K'dir.

$$C_{CO_2} = \frac{C_{CO_2,0}}{10^{(C_s \cdot 0,1543 + -0,0172 - 0,338 \cdot 10^{-3}(T-298,15) + 2C_s(-0,0089 + -0,0172 - 0,338 \cdot 10^{-3}(T-298,15)))}}$$

(7.3)

Bu denklem Henry sabitleri cinsinden bu çalışmadaki sistem için yazılabilir.

$$H_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2} = \frac{H_{CO_2}^{H_2O}}{10^{(C_s \cdot 0,1543 + -0,0172 - 0,338 \cdot 10^{-3} (T - 298,15) + 2C_s (-0,0089 + -0,0172 - 0,338 \cdot 10^{-3} (T - 298,15)))}} \quad (7.4)$$

CO₂'in su içerisindeki Henry sabiti ($H_{CO_2}^{H_2O}$) ise aşağıdaki denklemle hesaplanabilir (Licht ve Weiland, 1989; Dang ve Rochelle, 2003). Bu denklemde Henry sabitinin birimi Pa-m³/mol, sıcaklığın ise K'dir.

$$H_{CO_2}^{H_2O} = 100e^{(-\frac{2625}{T} + 12,2)} \quad (7.5)$$

Benzer şekilde N₂O gazının kalsiyum asetat içindeki çözünürlüğü de aşağıdaki denklemle hesaplanabilir.

$$H_{N_2O}^{Ca(CH_3COO)_2} = \frac{H_{N_2O}^{H_2O}}{10^{(C_s \cdot 0,1543 + -0,0085 - 0,479 \cdot 10^{-3} (T - 298,15) + 2C_s (-0,0089 + -0,0085 - 0,479 \cdot 10^{-3} (T - 298,15)))}} \quad (7.6)$$

N₂O gazının su içindeki Henry sabiti ise aşağıdaki formülle hesaplanabilir (Yaghi ve Houache, 2008). Denklemde Henry sabitinin birimi Pa-m³/mol'dür. Sıcaklık K birimindedir.

$$H_{N_2O}^{H_2O} = 10,86 \times 10^6 e^{(-\frac{2372}{T})} \quad (7.7)$$

7.2. Karbon Dioksit – Kalsiyum Asetat Sisteminde Difüzyon Katsayılarının Bulunmasının Sonuçları

Bu kısımda karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisi içindeki difüzyon katsayısının iki farklı yöntemle elde edilmesinin ve kalsiyum asetatın sulu çözeltilerdeki difüzyon katsayısının bulunmasının sonuçları sunulmuştur.

7.2.1. Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisi içerisindeki difüzyon katsayısının hesaplanmasının sonuçları

Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisi içerisindeki difüzyon katsayısının hesaplanmasında Stokes – Einstein Yöntemi

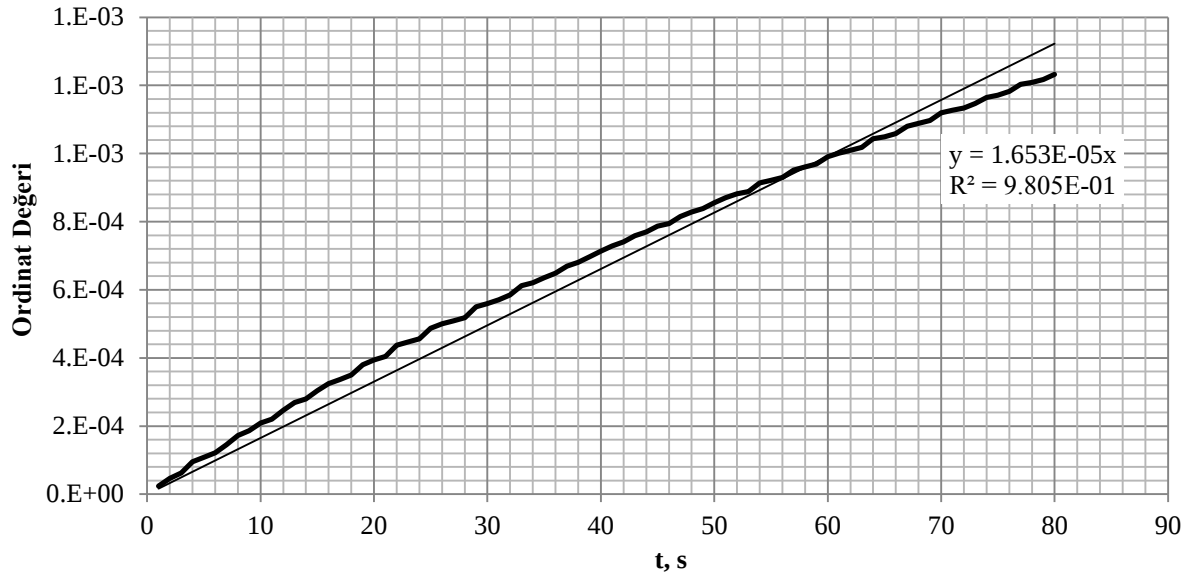
Kısım 5.2.1’de de anlatıldığı gibi literatürde kullanılan yöntem olan Stokes-Einstein yöntemi bu çalışmada da uygulanmıştır.

Bu yöntemle elde edilen sonuçlara SPSS Statistics programı ile uygun denklem formatında regresyon uygulanmıştır. Elde edilen korelasyon aşağıda verilmiştir.

$$D_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2} = (1050,1 - 33,26 * x_{Ca CH_3COO_2}) * 10^{-9} * e^{\frac{-1895}{T}} \quad (7.8)$$

Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisi içerisindeki difüzyon katsayısının hesaplanmasında N₂O : CO₂ Analjisi

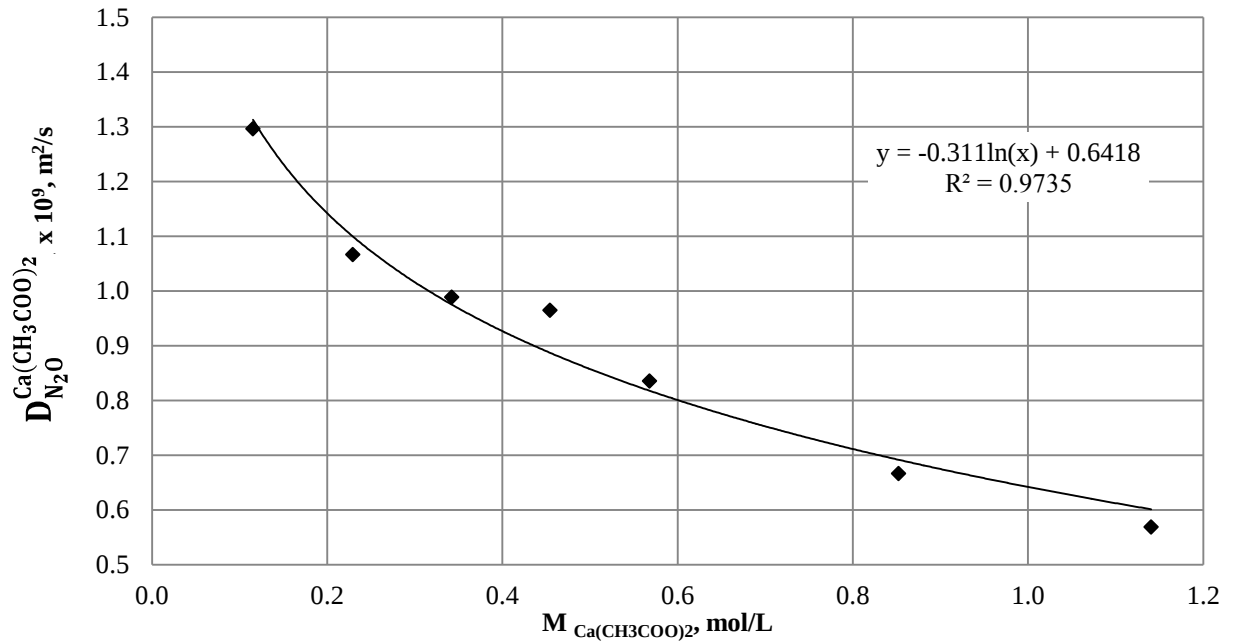
Diazot oksit ve karbon dioksit analojisinden yararlanılarak, hazırlanan %2, 4, 6, 8, 10, 15 ve %20’lik kalsiyum asetat çözeltileri ile deneyler yapılmıştır. Deneylerden elde edilen verilerle Kısım 5.2.1’de anlatılan yöntemle elde edilen sonuçların bir örneği (kütlece %8’lik kalsiyum asetat çözeltisi için elde edilen grafik) Şekil 7.4’te verilmiştir.



Şekil 7.4. N₂O:CO₂ analojisinden yararlanılarak yapılan deneylerde elde edilen grafiklerin örnek gösterimi (kütlece %8'lik kalsiyum asetat çözeltisi için olan grafik)

Tüm konsantrasyonlar için yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Şekil 7.5'te verilmiştir.

Tüm deneyler her konsantrasyon için iki veya üç kere tekrar edilmiş olup kesinliği sağlanmıştır.



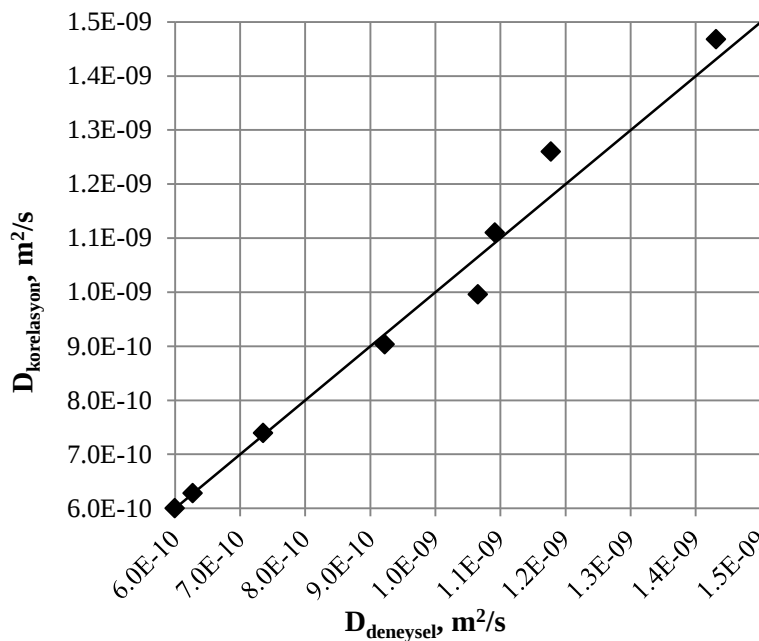
Şekil 7.5. N₂O gazının kalsiyum asetat çözeltisindeki difüzyon katsayıları

Diazot oksitle yapılan deneylerden elde edilen veriler için Kısım 5.2.1’de de anlatıldığı gibi karbon dioksit düzeltmesi yapılmıştır. Bu yöntemle deneysel olarak hesaplanan karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisindeki difüzyon katsayıları Çizelge 7.14’te sunulmuştur.

Çizelge 7.14. Diyafram hücrede yapılan $N_2O:CO_2$ analojisi kullanılarak hesaplanan karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisindeki difüzyon katsayıları

$x, \% Ca(CH_3COO)_2$ g/L	$M_{Ca(CH_3COO)_2}$ mol/L	$D_{N_2O}^{Ca(CH_3COO)_2} \times 10^9$, m^2/s	$D_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2} \times 10^9$, m^2/s
2,03	0,115	1,296	1,431
4,04	0,229	1,066	1,178
6,03	0,342	0,988	1,092
8,00	0,454	0,965	1,066
10,01	0,568	0,835	0,923
15,02	0,852	0,666	0,736
20,10	1,141	0,568	0,628

Çizelge 7.14’te sunulan sonuçlar, Stokes-Einstein yöntemi ile elde edilen korelasyondan hesaplanan difüzyon katsayıları ile karşılaştırılmış. Bu karşılaştırma sonucu Şekil 7.6’da verilmiştir.



Şekil 7.6. Difüzyon katsayısı için $N_2O:CO_2$ analojisiyle elde edilen deneysel sonuçların, Stokes-Einstein yöntemi ile elde edilen korelasyon sonuçları ile karşılaştırılması

Bu şekilden de görüldüğü gibi, korelasyondan elde edilen verilerle deneysel olarak elde edilen veriler uyum içerisinde. Dolayısıyla, sonraki aşamalarda ve hesaplamalarda Stokes-Einstein yöntemi ile elde edilen korelasyonun kullanılabilirliği desteklenmiştir. Bu korelasyonu kullanarak herhangi bir sıcaklıkta ve herhangi bir konsantrasyondaki kalsiyum asetat karbon dioksitin difüzyon katsayısı hesaplanabilir.

7.2.2. Kalsiyum asetatın sulu çözeltilerdeki difüzyon katsayısının belirlenmesinin sonuçları

Kalsiyum asetatın sulu çözeltilerdeki difüzyon katsayısı modifiye edilmiş Stokes-Einstein ilişkisinden yararlanılarak Versteeg & van Swaaij tarafından önerilmiş olan denklem kullanılarak (Versteeg, van Swaaij, 1988) kalsiyum asetatın sulu çözeltilerdeki difüzyon katsayısı hesaplanmıştır.

Buna göre katyonun (Ca^{2+}) 25°C 'deki molar (eşdeğer) iletkenliği λ_+^0 sonsuz seyreltiklikteki sulu çözelti için $11,894 \text{ mS}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$ ($0,011894 \text{ cm}^2/\Omega\cdot\text{mol}$) ve asetat anyonu (CH_3COO^-) için λ_-^0 değeri ise $4,09 \text{ mS}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$ ($0,00409 \text{ cm}^2/\Omega\cdot\text{mol}$) olarak belirlenmiştir (Vany'sek, 2000). Bu değerleri kullanarak $D_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}^0$, yani sonsuz seyreltiklikteki kalsiyum asetatın sulu çözeltiler içindeki difüzyon katsayısı $1,215 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ olarak hesaplanmıştır.

Stokes-Einstein denkleminde bu veriler uygulandığında ve sonsuz seyreltilmiş bir çözeltide viskozite suyun viskozitesine eşit olduğundan kalsiyum asetatın sulu çözeltilerdeki difüzyon katsayısını hesaplamak için kullanılacak denklem aşağıdaki gibi olur.

$$D_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2} \mu_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}^{0,6} = 1,215 \times 10^{-9} \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{0,6} = 1,79 \times 10^{-11} \quad (7.9)$$

Yapılan deneyler sonucu elde edilen kalsiyum asetat çözelti viskozitesi denklemi ve suyun viskozitesi denklemi (Frank, Kuipers, van Swaaij, 1996) kullanılarak, kalsiyum asetatın sulu çözeltilerdeki difüzyon katsayısı için aşağıdaki denklem elde edilmiştir.

$$D_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = 0,0089 - 0,023 * x_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2} * 10^{-9} * e^{\frac{-1017,5}{T}} \quad (7.10)$$

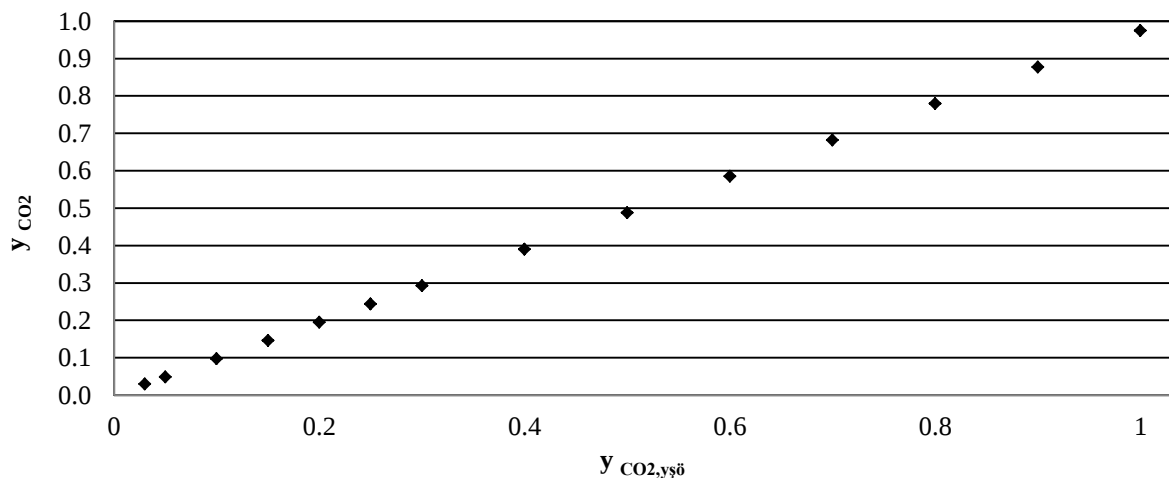
Burada, difüzyonun ve sıcaklığın birimleri sırasıyla m/s ve K'dir. Çözeltinin kütle kesri x olarak gösterilmiştir.

7.3. Kalsiyum Asetat – Karbon Dioksit Arasında Gerçekleşen Reaksiyonun Hız İfadesinin Elde Edilmesinin Sonuçları

Bu kısımda kalsiyum asetat çözeltisi içerisinde karbon dioksitin absorpsiyonu sırasında meydana gelen reaksiyonun, reaksiyon hız ifadesinin elde edilmesi için yapılan çalışmaların sonuçları verilmiştir.

Deneylerde sisteme gönderilen gaz, yıkama şişesinden geçirilip suya doymun halde sisteme gönderilmiştir. Bunun için suya doyurulmuş gazların yeni kompozisyonları reaksiyon deneylerinde çalışılan aralıklarda hesaplanmıştır.

Yıkama şişesine sabit sıcaklıkta farklı oranlarda gönderilen karbon dioksit ve azot karışım gazları suya doymun hale getirildikten sonra reaktöre giren gazın kompozisyonu hesaplanmıştır. Elde edilen bu suya doymun gaz karışımlarının kompozisyonları ve sıkıştırılabilirlik faktörleri Çizelge 7.15'te verilmiştir.



Şekil 7.7. Sabit sıcaklıkta ($T=293$ K) yıkama şişesine beslenen karbon dioksit – azot karışım gazlarının suya doyurulduktan sonra reaktöre girişteki karbon dioksit kompozisyonu değişimi

Çizelge 7.15. Sabit sıcaklıkta ($T=293$ K) farklı oranlarda yıkama şişesinden geçirilen karbon dioksit ve azot karışım gazlarının suya doyurulması ile elde edilen ve reaktöre gönderilen gazların kompozisyonları ve sıkıştırılabilirlik faktörleri

P_{su}^0 , mmHg	Yıkama şişesine beslenen gaz		$\mathcal{H}_s$ kg su/ kg kuru gaz	Reaktöre beslenen gaz (yıkama şişesi çıkışı)			
	% CO ₂	% N ₂		y_{H_2O}	y_{CO_2}	y_{N_2}	z
17,5	3	97	0,017	0,025	0,029	0,945	0,9993
17,5	5	95	0,017	0,025	0,049	0,926	0,9992
17,5	10	90	0,016	0,025	0,097	0,877	0,9991
17,5	15	85	0,016	0,025	0,146	0,828	0,9989
17,5	20	80	0,015	0,025	0,195	0,780	0,9987
17,5	25	75	0,015	0,025	0,244	0,731	0,9985
17,5	30	70	0,015	0,025	0,292	0,682	0,9983
17,5	40	60	0,014	0,025	0,390	0,585	0,9979
17,5	50	50	0,013	0,025	0,487	0,487	0,9974
17,5	60	40	0,013	0,025	0,585	0,390	0,9969
17,5	70	30	0,012	0,025	0,682	0,292	0,9964
17,5	80	20	0,012	0,025	0,780	0,195	0,9958
17,5	90	10	0,011	0,025	0,877	0,097	0,9953
17,5	100	0	0,011	0,025	0,975	0,000	0,9946

Sabit sıcaklıkta ($T=293$ K) yıkama şişesine gönderilen karışım gazındaki karbon dioksit miktarına $y_{CO_2,yşö}$ bağlı olarak değişen (Şekil 7.7), reaktöre giren suya doymuş karışım gazının içindeki karbon dioksit kompozisyonunu hesaplamak için MATLAB programında elde edilen denklem aşağıda verilmiştir ($R^2=1$).

$$y_{CO_2} = 0,9745 y_{CO_2,yşö} \quad (7.11)$$

Burada, y_{CO_2} reaktöre giren suya doymuş gaz içindeki karbon dioksit mol kesri, $y_{CO_2,yşö}$ ise yıkama şişesi öncesi azot gazı ile hazırlanan karışımın içindeki karbon dioksit mol kesridir.

Aynı zamanda, farklı karbon dioksit – azot karışım gazı kompozisyonlardaki gazlar için suya doyurulduktan sonra (sabit sıcaklık $T=273$ K) elde edilen gaz karışımları için hesaplanan sıkıştırılabilirlik faktörleri (z) için de MATLAB programı ile eğri uydurma yapılmış ve aşağıdaki denklem elde edilmiştir ($R^2=0.9997$).

$$z = -0,001616 (y_{\text{CO}_2, y_{\text{şö}}})^2 - 0,003161 y_{\text{CO}_2, y_{\text{şö}}} + 0,9994 \quad (7.12)$$

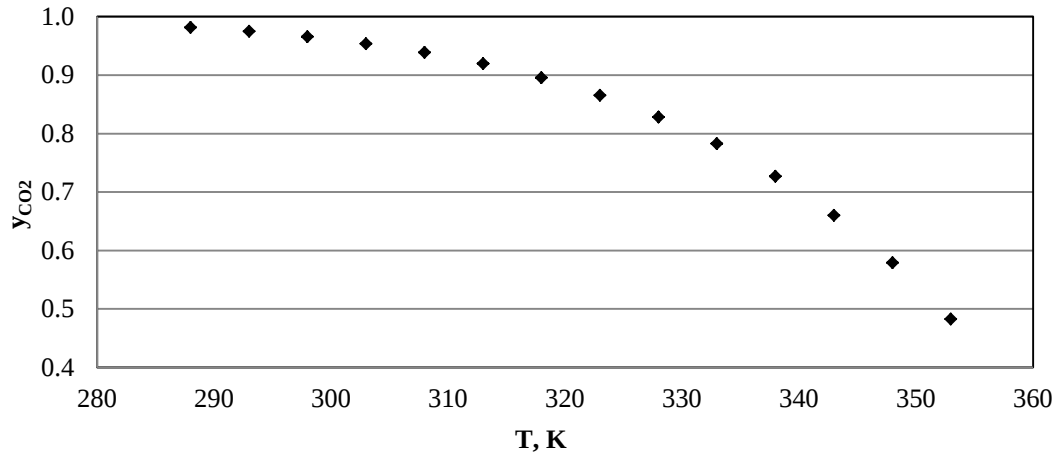
Benzer şekilde saf karbon dioksit gazının kullanıldığı farklı sıcaklıklardaki deneyler için, yıkama şişesinden çıkan suya doyurulmuş reaktöre giren gazın kompozisyonları Çizelge 7.16’da verilmiştir.

Bu çizelgede (Çizelge 7.16) aynı zamanda bu gaz karışımlarının (suya doyurulmuş farklı sıcaklıklardaki karbon dioksit gazı) Peng-Robinson modeline göre sıkıştırılabilirlik faktörleri de sunulmuştur. Deneylerin yapıldığı sıcaklık aralığında suya doymun bir şekilde reaktöre beslenen gazın kompozisyon aralığında hesaplanan bu değerler reaksiyon hızı hesaplamalarında kullanılmıştır.

Çizelge 7.16. Saf karbon dioksit gazının suya doyurulması ile elde edilen ve reaktöre gönderilen gaz karışımının farklı sıcaklıklardaki karışım kompozisyonları ve sıkıştırılabilirlik faktörleri

T (K)	P_{su}^0 , mmHg	$\mathcal{H}_s$ kg su/ kg kuru CO_2	Reaktöre beslenen gaz (yıkama şişesi çıkışı)		
			y_{N_2}	y_{CO_2}	z
288	12,7	0,008	0,019	0,981	0,9944
293	17,5	0,011	0,025	0,975	0,9946
298	23,7	0,015	0,035	0,965	0,9948
303	31,7	0,020	0,046	0,954	0,9950
308	42,1	0,027	0,061	0,939	0,9951
313	55,2	0,036	0,081	0,919	0,9952
318	71,7	0,048	0,105	0,895	0,9953
323	92,3	0,064	0,135	0,865	0,9954
328	117,8	0,085	0,172	0,828	0,9953
333	149,0	0,114	0,217	0,783	0,9953
338	187,1	0,154	0,273	0,727	0,9952
343	233,2	0,211	0,340	0,660	0,9950
348	288,5	0,298	0,421	0,579	0,9947
353	354,5	0,439	0,517	0,483	0,9943

Yıkama şişesine saf olarak beslenen karbon dioksit gazı, farklı sıcaklıklarda suya doyurulduktan sonra kompozisyonu Şekil 7.8’deki gibi değişmektedir.



Şekil 7.8. Yıkama şişesine beslenen saf karbon dioksit gazının suya doyurulduktan sonra reaktöre giriş kompozisyonunun sıcaklıkla değişimi

Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde suya doygun gazın içindeki karbon dioksit miktarını hesaplayabilmek için elde edilen verileri kullanarak MATLAB programı ile eğri uyurma yapılmıştır ve aşağıdaki denklem elde edilmiştir ($R^2=0,9999$) .

$$y_{CO_2} = -1,585 * 10^{-6} T^3 + 0,001383 T^2 - 0,4041 T + 40,52 \quad (7.13)$$

Bu denklemde y_{CO_2} , yıkama şişesinden çıkan ve reaktöre beslenen gazın içindeki karbon dioksit mol kesri, T ise K cinsinden sıcaklıktır.

Aynı zamanda, farklı sıcaklıklardaki ve kompozisyonlardaki karbon dioksit – su buharı gaz karışımları için hesaplanan sıkıştırılabilirlik faktörleri (z) için de MATLAB programı ile eğri uyurma yapılmış ve aşağıdaki denklem elde edilmiştir ($R^2=0,9935$).

$$z = -1,016 * 10^{-8} T^3 + 8,843 * 10^{-6} T^2 - 0,002528 T + 1,232 \quad (7.14)$$

Elde edilen bu yıkama şişesi sonrası karbon dioksit molar kesir ve sıkıştırılabilirlik faktörleri denklemleri yapılan tüm deneylerin hesaplamalarında kullanılmıştır.

7.3.1. Kalsiyum asetat konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğine etkisinin sonuçları

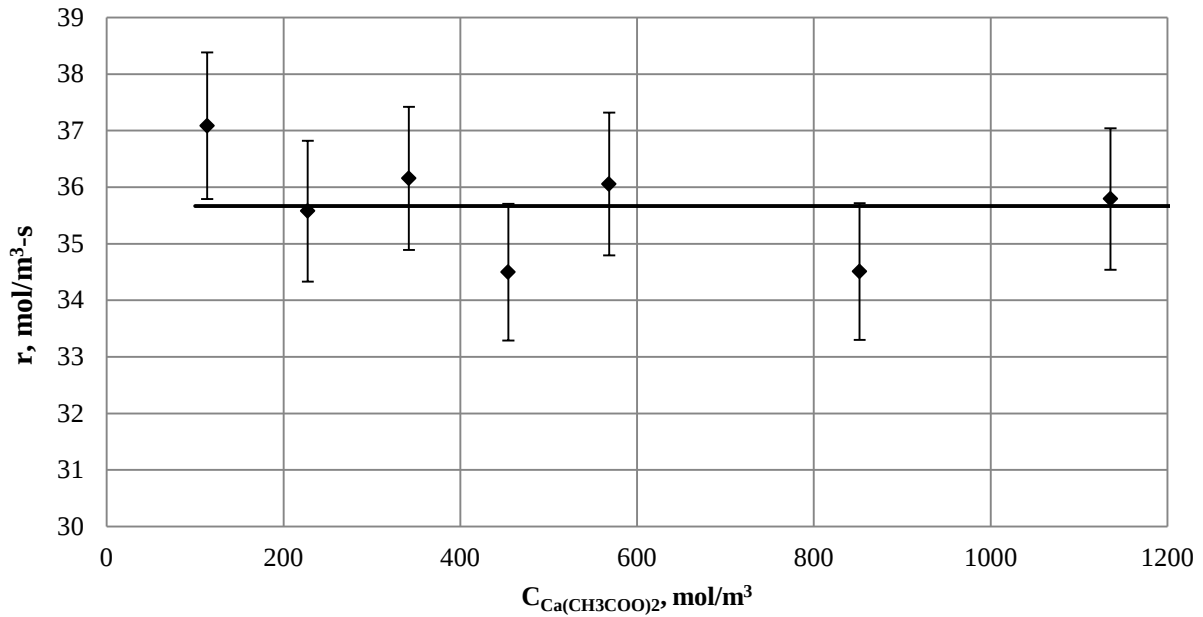
Kalsiyum asetat konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğine etkisini incelemek için sabit sıcaklıkta, saf karbon dioksit ile 7 farklı çözelti konsantrasyonunda deneyler yapılmıştır ve Kısım 5.3'te anlatıldığı gibi hesaplamalar yapılmıştır.

Hesaplanan reaksiyon hızları Çizelge 7.17 ve Şekil 7.9'da sunulmuştur. Bu deneyler her konsantrasyon için 3 kere tekrarlanmış olup, tekrarların ortalaması alınmış ve bu değerler sunulmuştur. Reaksiyon hızı hesaplamalarında çalışılan sıcaklıktaki yıkama şişesinden geçirilen saf karbon dioksit gazının reaktöre giriş öncesi aldığı nemi hesaplamak için doygunluk nemi (Eş. 5.37) ve sıkıştırılabilirlik faktörü (Eş. 7.14) kullanılmıştır.

Çizelge 7.17. Sabit sıcaklık ($T=287\text{ K}$) ve saf karbon dioksit (yıkama şişesi öncesi) ile farklı konsantrasyondaki kalsiyum asetat çözeltileri ile yapılan deneylerin verileri ve sonuçları

% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, g/L	$C_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}$, mol/m ³	r_f , mol/m ³ -s
2,00	113,7	37,0859
4,01	227,5	35,5759
6,02	341,9	36,1543
8,00	454,3	34,4968
10,01	568,4	36,0548
15,01	851,8	34,5078
20,01	1135,6	35,7915

Elde edilen sonuçlara bakıldığında, reaksiyon hızının aynı sıcaklıktaki farklı kalsiyum asetat çözeltilerine göre değişmediği görülmektedir. Bu sonuç, karbon dioksit absorpsiyonu reaksiyonlarının araştırıldığı literatür sonuçları ile uyum göstermektedir (Derks, Kleingeld, van Aken, Hogendoorn, Versteeg, 2006; Darde ve diğerleri, 2011; Luo ve diğerleri 2015).



Şekil 7.9. Sabit sıcaklık ($T=287$ K) ve saf karbon dioksit (yıkama şişesi öncesi) ile farklı derişimdeki kalsiyum asetat çözeltilerinin reaksiyon hızları (%3,5 hata barlı)

Çizelge 7.17’de verilen sonuçlara göre çizilen grafikte (Şekil 7.9) reaksiyon hızlarının ortalaması alındığında ($35,67 \text{ mol/m}^3\text{-s}$) ve bu göre her konsantrasyondaki hız değeriyle karşılaştırıldığında aradaki farkın çok az olduğu %3,5’luk hata barları ile gösterilmiştir.

Karbon dioksit absorpsiyonunda kullanılan çözeltilerin derişimleri, reaksiyon ifadesindeki karbon dioksitin konsantrasyonuna göre çok yüksek olduğundan yığın çözelti konsantrasyonunda önemli bir değişim meydana gelmemektedir. Dolayısıyla, bu tip sistemlerde reaksiyon karbon dioksit konsantrasyonunun birinci veya ikinci dereceden etkisine göre psödo birinci ($m=1$) veya psödo ikinci dereceden ($m=2$) kabul edilmektedir ve reaksiyon hız ifadesi aşağıdaki şekilde düzenlenir .

$$-r_f = k_2 \overline{C_{CO_2}}^m C_{Ca(CH_3COO)_2}^n = k_2 \overline{C_{CO_2}}^m C_{Ca(CH_3COO)_2}^1 = k_{ov} \overline{C_{CO_2}}^m \quad (7.15)$$

Burada k_{ov} psödo m. dereceden reaksiyon hız sabitidir.

Yapılan başka araştırmalarda da, farklı çözeltilerin kullanıldığı kimyasal absorpsiyon sistemlerinde absorpsiyon sırasında meydana gelen reaksiyonlar çözelti konsantrasyonundan çok yüksek olduğundan dolayı bağımsız çıkmaktadır. Dolayısıyla bu sonuç literatür ile uyumludur (Kierzkowska-Pawlak, 2012).

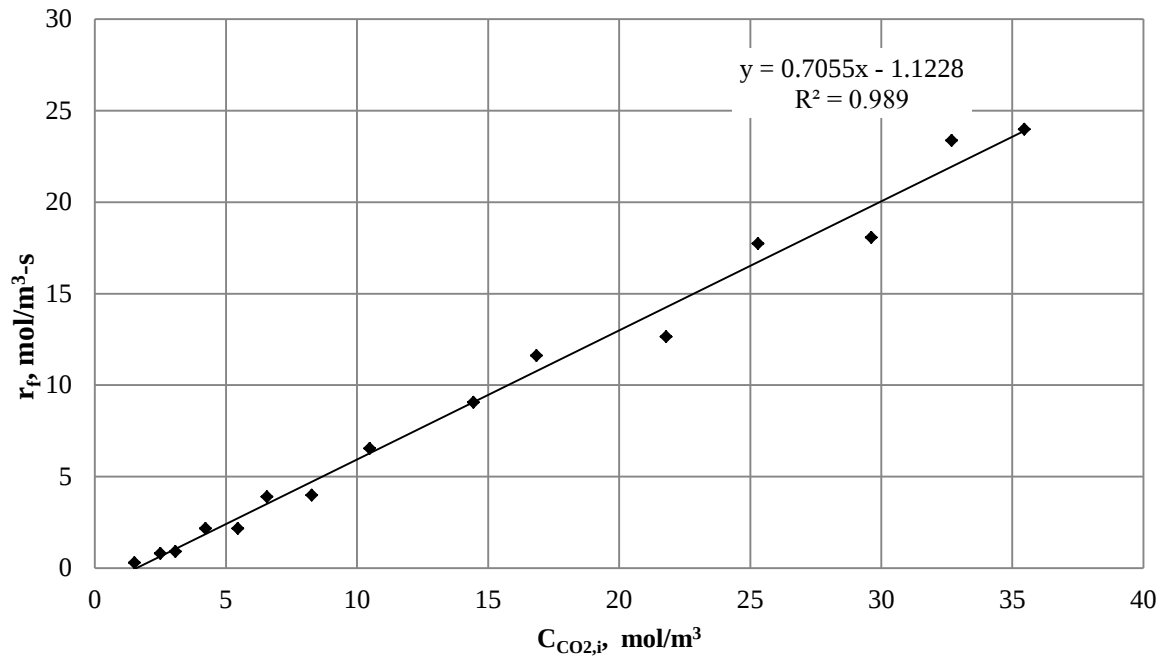
7.3.2. Karbon dioksit konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğine etkisinin sonuçları

Karbon dioksit konsantrasyonunun reaksiyon hızına etkisinin incelenmesinde sabit çözelti konsantrasyonu ve sabit sıcaklıkta 15 farklı deney yapılmıştır. Deneysel verilerle Kısım 5.3'te anlatılan yolla hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.18'de verilmiştir.

Çizelge 7.18. Sabit sıcaklık ($T=293\text{ K}$) ve sabit kalsiyum asetat çözelti konsantrasyonunda ($C_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}=341\text{ mol/m}^3$) farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltileri ile yapılan deneylerin verileri ve sonuçları

Yıkama şişesine beslenen gazdaki % CO_2 , v/v	Reaktöre giren gaz içindeki $C_{\text{CO}_2,\text{gaz}}$, mol/m^3	$H_{\text{CO}_2}^{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}$, $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$	$C_{\text{CO}_2,\text{b}}$, mol/m^3	r_b , $\text{mol/m}^3\cdot\text{s}$
4,5	1,65	2224,55	1,52	0,30
7,0	2,55	2392,46	2,50	0,80
8,6	3,14	2392,40	3,08	0,91
11,8	4,31	2392,42	4,23	2,16
15,0	5,46	2445,06	5,46	2,17
18,3	6,66	2407,56	6,57	3,90
22,7	8,27	2445,58	8,28	3,98
31,1	11,44	2217,88	10,49	6,54
40,1	14,63	2407,23	14,44	9,06
50,0	18,32	2224,56	16,86	11,61
59,9	21,78	2445,40	21,80	12,64
69,7	25,36	2436,84	25,31	17,73
81,7	29,76	2429,97	29,62	18,06
90,4	32,94	2422,40	32,70	23,36
100,0	36,12	2392,66	35,46	23,97

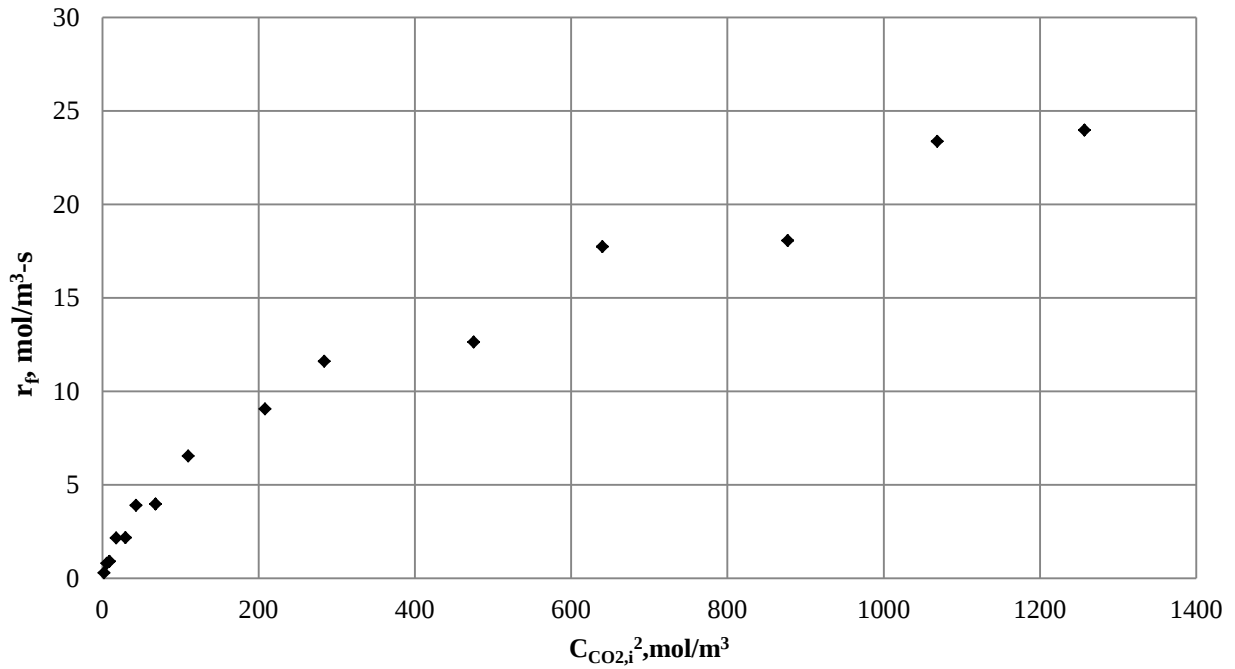
Bu veriler grafiğe geçirildiğinde Şekil 7.10 elde edilir. Verilere uygun lineer eğilim çizgisi eklendiğinde açıkça görülmektedir ki reaksiyon hızı, sıvıdaki karbon dioksit konsantrasyonuna birinci mertebeden bağlıdır. Özellikle endüstriyel baca gazı kompozisyonlarına denk gelen karbon dioksit konsantrasyonlarında (hacimce %3-14 arasında değişen değer kullanılan yakıt tipine göre farklılık göstermektedir) bu yine açıkça görülmektedir.



Şekil 7.10. Sabit sıcaklık ($T=293$ K) ve sabit kalsiyum asetat çözelti konsantrasyonunda ($C_{Ca(CH_3COO)_2}=341$ mol/m³) farklı karbon dioksit konsantrasyonlarında yapılan deneylerin sonucunda elde edilen reaksiyon hızlarının sıvıdaki karbon dioksit göre birinci dereceden bağlı olduğunun gösterilmesi

Reaksiyonun karbon dioksit ikinci dereceden bağıllığının olasılığı da irdelenmiş olup, sonuçlar Şekil 7.11’de gösterilmiştir. Bunun için deney verilerinden elde edilen reaksiyon hızı sonuçları, karbon dioksit konsantrasyonunun karesi alınıp grafiğe geçirilmiştir.

Şekilden açıkça görülmektedir ki, özellikle düşük karbon dioksit konsantrasyonlarında, yani endüstriyel baca gazı değerlerinde (hacimce %3-14) reaksiyon hızı ve ikinci dereceden karbon dioksit konsantrasyonu bağıllığı kesinlikle uyum içerisinde değildir.



Şekil 7.11. Sabit sıcaklık ($T=293$ K) ve sabit kalsiyum asetat çözelti konsantrasyonunda ($C_{Ca(CH_3COO)_2}=341$ mol/m³) farklı karbon dioksit konsantrasyonlarında yapılan deneylerin sonucunda elde edilen reaksiyon hızlarının sıvıdaki karbon dioksit göre ikinci dereceden bağlı olduğu olasılığının irdelenmesi

Bu sonuçlar, kalsiyum asetat ile karbon dioksitin absorpsiyonu sisteminde meydana gelen reaksiyonun, diğer karbon dioksit için kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon sistemlerdeki reaksiyonlar gibi karbon dioksit psödo birinci mertebeden bağlı olduğunu göstermektedir (Derks ve diğerleri, 2006; Darde ve diğerleri, 2011; Luo ve diğerleri, 2015; van Swaaij ve Versteeg; 1992). Dolayısıyla, reaksiyon hız ifadesi aşağıdaki gibi düzenlenebilir.

$$-r_f = k_2 C_{Ca(CH_3COO)_2} \overline{C_{CO_2}} = k_{ov} \overline{C_{CO_2}} \quad (7.16)$$

7.3.3. Sıcaklığın reaksiyon kinetiğine etkisinin sonuçları

Reaksiyonun sıcaklık değişimini incelemek için aynı konsantrasyondaki kalsiyum asetat çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki absorpsiyon verileri elde edilip Kısım 5.3'te anlatılan gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 7.19 ve Şekil 7.12'de verilmiştir.

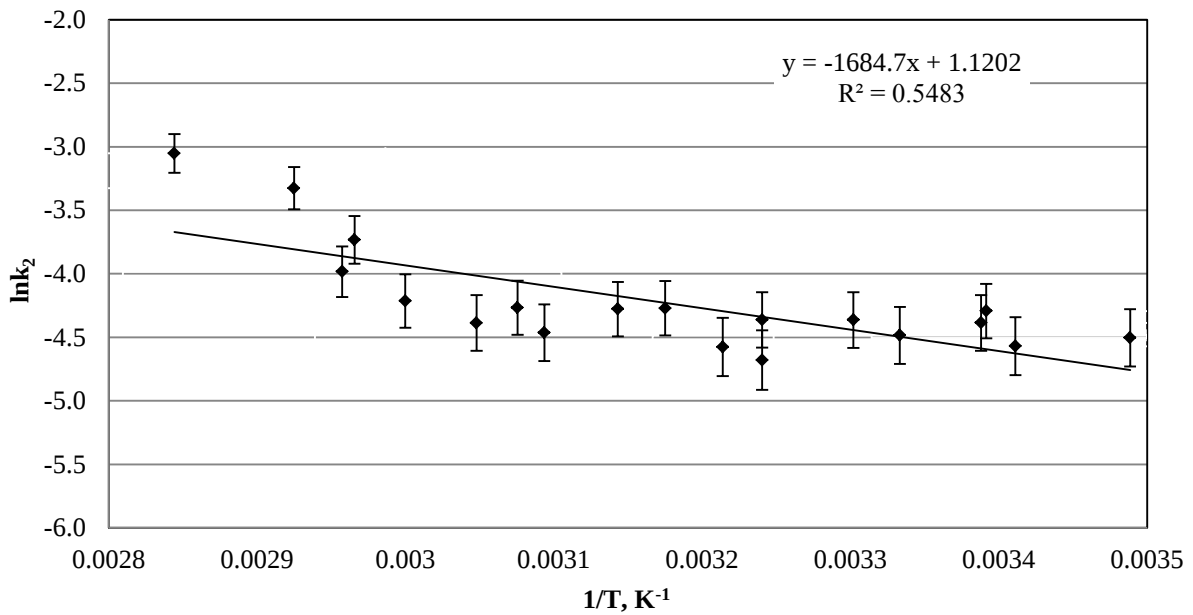
Çizelge 7.19. Sabit çözelti konsantrasyonu ($C_{Ca(CH_3COO)_2}=341 \text{ mol/m}^3$) ve saf karbon dioksit gazı (yıkama şişesi girişi) ile farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin verileri ve sonuçları

T, K	r, mol/m ³ -s	y _{CO₂}	H _{CO₂} ^{Ca(CH₃COO)₂,} Pa-m ³ /mol	k ₂ , m ³ /mol-s
286,65	33,95	0,9854	1942	0,0111
293,15	25,74	0,9733	2393	0,0104
294,85	32,01	0,9702	2523	0,0137
295,15	28,66	0,9696	2546	0,0125
300,00	22,64	0,9597	2951	0,0113
302,85	23,23	0,9530	3212	0,0127
308,60	19,23	0,9365	3792	0,0127
308,60	14,07	0,9365	3792	0,0093
311,15	14,23	0,0015	4074	0,0103
314,95	17,37	0,9119	4524	0,0140
318,15	15,42	0,8961	4932	0,0139
323,25	10,82	0,8654	5641	0,0115
325,15	12,37	0,8520	5924	0,0140
328,10	9,91	0,8289	6385	0,0124
333,35	9,69	0,7799	7272	0,0148
337,20	13,59	0,7371	7981	0,0239
338,15	10,16	0,7255	8164	0,0186
341,90	16,56	0,6759	8916	0,0359
351,60	13,30	0,5147	11106	0,0473

Literatürde yapılan çalışmalarda, sıcaklığın reaksiyon kinetiğine olan etkisini incelerken çalışılan en yüksek sıcaklık değeri 333 K (60°C) olarak alınmıştır (Derks ve diğerleri, 2006; Kierzkowska-Pawlak, 2012; Luo ve diğerleri, 2015). Bu çalışmada yaklaşık olarak 352 K'e (79°C) kadar sıcaklığın etkisine bakılmıştır. Çizelge 7.19'dan görüldüğü üzere, sıcaklık yükseldikçe yıkama şişesinden geçirilen saf CO₂ gazı daha fazla su buharı taşımaktadır, bu da yıkama şişesi çıkışında reaktöre gönderilen gazın içerisindeki karbon dioksit miktarının (y_{CO₂}) oldukça azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, gaz haznesine hapsedilen karbon dioksit gaz miktarı düştüğünden, bu gazla dengede olan sıvı tarafındaki gaz miktarı da düşmektedir.

Çizelge 7.19 incelendiğinde sıcaklık yaklaşık 286 K'den (13°C'tan) 351,6K'e (78°C'a) kadar değiştirildiğinde reaksiyon hızı, r_f, sıcaklıkla düşmektedir; bu düşüş belirtilen

sıcaklık aralığında yaklaşık 3 kat olmaktadır. Aynı zamanda, sıcaklık arttıkça, reaktöre gönderilen gazın içindeki su buharı miktarının arttığı yukarıda belirtilmiştir. Artan sıcaklıkla gaz içindeki karbon dioksit miktarı (y_{CO_2}) neredeyse yarıya düşmüştür. Öte yandan sıcaklık artışı ile Henry sabiti de yaklaşık 5 kat artmaktadır; bu da karbon dioksitin gaz fazından sıvı fazına geçmesini cazip kılmamaktadır (Eş. 5.61 ve Eş. 5.62). Dolayısıyla, ara yüzeydeki karbon dioksit konsantrasyonu artan sıcaklıkla yaklaşık 10 kat düşüş göstermiştir. Net sonuç ise, reaksiyon hız sabitinin (k_2) incelenmesinden anlaşılabilir. Görüldüğü gibi belirtilen sıcaklık aralığında, k_2 sıcaklık ile yaklaşık 3 kat artış göstermiştir. Eş. 5.63'e bakıldığında, belirtilen nedenlerden dolayı 1/3 oranında düşen reaksiyon hızı ve 1/10 oranında düşen ara yüzey karbon dioksit konsantrasyonu (dolayısıyla ortalama karbon dioksit konsantrasyonu), reaksiyon hız sabitinin yaklaşık olarak 3 kat artmasını sağlamıştır.



Şekil 7.12. Sabit çözelti konsantrasyonu ($C_{Ca(CH_3COO)_2}=341 \text{ mol/m}^3$) ve saf karbon dioksit gazı (yıkama şişesi öncesi) ile farklı sıcaklıklarda yapılan deney sonuçları (%5'lik hata barlı)

Gerekli işlemler yapıldığında $1/T$ 'ye karşı ($\ln k_2$) değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi, ordinatı kestiği değerden ise Arrhenius sabitini hesaplamak mümkündür. Buna göre aktivasyon enerjisi, E_a , 14007 J/mol (3,345 kcal/mol), Arrhenius sabiti ise 3,07 m³/mol-s olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla, reaksiyon hız ifadesi (Eş. 5.57, Eş. 5.58, Eş. 5.60) aşağıdaki şekilde düzenlenmiştir.

$$-r_f = k_{ov} C_{CO_2,i} = (3,07 e^{\frac{-14007}{RT}} C_{Ca(CH_3COO)_2}) \bar{C}_{CO_2} \quad (7.17)$$

Bu sonuçlar ile belirlenen reaksiyon hızı değerlerinin ve k_2 değerlerinin yeterince yüksek olmasından dolayı, konvansiyonel karbon dioksit tutma sistemlerindeki yüksek sıcaklık ve basınçta çalışılma gerekliliği ortadan kalkmaktadır. Atmosfer basıncında ve çok yüksek olmayan sıcaklıklarda absorpsiyon işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulmamasının bir avantajı da suyun fazla buharlaşmayacağı ve buharlaşma kayıplarının olmayacağıdır.

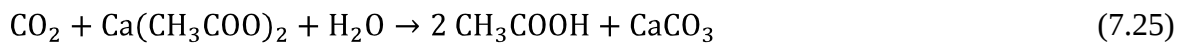
7.3.4. Reaksiyon kinetiğinin elde edilmesinde ulaşılan sonuçların genel değerlendirilmesi ve reaksiyon mekanizmasının oluşturulması

Tüm bu sonuçlar göstermektedir ki sulu kalsiyum asetat çözeltisi içerisinde karbon dioksitin absorpsiyonu sırasında meydana gelen reaksiyon, psödo birinci dereceden bir reaksiyondur.

Elde edilen sonuçlara göre, karbon dioksit sulu kalsiyum asetat çözeltisine absorplandığında aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir.



Bu reaksiyon mekanizmasına göre de toplu reaksiyon aşağıdaki gibi ifade edilebilir.



Bu sonuç literatürdeki absorpsiyon sistemleri ile uyum içerisinde. Karbon dioksitin kimyasal absorpsiyonunda genel olarak reaksiyonlar psödo birinci derecedendir.

Kullanılan çözelti konsantrasyonu, absorplanan karbon dioksit oranla çok yüksek olduğundan dolayı proses sırasında (reaksiyon sırasında) çözeltinin konsantrasyonunda çok küçük değişimler meydana gelmektedir. Dolayısıyla, reaksiyonlar çözelti konsantrasyonundan bağımsız olarak psödo birinci dereceden olmaktadır.

7.4. Karıştırmalı Hücre Reaktör Düzenğinde Kütle Transferi Çalışmalarının Sonuçları

Karıştırmalı hücre reaktör reaksiyon çalışmalarının yanı sıra kütle transfer çalışmalarının da sıklıkla uygulandığı bir ekipman olduğundan dolayı bu doktora çalışmasında kütle transfer çalışmaları yapılmıştır. Kolay hesaplanabilir bir gaz-sıvı ara yüzeyine sahip olduğundan dolayı da direkt olarak kütle transfer katsayısının bulunması için ideal bir ekipmandır.

Kütle transfer çalışmaları için Kısım 5.4.1’de de anlatıldığı gibi öncelikle fiziksel kütle transfer katsayısının bulunması için oksijen absorpsiyon / desorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Ardından kimyasal kütle transfer katsayısını bulmak için reaksiyon deneylerinde elde edilen sonuçlar kullanılarak, reaksiyonun absorpsiyona katkısını belirlemek için Hatta sayısı ve artış faktörü hesabı yapılmıştır.

Hesaplanan Hatta sayısı ve artış faktörüne göre de kimyasal reaksiyonlu absorpsiyonun Kısım 5.4.2’te anlatılan rejimlerden hangisine denk geldiği konusunda bilgi sahibi olunmuştur.

7.4.1. Karıştırmalı hücre reaktörde fiziksel kütle transfer katsayısının bulunmasının sonuçları

Karıştırmalı hücre reaktörde fiziksel kütle transfer katsayısının bulunması için oksijen absorpsiyon/desorpsiyon yöntemi uygulanmıştır. İki kere oksijen desorpsiyonu ve bir kere de oksijen absorpsiyonu yöntemi uygulanmıştır. Daha sonra bu değerlerin ortalaması alınarak oksijen için fiziksel kütle transfer katsayısı hesaplanmıştır. Ardından, Kısım 5.4.1’de anlatıldığı gibi düzeltme faktörü ile sistem için karbon dioksitin fiziksel kütle transfer katsayısı hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 7.20’de sunulmuştur.

Çizelge 7.20. Karıştırılmalı hücre reaktör için oksijen absorpsiyon/desorpsiyon yöntemlerinin sonuçları

	$k_{L,O_2}^0 \times 10^6, \text{ m/s}$	$k_L^0 \times 10^6, \text{ m/s}$
Desorpsiyon Deneyi	9,953	7,963
Desorpsiyon Deneyi	7,085	5,668
Absorpsiyon Deneyi	8,336	6,669

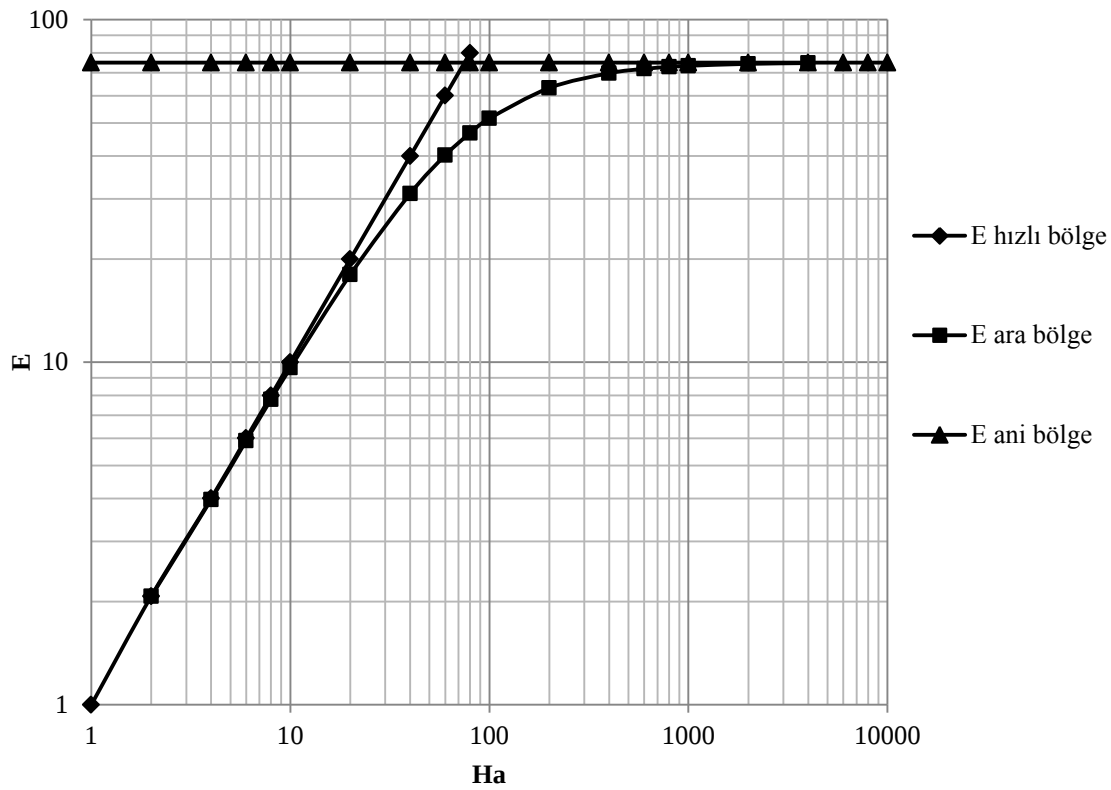
Çizelge 7.20'e bakıldığında, desorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçların ortalaması alındığında, fiziksel kütle transfer katsayısı değeri $6,815 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ 'dir. Bu değer, absorpsiyon deneyinin sonucuna oldukça yakındır. Bu değer ile absorpsiyon değerinin de ortalaması alındığında, karıştırılmalı hücre reaktör için fiziksel kütle transfer katsayısı, k_L^0 , $6,742 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ olarak belirlenmiştir. Mertebe olarak bu sonuç literatür ile oldukça uyum sağlamaktadır (Kierzkowska-Pawlak, 2012; Espen, 2011; Zhang ve diğerleri, 2014; Portugal, Magalhães, Mendes, 2008).

7.4.2. Karıştırılmalı hücre reaktörde Hatta sayısı ve artış faktörünün belirlenmesi

Reaksiyonun absorpsiyona olan katkısını ölçebilmek için karıştırılmalı hücre reaktörde Hatta sayısı ve artış faktörleri belirlenmiştir.

Şekil 7.13'te Kısım 5.4.2'te anlatılmış olan bölgelerin Hatta sayısı ve artış faktörü değişimleri görülmektedir. Bu grafikten de anlaşılacağı gibi reaksiyon ani bölgeye denk geliyorsa, artış faktörü Hatta sayısından bağımsızlaşır ve maksimum artış faktörüne eşit olmaktadır. Eğer hızlı bölgeye denk geliyorsa, artış faktörü Hatta sayısına eşit olmaktadır. Bu iki bölge arasında kalan ara bölgeye denk geliyorsa da, düşük Hatta sayılarında hızlı bölge gibi bir davranış sergilerken yükselen Hatta sayısı ile birlikte, maksimum artış faktörüne doğru kayar ve belirli bir Hatta sayısı değerinden sonra da ani bölgeye geçiş yapar.

Karıştırılmalı hücre reaktör için yapılan deneylerle hesaplanan fiziksel kütle transfer katsayısı kullanılarak Hatta sayıları (Ha) ve artış faktörü (E) Kısım 5.4.2'deki gibi hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 7.21'de görülmektedir.

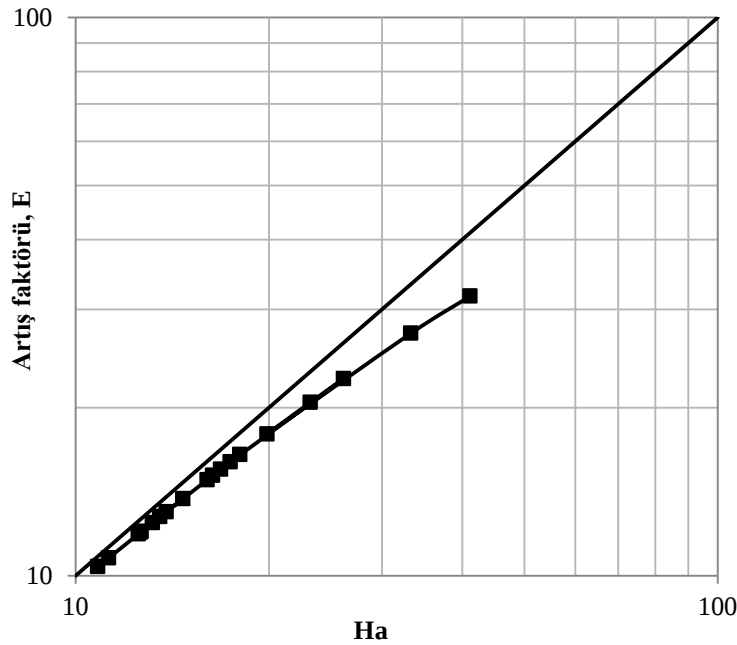


Şekil 7.13. Hatta sayısı ve artış faktörü (E) değerlerine göre reaksiyon bölgeleri

Çizelge 7.21. Karıştırılmalı hücre reaktör için Ha sayısı ve artış faktörü değerleri

T, K	r, mol/m ³ -s	k ₂ , m ³ /mol-s	D x 10 ⁹ , m ² /s	Ha	E
286,7	33,955	0,0111	1,41	10,83	1,31
293,2	25,744	0,0104	1,63	11,26	2,04
294,9	32,014	0,0137	1,70	13,18	3,71
295,2	28,655	0,0125	1,71	12,62	5,07
300,0	22,637	0,0113	1,89	12,67	6,18
302,9	23,234	0,0127	2,01	13,85	7,30
308,6	19,230	0,0127	2,26	14,70	10,49
308,6	14,070	0,0093	2,26	12,54	11,12
311,2	14,232	0,0103	2,37	13,54	12,50
315,0	17,367	0,0140	2,55	16,37	15,23
318,2	15,420	0,0139	2,71	16,83	15,91
323,3	10,817	0,0115	2,98	16,04	15,71
325,2	12,374	0,0140	3,09	18,03	17,86
328,1	9,914	0,0124	3,25	17,43	17,33
333,4	9,689	0,0148	3,56	19,89	19,86
337,2	13,592	0,0239	3,80	26,14	25,97
338,2	10,160	0,0186	3,86	23,22	23,13
341,9	16,564	0,0359	4,10	33,28	33,25
351,6	13,299	0,0473	4,78	41,15	41,12

Hesaplanan Hatta ve artış faktörü değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 7.14), açıkça görülmektedir ki, düşük Hatta sayılarında hızlı reaksiyon bölgesine yakın bölgede bulunulurken yüksek Hatta sayılarına çıkıldığında ara bölgeye geçiş yapmaya başlamaktadır. Yani reaksiyon bu şartlarda ara bölgenin başladığı noktalara denk gelmektedir.



Şekil 7.14. Karıştırmalı hücre reaktör için Ha sayısı ve artış faktörü değerleri

Ortalama artış faktörü, karıştırmalı hücre reaktörde mevcut şartlar için 18 olarak hesaplanmıştır. Şekil 7.13 ve Şekil 7.14'ya bakıldığında, bu değer hızlı reaksiyon bölgesine çok yakındır. Dolayısıyla, Eş. 5.79 ve Eş. 5.80 kullanılarak artış faktörünü belirlemek mümkündür.

7.5. Islak Dış Duvarlı Kolonda Kütle Transferi Çalışmalarının Sonuçları

Islak dış duvarlı kolon, Kısım 5.5'te de anlatıldığı gibi laboratuvarlarda ve endüstride oldukça sık kullanılan bir ekipmandır. Bilinen bir gaz-sıvı arayüzeyine sahip olduğundan dolayı, karıştırmalı hücre reaktör gibi direkt olarak kütle transfer katsayısı hesaplanabildiği için araştırmalar için ideal bir ekipmandır ve literatürde de sıklıkla kullanılmaktadır.

Islak dış duvarlı kolonda kütle transferi çalışmaları için öncelikle fiziksel kütle transfer katsayısını bulmak için çalışmalar yapılmıştır. Fiziksel kütle transfer katsayısını bulmak

için üç farklı yöntem uygulanmıştır : teorik hesaplama, saf suya karbon dioksitin absorplanması ve oksijen absorpsiyon/desorpsiyon yöntemi. Bu üç yöntemden elde edilen sonuçlar irdelenmiştir.

Ardından kimyasal kütle transfer katsayısı için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sabit kalsiyum asetat çözelti konsantrasyonunda karbon dioksit ile yürütülmüştür.

Fiziksel ve kimyasal kütle transfer katsayılarının elde edilmesinin ardından reaksiyonun ıslak dış duvarlı kolondaki absorpsiyona olan katkısını anlayabilmek için Kısım 5.5.3'te anlatıldığı gibi Hatta sayısı ve artış faktörleri hesaplanmıştır.

7.5.1. Islak dış duvarlı kolonda fiziksel kütle transfer katsayısı katsayısının bulunmasının sonuçları

Camdan imal ettirilen ıslak duvarlı kolonda kütle transferi çalışmaları yapılmıştır. Bunun için öncelikle fiziksel kütle transfer katsayısının bulunması için çalışmalar yapılmıştır.

Fiziksel kütle transfer katsayısını hesaplamak için üç yöntem kullanılmıştır. İlki Kısım 5.5.1'de anlatılmış olan teorik hesaplama. İkinci yöntem, saf su ve karbon dioksitin sürekli olarak kolona beslendiği ve karbon dioksit probuyla kolon boyunca suya geçen karbon dioksit miktarının belirlendiği yoldur. Diğer yol ise oksijen desorpsiyon yöntemidir.

Çizelge 7.22'de birinci ve ikinci yöntemin, yani teorik hesaplama karbon dioksit ve saf su ile yapılan deneylerin sonuçları sunulmuştur.

Çizelge 7.22'ye bakıldığında farklı akış hızlarında, sabit karbon dioksit akış hızında yapılan deneylerde sudaki karbon dioksit miktarının artan sıvı hızıyla azaldığı görülmüştür. Bu beklenen bir sonuçtur. Kütle transfer katsayısı ise, artan hızla artış göstermiştir.

Çizelge 7.22. Islak dış duvarlı kolonda fiziksel kütle transfer katsayısının bulunmasında teorik hesap ve CO₂-su sisteminin sonuçları

$Q \times 10^6, \text{ m}^3/\text{s}$	$\delta \times 10^4, \text{ m}$	Re	$C_{\text{CO}_2, \text{L}}, \text{ mol/m}^3$	$k_L^0 \times 10^4, \text{ m/s (CO}_2\text{-su sistemi)}$	$k_L^0 \times 10^4, \text{ m/s (teorik hesap)}$
3,33	3,20	293	20,64	5,15	2,70
3,91	3,32	360	17,42	5,37	2,60
4,52	3,56	390	17,42	5,53	2,43
4,64	3,60	397	16,99	5,42	2,40
4,85	3,56	448	15,34	5,81	2,42
5,46	3,80	470	16,15	5,94	2,28
5,58	3,82	481	14,95	5,66	2,26
6,08	3,88	547	14,18	6,29	2,23
6,61	4,04	570	13,07	5,74	2,14
7,29	4,27	588	14,56	6,32	2,03

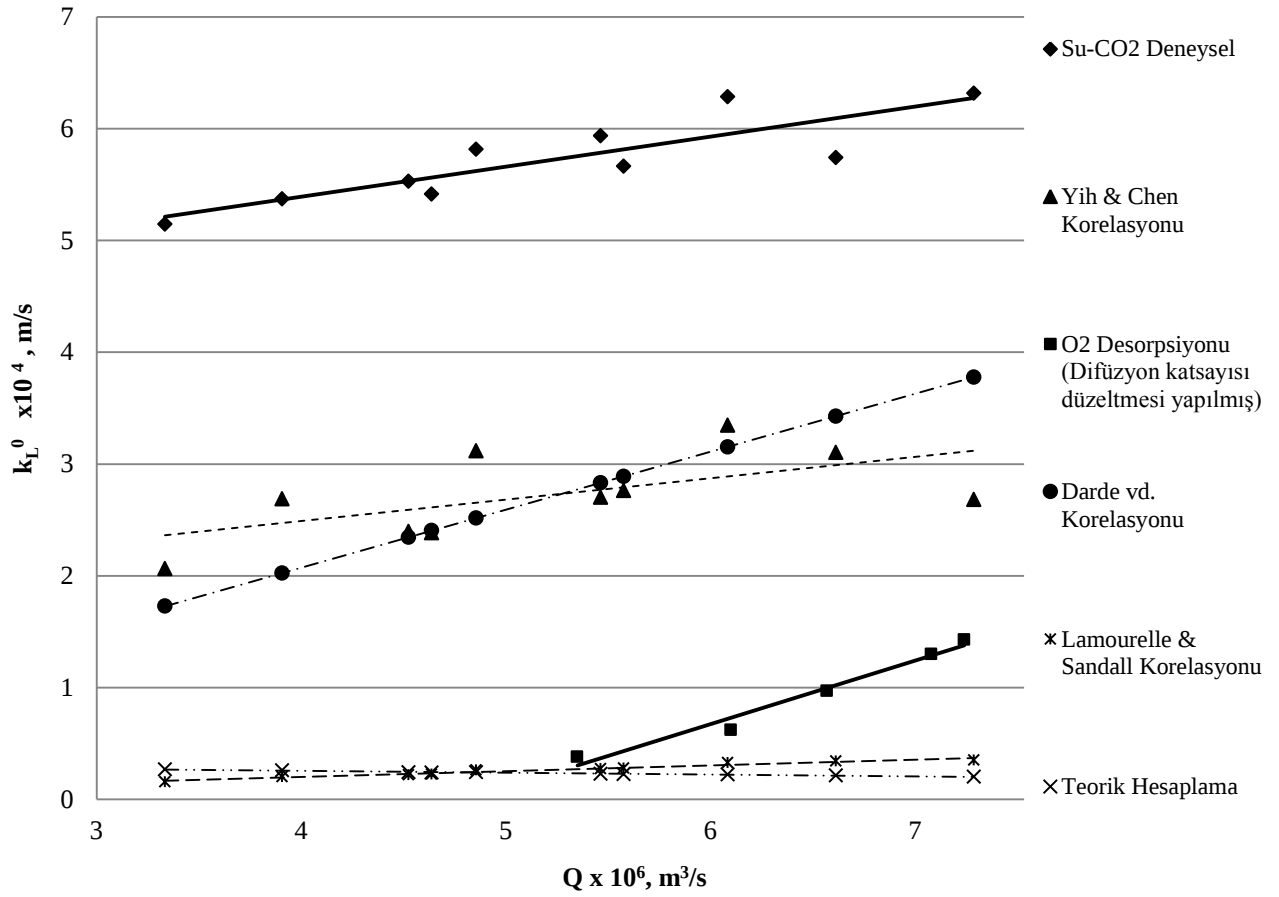
Teorik hesapta ise, farklı sıvı akış hızlarından hesaplanan film kalınlıkları (δ) kullanılarak Eş. 5.104 ile fiziksel kütle transfer katsayıları hesaplanmıştır. Sıvı akış hızlarından ıslak duvarlı kolon için hesaplanan Re sayısı değerleri 290 – 590 arasında değişmektedir. Teorik hesap, $Re < 20$ şartlarında ve daha çok yüzeyde dalgasız laminar rejimler için kullanılan bir yöntem olduğundan dolayı bu Re aralıklarında çok güvenilir değildir. Çünkü çalışılan Re aralığı, yüzeyde dalgalı laminar rejim aralığına girmektedir.

Oksijen desorpsiyon yöntemi ile yapılan deneylerin sonuçları ise Çizelge 7.23'te verilmiştir.

Çizelge 7.23. Islak dış duvarlı kolonda fiziksel kütle transfer katsayısının bulunmasında oksijen desorpsiyonu yönteminin sonuçları

$Q_L \times 10^6, \text{ m}^3/\text{s}$	$C_2 \times 10^4, \text{ kmol/m}^3$	$k_{L, O_2}^0 \times 10^4, \text{ m/s}$	$k_L^0 \times 10^4, \text{ m/s}$
5,35	2,82	0,47	0,38
6,10	2,75	0,77	0,62
6,57	2,67	1,21	0,97
7,08	2,62	1,61	1,30
7,24	2,60	1,78	1,43

DeneySEL bulgular, literatürde yer alan bazı korelasyonlarla hesaplanan değerlerle karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonuçları ise Şekil 7.15'te verilmiştir.



Şekil 7.15. Islak dış duvarlı kolon için elde edilen teorik ve deneysel verilerin literatürdeki korelasyonlarla karşılaştırılması (Yih ve Chen, 1982; Darde ve diğerleri, 2011; Lamourelle ve Sandall, 1972).

Şekil 7.15'e bakıldığında, önceden de irdelendiği gibi teorik hesaplama ile elde edilen fiziksel kütle transfer katsayısı değerleri sıvı hızıyla neredeyse hiçbir değişiklik göstermemektedir.

Bu çalışmanın deneysel bulguları ile literatürde verilen korelasyonlar ile çizilen doğrular aynı eğilimi göstermiştir. Literatürde yer alan korelasyonlar, bu çalışmada iki farklı deneysel yöntemle hesaplanmış fiziksel kütle transfer katsayısı değerlerinin arasında kalmıştır. Bunlardan yüksek olan değerler karbon dioksit – su sistemi ile yapılan deneylerden elde edilen verilerle hesaplanmış değerlerdir. Bu değerlerin yüksek çıkması, karbon dioksitin suya girdiğinde yine sudaki iyonlarla reaksiyon vermesinden dolayı olmuştur. Karbon dioksit suya girdiğinde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir.





Oluşan bu reaksiyonlar, karbon dioksitin suda absorplanmasının aslında saf fiziksel olmadığını ve kimyasal absorplanmanın olduğunu göstermektedir. Bu nedenle bu yolla hesaplanan fiziksel kütle transfer katsayılarının değerleri yüksek çıkmıştır. Literatürdeki benzer çalışmalar karşılaştırılırken bu hususa dikkat edilmesi gerekir.

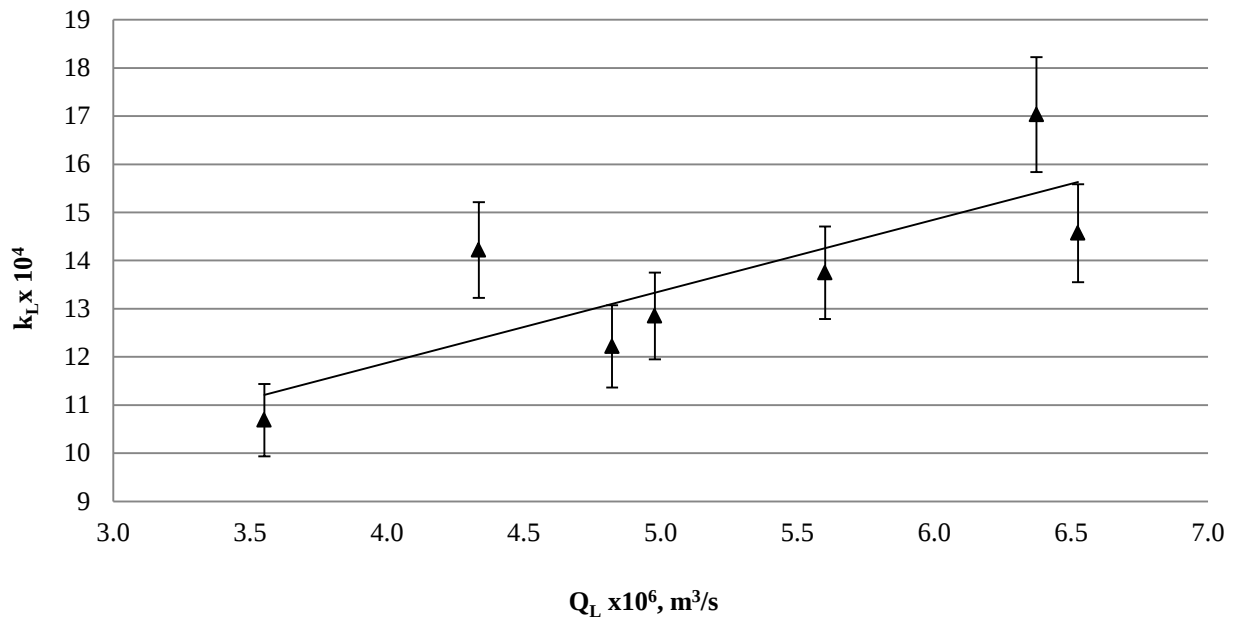
Oksijen desorpsiyonu ise tamamen fiziksel bir olaydır. Şekil 7.15 incelendiğinde, karbon dioksit – su sisteminden elde edilen değerlerle oksijen desorpsiyonu sisteminden elde edilen değerlerin paralelliği göze çarpmaktadır. Aynı zamanda literatürdeki araştırmalarda da sıkça karşılaşılan korelasyonlarla da yine büyüklük mertebesi bakımından oldukça uyum içerisinde (Darde ve diğerleri, 2011; Yih ve Chen, 1982). Dolayısıyla, kullanılan sistem için fiziksel kütle transfer katsayısı olarak bu yolla hesaplanan değerler esas olarak kabul edilmiştir. Hatta sayısı ve artış faktörü hesabında da bu değerler göz önünde bulundurulmuştur.

7.5.2. Islak dış duvarlı kolonda kimyasal kütle transfer katsayısının bulunmasının sonuçları

Islak duvarlı kolonda kimyasal kütle transfer katsayısının bulunması için yapılan çalışmalarda gaz olarak saf karbon dioksit, sıvı olarak ise 341 mol/m³ kalsiyum asetat çözeltisi kullanılmıştır. Bu absorpsiyon sisteminde, reaksiyon hız ifadesini elde etmek için yapılan deneylerin sonucunda kalsiyum asetat çözeltisi ile karbon dioksit arasında gerçekleşen reaksiyonda, reaksiyon hızının karbon dioksite göre birinci dereceden psödo olduğu sonucuna varılmıştır. Çözelti konsantrasyonu diğer absorpsiyon sistemlerinde de olduğu gibi çok yüksek olup reaksiyonda harcanan miktarla değişimi çok küçük olduğundan dolayı psödo birinci derecedendir. Dolayısıyla bu çalışmalarda da çözeltinin konsantrasyonu değiştirilmemiştir. Farklı sıvı akış hızlarında yapılan deneylerin sonucunda hesaplanan kimyasal kütle transfer katsayısı Çizelge 7.24 ve Şekil 7.16’de görülmektedir.

Çizelge 7.24. Islak duvarlı kolonda farklı sıvı akış hızlarında kimyasal kütle transfer katsayıları

$Q_{Ca(CH_3COO)_2} \times 10^6, \text{ m}^3/\text{s}$	$\delta \times 10^4, \text{ m}$	Re	$H, \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$	$C_{CO_2, i}, \text{ mol/m}^3$	$C_{CO_2, L}, \text{ mol/m}^3$	$k_L \times 10^4 \text{ m/s}$
3,55	3,07	375	1483	61,24	60,43	10,69
4,34	3,26	465	1548	58,67	63,11	14,22
4,82	3,38	517	1548	57,96	48,16	12,22
4,98	3,40	544	1594	56,90	48,16	12,85
5,60	3,51	624	1647	55,69	44,84	13,75
6,37	3,64	727	1712	52,41	45,93	17,03
6,53	3,69	728	1652	55,51	40,65	14,57

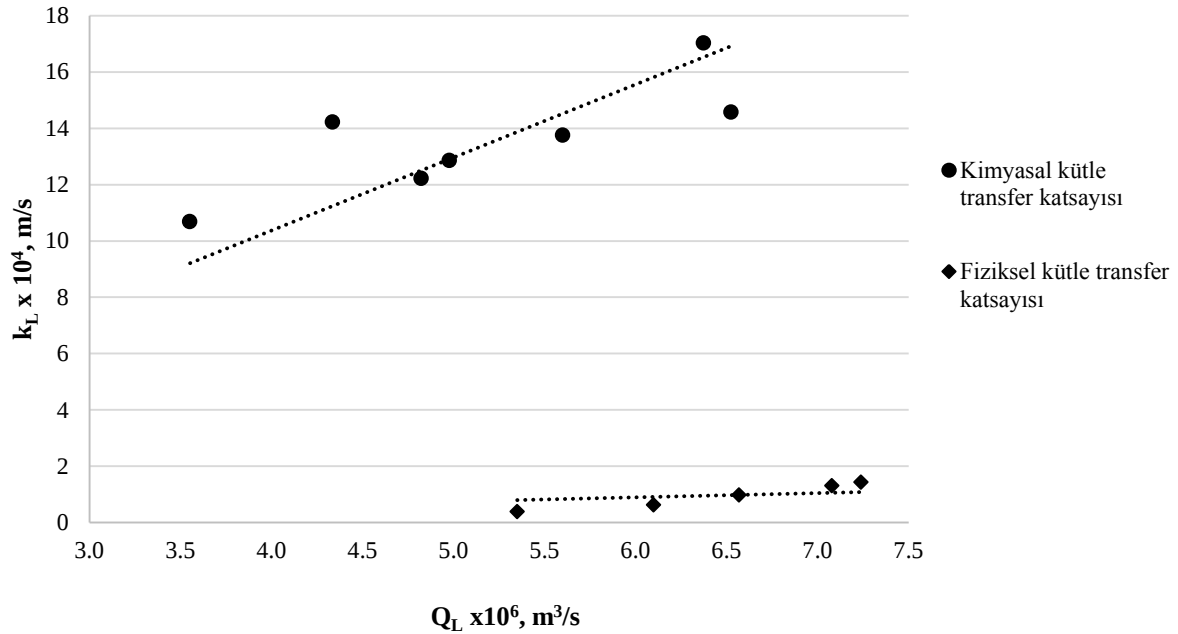


Şekil 7.16. Islak duvarlı kolonda farklı sıvı akış hızlarında kimyasal kütle transfer katsayıları (%7'lik hata barları ile)

Islak duvarlı kolonda elde edilen fiziksel kütle transfer katsayısı, karıştırmalı hücre reaktörde elde edilen fiziksel kütle transfer katsayısı değerleri arasında merteye farkı vardır. Bu durum, literatür ile uyumludur. Çünkü gaz-sıvı temas yüzeyi karıştırmalı hücre reaktörlerde göreceli olarak daha düşük olduğundan kütle transfer katsayısı da küçük olmaktadır (Kierzkowska-Pawlak, 2012).

7.5.3. Islak dış duvarlı kolonda Hatta sayısı ve artış faktörünün bulunması ve diğer absorpsiyon sistemlerine uygulanabilirliği

Islak dış duvarlı kolonda yapılan çalışmaların sonucunda elde edilen kimyasal ve fiziksel kütle transfer değerleri Şekil 7.17’da verilmiştir.



Şekil 7.17. Islak duvarlı kolonda kimyasal ve fiziksel kütle transfer katsayılarının karşılaştırılması

Islak dış duvarlı kolon çalışmaları için, kimyasal reaksiyonlu kütle transfer katsayısının oksijen desorpsiyonu ile belirlenen fiziksel kütle transferi katsayısına oranı alınarak, çalışılan sıvı akış hızı aralığında ortalama artış faktörü 20 olarak hesaplanmıştır. Şekil 7.13’e göre bu değer bulunduğ u bölge hızlı reaksiyon bölgesine çok yakın olduğ u için Eş. 5.79 ve Eş. 5.80 kullanılarak artış faktörü hesabı yapılabilir.

Karıştırmalı hücre reaktörde ve ıslak duvarlı kolonda elde edilen deneysel sonuçlar birbirine çok yakındır ve birbirini desteklemektedir. Artış faktörünün değerinin belirlenmesinde kullanılan sistemden çok kimyasal sistemin önemli olduğ unu açıkça göstermektedir. Bu aslında ş u demektir; aynı kimyasal sistem için farklı absorpsiyon ekipmanları da kullanılsa bu artış faktörü ve o ekipman için hesaplanan fiziksel kütle transfer katsayısı yardımıyla geçerli kimyasal kütle transfer katsayısı belirlenebilir.

7.6. Toplu Değerlendirme

Günümüzde iklim değişikliği ve küresel ısınma dünyadaki en büyük problemlerden bir tanesidir. Bu durumun birincil sebebi atmosfere salınan karbon dioksit gazıdır. Giderek atmosferde biriken karbon dioksit gazı, sera etkisi yaratmaktadır. Küresel ısınmaya neden olan başlıca etken olan karbon dioksiti azaltmak için birkaç yol vardır; bunlardan en etkili ise noktasal emisyon kaynaklarından yani fabrikalarda baca gazları içerisinde karbon dioksiti tutmaktır. En etkili ve en uygun karbon dioksit tutma sistemleri absorpsiyon sistemleridir. Konvansiyonel karbon dioksit tutma sistemleri çok fazla enerji harcayıp fabrikanın net verimini düşürdüğünden dolayı bu sisteme uygun çözeltiler aranmaktadır.

Bu doktora çalışmasında karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisine absorpsiyonu konusunda araştırmalar yapılmıştır.

Bu doktora çalışmasında öncelikle, literatürdeki bilgi yetersizliğinden dolayı, ilk aşama olarak kalsiyum asetat çözeltisinin termofiziksel özellikleri elde edilmiştir. Bunun için farklı çözeltilerde kalsiyum asetat – su ikili karışımları hazırlanmıştır. Bu çözeltiler kullanılarak atmosferik basınçta yoğunluk ve viskozite ölçümleri, yüksek basınçta yoğunluk ölçümleri, yüksek basınçta toplam karbon dioksit absorplama kapasitesi ölçümleri yapılmıştır.

İkinci aşamada kalsiyum asetat – karbon dioksit sistemi ile ilgili özellikler araştırılmıştır. Bu kısımda kalsiyum asetat – diazot oksit, kalsiyum asetat – karbon dioksit sistemleri için difüzyon katsayıları elde edilmiş olup yine bu sistemlerdeki Henry sabitleri bulunmuştur. Gazların sıvı içerisindeki difüzyon katsayılarını bulmak için hem teorik hem deneysel çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar için iki farklı ekipman imal ettirilmiştir. Tez içerisinde de belirtildiği gibi bunlardan yalnızca birinin sonuçları kullanılmıştır. Difüzyon katsayısı çalışmalarında kullanılan ekipman diyafram hücredir ve özel olarak imal ettirilmiştir. Kullanılan ekipmana özel modellemeler yapılmıştır ve yapılan modellemeyle deneysel veriler kullanılarak deneysel sonuçlar elde edilmiştir. Teorik ve deneysel sonuçlar karşılaştırılmış ve bunlar birbirini desteklemiştir. Ayrıca, kalsiyum asetatın sulu çözeltilerdeki difüzyon katsayısı da teorik olarak belirlenmiştir.

Üçüncü aşama olarak, karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisine absorpsiyonu kimyasal reaksiyonlu bir absorpsiyon olduğundan dolayı reaksiyon hız ifadesini elde etmeye yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaları yürütebilmek için araştırmalarda sıkça kullanılan bir ekipman olan karıştırılmalı hücre reaktörden yararlanılmıştır. Sistemin modellenmesi yapılmıştır. Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisi içerisindeki absorpsiyonunda meydana gelen reaksiyonun reaksiyon hız ifadesi, kullanılan kalsiyum asetat çözeltisinin ve karbon dioksitin konsantrasyonlarına ve sıcaklığa bağlıdır. Bunun için üç farklı parametrede deneyler yapılmıştır. Öncelikle reaksiyon hız ifadesinde kalsiyum asetat çözeltisinin konsantrasyonunun mertebesini bulmak için sabit sıcaklık ve karbon dioksit konsantrasyonunda (saf karbon dioksit) farklı çözelti konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Hazırlanan çözeltilerde en yüksek derişim olarak, kalsiyum asetatın su içerisindeki çözünürlüğü göz önünde bulundurularak hazırlanmıştır. Buna göre yapılan deneylerin sonucu olarak, reaksiyon hızının kalsiyum asetat çözeltisi konsantrasyonundan etkilenmediği belirlenmiştir. Çözeltinin yığın konsantrasyonu çok büyük olduğundan dolayı reaksiyon sırasında çözelti konsantrasyonunda önemli bir değişiklik olmamaktadır ve reaksiyon hızı değişmemektedir. Bu sonuç, literatür ile uyum içerisinde. İkinci olarak reaksiyonun karbon dioksit konsantrasyonuna bağımlılığı incelenmiştir. Bunun için de sabit kalsiyum asetat konsantrasyonunda ve sabit sıcaklıkta çalışılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda karbon dioksit – azot gazı karışımları kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, reaksiyonun karbon dioksite birinci mertebeden bağlı olduğunu göstermiştir. Bu sonuç da, diğer absorpsiyon sistemlerinde meydana gelen reaksiyonların karbon dioksit konsantrasyonuna bağımlılığı ile uyum içerisinde. Son olarak reaksiyonun sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Bunun için sabit kalsiyum asetat çözeltilerinde, saf karbon dioksit ile farklı sıcaklıklarda bir çok deney yapılmıştır ve gerekli hesaplamaların sonucunda aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti hesaplanmıştır. Reaksiyon deneylerinde literatürde yapılan diğer çalışmaların aksine, parametre değerlerinde elde edilen sonuçların uygulanabilirliğini artırmak amacıyla çok geniş aralıklarda çalışılmıştır.

Bu çalışmanın dördüncü aşamasında, araştırmalarda oldukça sık kullanılan karıştırılmalı hücre reaktörde kütle transfer çalışmaları yapılmıştır. Bu ekipmandaki fiziksel kütle transfer katsayısını elde edebilmek için gerekli modelleme yapılmış ve oksijen absorpsiyon/desorpsiyon yöntemi ile deneysel olarak belirlenmiştir. Reaksiyon hız ifadesi çalışmalarının sonuçlarından da yararlanarak bu sistem için Hatta sayıları ve artış faktörü

hesapları yapılmıştır. Bunun sonucu olarak bu ekipman için reaksiyonun rejimi belirlenmiştir.

Son aşamada hem araştırma laboratuvarlarında hem de endüstriyel uygulamalara yönelik ön çalışmalarda sıkça kullanılan bir ekipman olan ıslak duvarlı kolonda kütle transfer katsayısını bulmak için çalışmalar yapılmıştır. Burada da, öncelikle özel olarak tasarlanıp imal ettirilen ıslak duvarlı kolonda fiziksel kütle transfer katsayısını bulmak için çalışmalar yapılmıştır. Bunun için hem teorik hem de deneysel (oksijen absorpsiyon/desorpsiyon yöntemi ve karbon dioksit – su sistemi) çalışmalar yürütülmüştür. Yapılan modelleme ve elde edilen verilerle fiziksel kütle transfer katsayısı bulunmuştur. Fiziksel kütle transfer katsayısı çalışmalarının ardından kimyasal kütle transfer katsayısı çalışmaları yürütülmüştür. Buna ait veriler de elde edildikten sonra, kimyasal reaksiyonun absorpsiyona olan katkısını bulabilmek için karıştırmalı hücre reaktör çalışmalarında olduğu gibi Hatta sayısı ve artış faktörü hesabı yapılmış ve reaksiyonun bu sistemdeki rejimi belirlenmiştir. Bu düzenekte elde edilen kütle transfer katsayısı değerlerinin diğer sistemlere uygulanabilirliği sağlanmıştır.

Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisine absorpsiyonu sırasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

Karbon dioksitin su fazına geçmesi ve bikarbonat/karbonat iyonlarının oluşması;



Kalsiyum asetatın su fazına çözünmesi;



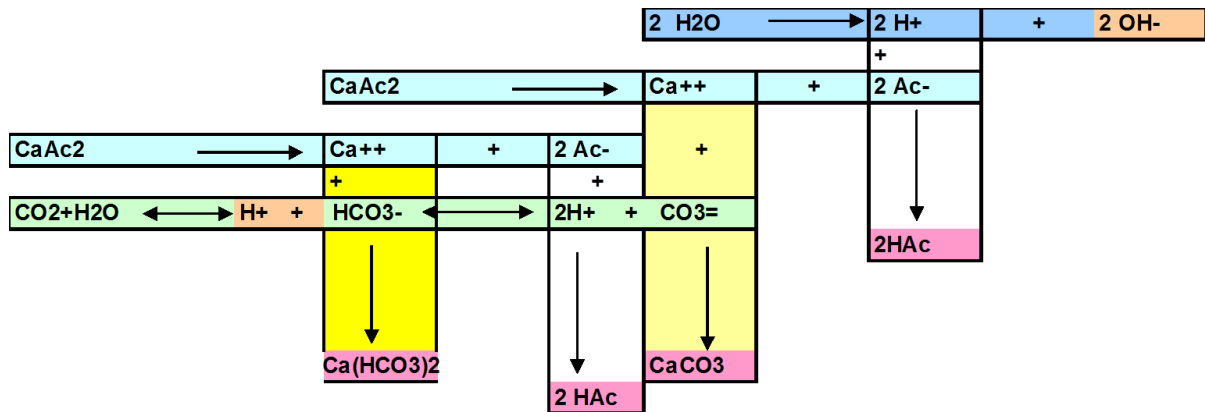
Karbonat iyonunun kalsiyum iyonu ile reaksiyonu;



Kalsiyum asetat üretimi için asetik asit geri kazanımı



Çözeltide eş anlı gerçekleşen reaksiyonların toplu gösterimi Şekil 7.18’de verilmiştir.



Şekil 7.18. Çözeltide eş anlı gerçekleşen reaksiyonların toplu gösterilmesi (Ac = asetat iyonu)

Bu mekanizmaya göre absorpsiyon işlemi esnasında oluşan kalsiyum bikarbonatın (çözünürlüğü 16,6 g/100 mL (20°C)) ve kalsiyum karbonatın (çözünürlüğü 0,0013 g/100 mL (25°C)) çözünürlükleri, kalsiyum asetatın çözünürlüğünden (34,7 g/100 mL su (20°C)) az olduğundan filtre edilip çözeltiden ayrılabilir ve geride kalan süzüntü çözelti içinde bulunan asetik asite tekrar CaO veya Ca(OH)₂ ilave edilerek kalsiyum asetat çözeltisi elde edilebilir.

Çalışmanın ilk kısmında yapılan yüksek basınçta karbon dioksit absorplama kapasitesi ölçümleri yapılmasının nedeni, hem sistem yüksek basınçlarda çalıştırılmak istendiğinde gerekli hesaplamaları yapabilmek hem de kalsiyum asetatın alabileceği maksimum yükleme miktarını bulabilmektir. Dolayısıyla, boyut büyütme düşünülüp pilot ölçekli ya da daha büyük ölçekli bir sistem yapıldığında, ne kadar miktarda kalsiyum asetat gerektiği, akış hızı ve depolama tankı gibi hesapların yapılabilmesi mümkün olacaktır.

Kalsiyum asetat, çevreyle dost, korozif olmayan, kolay ve ucuza üretilen bir malzeme olmasıyla (Wise, Levendis, Metghalchi, 1991: 5, 45) ve absorpsiyon sırasında meydana gelen reaksiyonun kinetiği ve kütle transferi davranışlarıyla mevcut sistemlere ya da araştırmalara yakın olmasıyla, rejenerasyonunun çok basit bir şekilde yapılabilmesiyle karbon dioksit absorpsiyonu için mevcut çözeltilere oldukça başarılı bir alternatif olmuştur.

8. SONUÇLAR

- Bu doktora çalışmasında kalsiyum asetat çözeltisinin ve kalsiyum asetat – karbon dioksit sisteminin özellikleri elde edilmiştir.
- Kalsiyum asetatın farklı sıcaklık ve basınçlardaki toplam karbon dioksit tutma kapasiteleri incelenmiştir.
- Farklı sıcaklık ve farklı basınçlarda kalsiyum asetat çözeltilerinin yoğunluk ölçümleri yapılmıştır.
- Kalsiyum asetat çözeltisinin atmosferik basınçta, farklı sıcaklıklarda ve farklı konsantrasyonlarda yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümlerden elde edilen verilerin regresyonu ile bir korelasyon elde edilmiştir. Yoğunluk hesabı için elde edilen korelasyon aşağıda verilmiştir.

$$\rho_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = 2,34 * 10^3 * 1 + x_{\text{Ca CH}_3\text{COO}_2}^{1,443} * \frac{1}{T}^{0,148}$$

- Kalsiyum asetat çözeltisinin atmosferik basınçta, farklı sıcaklıklarda ve farklı konsantrasyonlarda viskozite ölçümleri de yapılmıştır. Yapılan ölçümlerden elde edilen verilerin regresyonu ile bir korelasyon elde edilmiştir. Viskozite hesabı için elde edilen korelasyon aşağıda verilmiştir.

$$\mu_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = 2,684 + 0,3565 * x_{\text{Ca CH}_3\text{COO}_2} * 10^{-6} * e^{\left(\frac{14100}{RT}\right)}$$

- Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltilerindeki Henry sabitleri teorik olarak hesaplanmıştır. Aynı zamanda diazot oksitin çözelti içindeki Henry sabiti için de bir denklem elde edilmiştir. Bu iki denklem aşağıda verilmiştir.

$$H_{\text{CO}_2}^{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}$$

$$= \frac{H_{\text{CO}_2}^{\text{H}_2\text{O}}}{10^{(C_s \cdot 0,1543 + -0,0172 - 0,338 \cdot 10^{-3}(T-298,15) + 2C_s(-0,0089 + -0,0172 - 0,338 \cdot 10^{-3}(T-298,15)))}}$$

$$\frac{H_{N_2O}^{Ca(CH_3COO)_2}}{H_{N_2O}^{H_2O}} = \frac{10^{(C_s \cdot 0,1543 + -0,0085 - 0,479 \cdot 10^{-3} (T - 298,15)) + 2C_s(-0,0089 + -0,0085 - 0,479 \cdot 10^{-3} (T - 298,15))}}{1}$$

- Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltilerindeki difüzyon katsayısını elde etmek için teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deneysel çalışma sonuçları, teorik çalışma sonucu elde edilen korelasyonla uyum içerisinde olmuştur. Teorik çalışmadan elde edilen difüzyon katsayısı korelasyonu aşağıda verilmiştir.

$$D_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2} = (1050,1 - 33,26 \cdot x_{Ca(CH_3COO)_2}) \cdot 10^{-9} \cdot e^{\frac{-1895}{T}}$$

- Kalsiyum asetatın sulu çözeltilerdeki difüzyon katsayısı teorik olarak hesaplanmıştır. Elde edilen korelasyon aşağıda verilmiştir.

$$D_{Ca(CH_3COO)_2} = 0,0089 - 0,023 \cdot x_{Ca(CH_3COO)_2} \cdot 10^{-9} \cdot e^{\frac{-1017,5}{T}}$$

- Karbon dioksitin kalsiyum asetat çözeltisi içindeki kimyasal reaksiyonlu absorpsiyonu psödo birinci dereceden olduğu gösterilmiştir.
- Çalışmalar sonucunda elde edilen reaksiyon hız sabiti için aşağıdaki denklem elde edilmiştir.

$$k_2 = 3,07 e^{\frac{-14007}{RT}}$$

Buna göre elde edilen reaksiyon hız denklemi ise aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

$$-r_f = k_2 C_{Ca(CH_3COO)_2} \overline{C_{CO_2}} = k_{ov} \overline{C_{CO_2}}$$

- Karıştırmalı hücre reaktörde fiziksel kütle transfer katsayısını hesaplamak için çalışmalar yapılmıştır. Oksijen absorpsiyon/desorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Yapılan çalışmaların sonucunda, bu değer $6,742 \times 10^{-6}$ m/s olarak belirlenmiştir.
- Gaz absorpsiyonu hakkındaki laboratuvar çalışmalarında literatürdeki araştırmalarda da en çok kullanılan ekipman olan ıslak duvarlı kolonda kütle transferi çalışmaları yapılmıştır. Bunun için cam kolon imal ettirilmiştir ve imal ettirilen kolonun modellemesi yapıp teorik olarak fiziksel kütle transfer katsayısı

hesabı için denklem elde edilmiştir. Ayrıca, fiziksel kütle transfer katsayısı hesabı için deneysel iki yöntem izlenmiştir: karbon dioksitin suya absorpsiyonu ve oksijen desorpsiyonu. Bu iki yöntemle ait verilerden gerekli hesaplamalar yapılmıştır ve sonuç olarak oksijen desorpsiyonu ile elde edilen sonuçların kullanılmasının daha doğru olduğuna karar verilmiştir.

- Islak dış duvarlı kolonda kimyasal kütle transfer katsayısının bulunması için çalışmalar yapılmıştır ve kalsiyum asetat – karbon dioksit sistemi kullanılmış olup artış faktörünün belirlenmesi için veriler elde edilmiştir.
- Hem karıştırmalı hücre reaktör için hem de ıslak duvarlı kolon için absorpsiyonda kimyasal reaksiyonun katkısını görebilmek için Hatta sayısı ve artış faktörleri belirlenmiştir. Hatta sayıları incelendiğinde her iki sistem, literatürdeki çalışmalarda da belirtildiği gibi “hızlı psödo birinci dereceden rejim” bölgesindedir (Danckwerts, 1970; Astarita, 1967; Derks ve diğerleri, 2006; Kierzkowska-Pawlak, 2012; Darde ve diğerleri, 2011). Her iki sistemdeki artış faktörü değerleri de birbirine çok yakın çıkmıştır (karıştırmalı hücre için 18, ıslak dış duvarlı kolon için 20 olarak elde edilmiştir). Bu da önemli bir sonuçtur. Elde edilen artış faktörünün, diğer absorpsiyon ekipmanlarına uygulanabilirliğini göstermiştir. Endüstriyel uygulamalarda karbon dioksit absorpsiyonunda kullanılması tercih edilecek olan ekipmana ait fiziksel kütle transfer katsayısının belirlenmesi ile her ekipman için kimyasal kütle transfer katsayısı bu yolla hesaplanabilir.
- Yapılan çalışmalar boyunca çözeltilerin pH'ı başlangıçta ve işlem boyunca ölçülmüştür. Tüm absorpsiyon işlemi boyunca çözelti pH'ının sabit kaldığı görülmüştür. Yani, çözelti hızı, miktarı ne olursa olsun, saf karbon dioksit gazı ile çalışılsa bile kalsiyum asetat çözeltisi tampon çözelti olarak davranış sergilemiştir. Bu durum, baca gazı karışımları için olduğu kadar yüksek karbon dioksit kısmi basıncında çalışılan sistemler için önemli bir sonuçtur. Reaksiyona giren karbon dioksitin, çözeltiye etkisinin olmadığını göstermektedir. Ayrıca bu durum, aynı çözelti kullanılarak çok miktarda karbon dioksit tutulabileceğini de göstermektedir.

- Bu çalışmada kalsiyum asetat CO_2 'in tutulmasında kullanılmıştır. Bu daha önce hakkında çalışma yapılmamış, orijinal bir araştırmadır. Bu çalışmada kalsiyum asetat çözeltisinin ve kalsiyum asetat – karbon dioksit sisteminin özellikleri çıkarılmış olup ilk defa bu çalışmada karbon dioksit ile kalsiyum asetat arasında meydana gelen reaksiyonun kinetiği incelenmiştir. Benzer şekilde, kütle transfer çalışmaları da ilk defa yapılmıştır.

9. ÖNERİLER

- Çalışmanın devamı olarak, endüstride absorpsiyon sistemlerinde en çok kullanılan ekipmanlarda (dolgulu kolon, kabarcıklı kolon) kütle transfer uygulamalarına devam edilebilir.
- Absorpsiyon sistemlerinde, karbon dioksitin çözelti tarafından tutulmasından sonra çözeltinin rejenerasyon ünitesi ve karbon dioksitin saf bir şekilde elde edilmesi de oldukça önemlidir. İşletme giderlerinin düşürülmesi ve ekonomik bir rejenerasyonun sağlanması gerekmektedir. Konvansiyonel sistemlere başarılı bir alternatif olması açısından absorpsiyon sonrası elde edilen karışımın rejenerasyonu ile ilgili çalışmalar yapılabilir. Mevcut sistemlerde rejenerasyon ünitesinin yüksek enerji ihtiyacına karşılık olarak kalsiyum asetat çözeltisinin karbon dioksit absorpsiyonunda kullanıldığı sistemde çok basit bir şekilde rejenerasyon sağlanabileceği gerekli deneysel çalışmalarla desteklenebilir.
- Endüstriyel uygulamaya yönelik olarak çalışmaların ilk aşaması olarak rejenerasyon sistemi ile birlikte kurulacak olan pilot ölçekli uygun bir sistemde boyut büyütme çalışmaları yapılabilir.
- Baca gazları atmosfere salınmadan önce bir çok temizleme prosesinden geçmektedir ve her bir tanesi de ek maliyet getirmektedir. Kalsiyum asetata benzer özellik gösteren maddelerin SO_2 tutulmasında kullanıldığı bilinmektedir. Eş zamanlı tutulma yapılarak hem yatırım maliyeti hem de işletme maliyetleri azaltılabilir. Burada öncelikli olarak kalsiyum asetat çözeltisine SO_2 'nin absorpsiyonu konusunda çalışmalar yapılmalıdır. Daha sonra da, kalsiyum asetat çözeltisi ile SO_2 'nin de CO_2 'le eş zamanlı olarak tutulması hakkında araştırmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Aaron, D., Tsouris, C. (2005). "Separation of CO₂ from flue gas : a review.", *Separation Science & Technology*, 40, 321-348.
- Akanksha, Pant, K.K., Srivastava, V.K. (2008). "Mass transport correlation for CO₂ absorption in aqueous monoethanolamine in a continuous film contactor", *Chemical Engineering and Processing*, 47, 920-928.
- Apelblat, A., Manzurola, E. (1999). "Solubilities of magnesium, calcium, barium, cobalt, nickel, copper and zinc acetates in water from T=(278.15 to 348.15)K", *Journal of Chemical Thermodynamics*, 31, 1347-1357.
- Armenante, P.M., Karlsson, H.T. (1982). "Salting-out parameters for organic acids", *Journal of Chemical Engineering Data*, 27, 155-156.
- Aronu, U.E., Svendsen, H.F., Hoff, K.A. (2010). "Investigation of amine amino acid salts for carbon dioxide absorption", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4, 771.
- Astarita, G. (1967). "Mass transfer with chemical reaction", *Elsevier*, Amsterdam.
- Barrett, P.V.L. (1966). "Gas absorption on a sieve plate", *PhD Thesis*, Cambridge University.
- Blauwhoff, P.M.M., Versteeg, G.F., van Swaaij, W.P.M. (1984). "A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions", *Chemical Engineering Science*, 39, 207-225.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N. (2007). "Transport Phenomena", 2nd Edition, *John Wiley & Sons Inc.*, USA.
- Brilman, D.W.F. (1968). "Mass Transfer and Chemical Reaction in Gas-Liquid-Liquid Systems", *PhD Thesis*, Universiteit Twente.
- Brilman, D.W.F., W.P.M. van Swaaij, Versteeg, G.F. (2001). "Diffusion coefficient and solubility of isobutene and trans-2-butene in aqueous sulfuric acid solutions", *Journal of Chemical Engineering Data*, 46 (5), 1130-1135.
- Cabbar, H.C., Doğan, Ö.M., Gündüz, U., Uysal, B.Z. (2000). "Flue Gas Desulphurization with Calcium Magnesium Acetat (CMA)", *Proceedings of 5th National Symposium on Combustion and Air Pollution Control*, 351-359, *Firat Üniversitesi, Elazığ*.
- Cents, A.H.G., de Bruijn F.T., Brilman, D.W.F., Versteeg, G.F. (2005). "Validation of the Danckwerts-plot technique by simultaneous chemical absorption of CO₂ and physical desorption of O₂", *Chemical Engineering Science*, 60, 5809-5818.
- Chakravati, S., Gupta, A., Hunek, B. (2001). "Advanced technology for the capture of carbon dioxide from flue gases", *1st National Conference on Carbon Sequestration*, Washington DC.

- Cullinane, J.T., Rochelle, G.T. (2006). "Kinetics of carbon dioxide absorption into aqueous potassium carbonate and piperazine", *Industrial & Engineering Chemical Research*, 45, 2531-2545.
- Chapel, D., Ernest, J., Mariz, C. (1999). "Recovery of CO₂ from flue gases : Commercial trends", Canadian Society of Chemical Engineers Annual Meeting, Saskatchewan, 4-6 October, Canada.
- Dang, H., Rochelle, G.T. (2003). "Carbon dioxide absorption rate and solubility in MEA/PZ/H₂O", *Separation Science and Technology*, 38:2, 337.
- Danckwerts, P. (1970). Gas-Liquid reactions, *McGraw-Hill Book Company*, New York.
- Darde, V., van Well, W.J.M., Fosboel, P.L., Stenby, E.H., Thomsen, K. (2011). "Experimental measurement and modeling of the rate of absorption of carbon dioxide by aqueous ammonia", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5, 1149-1162.
- Davidson, R.M. (2007). "Post-combustion Carbon Capture from Coal Fired Plants – Solvent Scrubbing", IEA Clean Coal Centre, CCC/125.
- DeCoursey, W.J. (1974). "Absorption with chemical reaction- development of a new relation for Danckwerts model", *Chemical Engineering Science*, 29 (9), 1867-1872.
- Demiray, S., Demirel, M., Doğan, Ö.M., Ergun M., Uysal, B.Z. (1995). "Washing Beypazarı Lignite with Calcium Magnesium Acetate", 3rd National Symp.on Combustion and Air Pollution Control, 73-79, Ankara.
- Demiray, S., Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z. (1994). "Combustion of Coal Impregnated With Calcium Magnesium Acetate and SO₂ Emission", 2nd National Symp.on Combustion and Air Pollution Control, 171-194, Eskişehir.
- Derks, P.W.J., Versteeg, G.F. (2009). "Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous ammonia solutions", *Energy Procedia*, 1, 1139-1146.
- Derks, P.W.J., Kleingeld, T., van Aken, C., Hogendoorn, J.A., Versteeg, G.F. (2006). "Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous piperazine solutions", *Chemical Engineering Science*, 61, 6837-6854.
- Dinçer, İ., Midilli, A., Hepbaşlı, A., Karakoç, T.H. (2010). "Global Warming : Engineering Solutions", 1st Edition, *Springer*, New York, 1-3.
- Doğan, Ö. M., Gündüz, U., Topçu, M., Uysal, B.Z. (2008). "CO₂ Absorption by Aqueous Monoethanolamine (MEA) in a Bubble Column", CHISA-2008, 18th International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague, Czech Republic.
- Drage, T.C., Smith, K.M., Pevida, C., Arenillas, A., Snape, C.E. (2009). "Development of adsorbent technologies for post-combustion CO₂ capture", *Energy Procedia*, 1, 881-884.

- Ekinci, H., Uysal, B.Z. (2005). "Flue Gas Desulphurization In a Venturi-Baffle-Spray Scrubbing System With Calcium Magnesium Acetate Solution", CAPAC, Ankara.
- Emmert R.E., Pigford, R.L. (1954). "A study of gas absorption in falling liquid films" *Chemical Engineering Progress*, 50, 87-93.
- Ergun, M, Mutlu, F., Yalçın, H., Uysal, B.Z. (1995). "Türkiye'deki Hammaddeleri Kullanarak Kalsiyum Magnezyum Asetat'ın En Uygun ve Ekonomik Üretim Yollarının Araştırılması", TÜBİTAK Proje No: KTÇAG-52.
- Espen, S. H. (2011). "Carbon dioxide removal processes by alkanolamines in aqueous organic solvents", Wiskunde en Natuurwetenschappen aan de Rijksuniversiteit Groningen, *PhD Thesis*, Netherlands.
- Favre, E. (2007). "Carbon dioxide recovery from post-combustion processes : Can gas permeation membranes compete with absorption?", *Journal of Membrane Science*, 294, 50-59.
- Feng, Z., Cheng-Gang, F., You-Ting, W., Yuan-Tao, W., Ai-Min, L., Zhi-Bing, Z. (2010). "Absorption of CO₂ in the aqueous solutions of functionalized ionic liquids and MDEA", *Chemical Engineering Journal*, 160, 691-697.
- Fogler, H.S. (2006). "Elements of Chemical Reaction Engineering", 4th Edition, *Pearson Education Inc.*, Massachusetts, USA.
- Folger, P. (2013). "Carbon capture and sequestration (CCS) : A primer", CRS Report for Congress.
- Frank, M.J.W., J.A.M. Kuipers, W.P.M. van Swaaij (1996). "Diffusion coefficients and viscosities of CO₂+H₂O, CO₂+CH₃OH, NH₃+H₂O and NH₃+CH₃OH liquid mixtures", *Journal of Chemical Engineering Data*, 41, 297-302.
- Ghosh, U.K., Yee, S.C. (2013). "Modelling and simulation of reaction kinetics of carbon dioxide absorption into aqueous ammonia in a wetted wall column", *International Journal of Environment and Pollution*, 51, 121-138.
- Global CCS Institute Report (2012). "CO₂ Capture Technologies : PostCombustion Capture (PCC)".
- Goff, G., Rochell, G.T. (2004). "Monoethanolamine degradation: O₂ mass transfer effects under CO₂ capture conditions", *Industrial and Engineering Chemical Research*, 43, 6400-6408.
- Gök, G. Ö, Uysal, B.Z. (2003). "Kalsiyum Magnezyum Asetat İle Püskürtmeli Kolonda Baca Gazı Desülfürizasyonu", 6. Ulusal Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü Sempozyumu Bildirileri, 275-285, İzmir.
- GCEP Technical Assessment Report (2005). "An assessment of carbon capture technology and research opportunities", GCEP Energy Assessment Analysis, Stanford University, Global Climate & Energy Project.

- Gubbins, K. E., Bhattia, K. K. (1966). "Diffusion of gases in electrolytic solutions", *AIChE Journal*, 12, 3, 548-552.
- Henstock, W.H., Hanratty, T.J. (1979). "Gas absorption by a liquid layer following on the all of a pipe" *AIChE Journal*, 25, 122-131.
- Hermann, C., Dewes, I., Schumpe, A. (1995). "The estimation of gas solubilities in salt solutions", *Chemical Engineering Science*, 50, 10, 1673-1675.
- Herzog, H. (1999). "An introductin to CO₂ separation and capture technologies", MIT Energy Laboratory.
- Higbie, R. (1935). "The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during a short time of exposure", *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, 31, 365-389.
- IEA GHG (1993). "The Capture of Carbon Dioxide from Fossil Fuel Fired Power Stations", IEA GHG, IEA GHG/SR2, Cheltenham, UK.
- IEA (2004). "Prospects for CO₂ Capture and Storage", OECD/IEA, Paris, France
- IEA (2007). "World Energy Outlook 2007 – China and India Insights : Executive Summary", OECD/IEA, Paris, France.
- İnternet : Burkart, K. (2009) "Can 1 miracle plant solve the world's 3 greatest problems?"
URL : <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.mnn.com%2Fgreen-tech%2Fresearch-innovations%2Fblogs%2Fcan-1-miracle-plant-solve-the-worlds-3-greatest-problems&date=2016-05-17> , Son erişim tarihi : 17/05/2015.
- İnternet : www.havaturkiye.com, URL : <http://www.havaturkiye.com/cgi-app/klibild?WMO=17128&ZEITRAUM=48&ZEIT=19122015&ART=LDR&LANG=tr&1450616759&ZUGRIFF=NORMAL&MD5=>, Son erişim tarihi : 17/05/2015.
- İnternet : Moon, M. (2009). "Synthetic tree promises huge carbon dioxide absorption rate", <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fgoodcleantech.pcmag.com%2Ffuture-tech%2F279354-synthetic-tree-promises-huge-carbon-dioxide-absorption-rate+&date=2016-05-17>, Son erişim tarihi : 17/05/2015.
- İnternet : Williams, A. (2008). "Scientists discover rock that can absorb carbon dioxide emissions directly from air", <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fcleantechnica.com%2F2008%2F11%2F10%2Fscientists-discover-rock-that-can-absorb-carbon-dioxide-emissions-directly-from-the-air%2F+&date=2016-05-17>, Son erişim tarihi : 17/05/2016.
- IPCC Synthesis Report (2007). "Climate Change 2007 : Synthesis Report", An Assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change.

- IPCC Report (2007). "Climate Change 2007 : Mitigation, Contribution of Working Group III to the Forth Assesment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change".
- IPCC Synthesis Report (2014). "Climate Change 2014 : Synthesis Report", A report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Joosten, G.E.H., Danckwets, P.V. (1972). "Solubility and diffusivity of nitrous oxide in equimolar potassium carbonate-bicarbonate solutions at 25°C and 1 atm", *Journal of Chemical Engineering Data*, 17, 4, 452-454.
- Monteiro J.G.M.-S., Knuutila, H., Penders-van Elk, N.J.M.C., Versteeg, G., Svendsen, H.F. (2015). "Kinetics of CO₂ absorption by aqueous N,N-diethylethanolamine solutions: Literature review, experimental results and modelling", *Chemical Engineering Science*, 127, 1-12.
- Kakizawa, M., Yamasaki, A., Yanagisawa, Y. (2001). "A new CO₂ disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid", *Energy*, 26, 341-354.
- Kierzkowska-Pawlak, H. (2012). "Determination of kinetics in gas-liquid reaction systems. An overview", *Ecological Chemistry and Engineering*, 19, 2, 175-196.
- Kohl, A.L., Nielsen, R. (1997). "Gas Purification", 5th Edition, Gulf Publishing Co., Houston.
- Kothandaraman, A. , (2010). "Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption : A Solvent Comparison Study", *PhD Thesis*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge.
- Kucka, L., Richter, K., Kenig, E.Y., Górak, A. (2003). "Determination of gas/liquid reaction kinetics with a stirred cell reactor", *Separation and Purification Technology*, 31, 163-175.
- Kumar, P., Hogendoorn, J., Feron, J.A., Versteeg, G.F. (2011). "Density, viscosity, solubility and diffusivity of N₂O in aqueous amino acid salt solutions", *Journal of Chemical Engineering Data*, 46(6), 1357-1361.
- Kumar, P.S., Hogendoorn, J.A., Versteeg, G.F. (2003). "Kinetics of the reaction of CO₂ with aqueous potassium salt of taurine and glycine", *AIChE Journal*, 49, 1, 203-213.
- Lamourelle, A.P., Sandall, O.C. (1972). "Gas absorption into a turbulent liquid", *Chemical Engineering Science*, 27, 1035-1043.
- Laddha, S.S., Danckwerts, P.V. (1981). "Reaction of CO₂ with ethanolamines: Kinetics from gas-absorption", *Chemical Engineering Science*, 36, 479-482.
- Leineweber D. B. , "Production of Calcium Magnesium Acetate (CMA) from Dilute Aqueous Solutions of Acetic Acid", *MSc Thesis*, University of Wisconsin, Madison (2002).

- Li, Y., Huang, W., Zheng, D., Mi, Y., Dong, L. (2014). "Solubilities of CO₂ capture absorbents 2-ethoxyethyl ether, 2-butoxyethyl acetate and 2-(2-ethoxyethoxy)ethyl acetate", *Fluid Phase Equilibria*, 370, 1-7.
- Li, Y., Zhao, C., Chen, H., Ren, Q., Duan, L. (2011). "CO₂ capture efficiency and energy requirement analysis of power plant using modified calcium-based sorbent looping cycle", *Energy*, 36, 1590-1598.
- Licht, S.E., Weiland, R.H. (1989). "Density and physical solubility of CO₂ in partially loaded solutions of MEA, DEA and MDEA", Presented at the AIChE National Meeting, Paper No. 57f, Houston.
- Littel, R.J., Versteeg, G.,F., van Swaaij, W.P.M. (1992). "Diffusivity measurements in some organic solvents by a gas-liquid diaphragm cell", *Journal of Chemical Engineering Data*, 37, 42-45.
- Liu, H., Zhang, Y., Yao, H., Yu, D., Zhao, W., Bai, X. (2012). "Improving mass transfer in gas-liquid by ionic liquids dispersion", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33, 1723-1729.
- Luo, X., Hartono, A., Hussain, S., Svendsen, H.F. (2015). "Mass transfer and kinetics of carbon dioxide absorption into loaded aqueous monoethanolamine solutions", *Chemical Engineering Science*, 123, 57-69.
- McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriott, P. (2005). "Unit operations of chemical engineering", 7th Edition, McGraw-Hill Companies, New York, USA.
- Meratla, Z. (1997). "Combining cryogenic flue gas emission remediation with a CO₂/O₂ combustion cycle", *Energy Conversion and Management*, 38, 147-152.
- Metz, B., Davidson, O., Coninck, H., Loos, M., Meyer, L. (2005). "Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) - Carbon Dioxide Capture and Storage", 1st Edition, Cambridge University Press, New York, 19-37.
- Mirzaei, S., Shamiri, A., Aroua, M.K. (2015). "A review of different solvents, mass transfer and hydrodynamics for postcombustion CO₂ capture", *Reviews in Chemical Engineering*, 31, 6, 1-41.
- Mutlu, F., Ergun, M., Yalçın, H., Uysal, B.Z. (1996). "Production of Calcium Magnesium Acetate", İkinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-2), 1518-1523, İstanbul.
- Nielsen, C.H.E., Kiil, S., Thomsen, H.W., Dam-Johansen, K. (1998). "Mass transfer in wetted wall columns: Correlations at high Reynolds numbers", *Chemical Engineering Science*, 53, 495-503.
- Nimmo, W., Patsias, A.A., Hampartsoumian, E., Gibbs, B.M., Willi, P.T. (2004). "Simultaneous reduction of NO_x and SO₂ emissions from coal combustion by calcium magnesium acetate", *Fuel*, 83, 149-155.

- Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., Shock, E.L., Sverjensky, D.A., Johnson, J.W., Pokrovskii, V.A. (1995). "Summary of the apparent standard partial molal gibbs free energies of formation of aqueous species, minerals and gases at pressures 1 to 5000 bars and temperature 25 to 1000°C", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 24, 4.
- Olajire, A.A. (2010). "CO₂ capture and separation technologies for the end-of-pipe applications – a review", *Energy*, 35, 2610-2628.
- Onda, K., Sada, E., Kobayashi, T., Kito, S, Ito, K. (1970). "Salting-out parameters of gas solubility in aqueous salt solutions", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 3, 1, 18-24.
- Pacheco, M. A. (1998). "Mass Transfer, Kinetics and Rate-Based Modeling of reactive absorption", *PhD Thesis*, The University of Texas at Austin.
- Pasiuk-Bronikowska, W., Rudzinski, K.J. (1991). "Absorption of SO₂ into aqueous systems", *Chemical Engineering Science*, 46, 9, 2281-2291.
- Patsias, A.A., Nimmo, W., Gibbs, B.M., Williams, P.T. (2005). "Calcium-based sorbents for simultaneous NO_x/SO_x reduction in a down-fired furnace", *Fuel*, 84, 1864–1873.
- Petrucci, R.H., Harwood, W.S., Herring, F.G. (2002). "General Chemistry: Principles and Modern Applications", 8th Edition, *Prentice Hall*, New Jersey.
- Perry, R.H., Green, D.W. (2007). "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 8th Edition, *McGraw Hill*, New York.
- Poling, B. E., J. M. Prausnitz (2001). "The properties of gases and liquids", *McGraw-Hill Book Company*, New York.
- Portugal, A. F., P.W.J. Derks, G. F. Versteeg, F. D. Magalhaes, A. Mendes (2007). "Characterization of potassium glycinate for carbon dioxide absorption purposes", *Chemical Engineering Science*, 62, 6534-6547.
- Portugal, A.F., Magalhães, F.D., Mendes, A. (2008). "Carbon dioxide absorption kinetics in potassium threonate", *Chemical Engineering Science*, 63, 3493-3503.
- Resnik, K.P., Yeh, J.T., Pennline, H.W. (2004). "Aqua ammonia process for simultaneous removal of CO₂, SO₂ and NO_x", *International Journal of Environmental Technology and Management*, 4, 89-104.
- Rubin, E.S., Rao, A.B. (2002). "A technical economic and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control", Annual Technical Progress Report, Carnegie Mellon University Center for Energy and Environmental Studies.
- Safarov, J., Geppert-Rybczynska, M., Kul, Ī., Hassel, E. (2014). "Thermophysical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate over a wide range of temperatures and pressures", *Fluid Phase Equilibria*, 383, 144-155.

- Sandler, S.I. (2006). "Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics", 4th Edition, *John Wiley & Sons Inc.*, USA.
- Satyapal, S., Filburn, T., Trela, J., Strange, J. (2001). "Performance and properties of a solid amine sorbent for carbon dioxide removal in space life support application", *Energy Fuels*, 15, 250-255.
- Saury, C., Boistelle, R., Dalem, F., Bruggeman, J. (1993). "Solubilities of calcium acetates in the temperature range 0-100°C", *Journal of Chemical Engineering Data*, 38, 56-59.
- Schumpe, A., Deckwer, W.D. (1979). "Estimation of O₂ and CO₂ solubilities in fermentation media", *Biotechnology and Bioengineering*, 11, 1075-1078.
- Seidell, A. (1919). "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds", 2nd Edition, *Stanhope Press*, New York.
- Setschenow, M. (1892). "Action de l'acide carbonique sur les solutions des sels à acides forts: Etude absorptiométrique", *Annales de Chimie et de Physique*, 25, 226-270.
- Shao, R., Stangeland, A. (2009). "Amines used in CO₂ Capture – Health and Environmental Impacts", *Bellona Report*, The Bellona Foundation, Norway.
- Shuckerow, J.I., Steciak, J.A., Wise, D.L., Levens, Y.A., Simons, G.A., Gresser, J.D., Gutoff, E.B., Livengood, C.D. (1996). "Control of air toxin particulate and vapor emissions after coal combustion utilizing calcium magnesium acetate", *Resources, Conservation and Recycling*, 16, 15-69.
- Smit, B., Reimer, J.A., Oldenburg, C.M., Bourg, I.C. (2014). "Introduction to carbon capture and sequestration", The Berkeley Lectures on Energy – Vol 1., *Imperial College Press*, London.
- Sultan, D.S., Müller, C.R., Dennis, J.S. (2010). "Capture of CO₂ using sorbents of calcium magnesium acetate", *Energy Fuel*, 24, 3687-3697.
- Tasleem, S., Durani, S., Anwar, M., Niaz, M., Muzaffar, K. (2004). "Salting-out coefficients and activity coefficients of alkali and alkaline earth metals in aqueous and aqueous organic mixed solvents", *Journal of Chemical Society of Pakistan*, 26, 1, 39-43.
- Telikapelli, V., Kozak, F., Leandri, J.F., Sherrick, B., Black, J., Muraskin, D., Cage, M., Hammond, M., Spitznogle, G. (2010). "CCS with the Alstom chilled ammonia process development program-field pilot results", *Greenhouse Gas Technology 10 (GHGT 10)*, Amsterdam.
- Thee, H., Smith, K.H., da Silva, G., Kentish, S.E., Stevens, G.W. (2012). "Carbon dioxide absorption into unpromoted and borate-catalyzed potassium carbonate solutions", *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 694-701.

- Tosun, İ. (2013) “The Thermodynamics of Phase and Reaction Equilibria”, 1st Edition, *Elsevier*, Amsterdam.
- Uysal, B.Z. (2003). “Kütle Transferi Esasları ve Uygulamaları”, *Gazi Üniversitesi Yayınları*, 2. Baskı, Ankara.
- Uysal, D. (2011). “Kabarcıklı Kolonda Sodyum Metaborat Çözeltisine Karbon Dioksitin Absorpsiyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Uysal, D., Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z. (2011). “Absorption of Carbon Dioxide Into Sodium Metaborate Solution Using a Bubble Column”, *Air Quality VIII Conference*, Arlington, Virginia.
- van Krevelen, D.W., Hoftijzer, P.J. (1948). *Chimie et Industrie : Numero Speciale du XXIIe Congres International de Chimie Industrielle*, Bruxxels.
- van Swaaij, W.P.M., Versteeg, G.F. (1992). “Mass transfer accompanied with complex reversible chemical reaction in gas liquid systems : An overview”, *Chemical Engineering Science*, 47, 3181-3195.
- Vany'sek, Petr. (2000). “Ionic conductivity and diffusion at infinite dilution”, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 96th Edition.
- Veawab, A., Aroonwilas, A., Chakma, A., Tontiwachwuthikul, P., “Solvent formulation for CO₂ separation from flue gas streams”, Faculty of Engineering, University of Regina. (https://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/carbon_seq/2b4.pdf), Erişim tarihi : 2016.
- Versteeg, G.F., van Swaaij, W.P.M. (1988). “ Solubility and diffusivity of acid gases (CO₂, N₂O) in aqueous alkanolamine solutions”, *Journal of Chemical Engineering Data*, 33 (1), 29-34.
- Versteeg, G.F., van Dijk, L.A.J., van Swaaij, W.P.M. (1996). “On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and nonaqueous solutions: An overview”, *Chemical Engineering Communications*, 144, 1, 113-158.
- Versteeg, G.F., van Swaaij, W.P.M. (1988). “ Solubility and diffusivity of acid gases (CO₂, N₂O) in aqueous alkanolamine solutions”, *Journal of Chemical Engineering Data*, 33 (1), 29-34.
- Vivian, J.E., Peaceman, D.W. (1956). “Liquid-side resistance in gas absorption”, *AIChE Journal*, 2, 437-443.
- Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Sidders, J., Ramshaw, C. (2011). “Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption : a state-of-art review”, *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 1609-1624.

- Weisenberg, S., Schumpe, A. (1996). "Estimation of gas solubilities in salt solutions at temperatures from 273 K to 363 K", *AIChE Journal*, 42, 1, 298-300.
- Wise, D.L., Levendis, Y.A., Metghalchi, M. (1991). "Calcium magnesium acetate : an emerging bulk chemical for environmental applications", Volumes 1 &2, 1st Edition, *Elsevier*, New York.
- Wu, Y., Ma, P., Liu, Y., Li, S. (2001). "Diffusion coefficient of L-proline, L-threonine and L- arginine in aqueous solutions at 25°C", *Fluid Phase Equilibria*, 186, 27-28.
- Yaghi, B., Houache, O. (2008). "Solubility of nitrous oxide in amine aqueous solutions", *Journal of Engineering, Computing and Architecture*, 2 ,1, 1-14.
- Yasunishi, A., Yoshida, F. (1979). "Solubility of carbon dioxide in aqueous electrolyte solutions", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 24, 1, 11-14.
- Yih, S., Chen, K. (1982). "Gas absorption into wavy and turbulent falling films in a wetted-wall column", *Chemical Engineering Communications*, 17, 123-136.
- Ying, J., Eimer, D.A. (2013). "Determination and measurements of mass transfer kinetics of CO₂ in concentrated aqueous monoethanolamine solutions by a stirred cell", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 2548-2559.
- Zaman, M., Lee, J.H. (2013). "Carbon capture from stationary power generation sources : A review of the current status of the technologies", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30, 1497-1526.
- Zhang, X., Bao, D., Huang, Y., Dong, H., Zhang, X., Zang, S. (2014). "Gas-liquid mass-transfer properties in CO₂ absorption system with ionic liquids", *AIChE Journal*, 60, 8, 2929-2939.
- Zhao, H.K., Zhang, D.S., Tang, C., Jian, P.M., Yuan, S.H. (2007). "Phase diagram of ternary calcium acetate – magnesium acetate – water system at 298 K, 313 K and 323 K", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 28, 2, 167-171.
- Zhao, Z., Cui, X., Ma, J., Li, R. (2007). "Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1, 355-359.

EKLER

EK 1. Dünyadaki karbon dioksit tutma ve depolama projeleri

Çizelge 1.1. Büyük ölçekli güç santrallerinde karbon dioksit tutma ve depolama projeleri*

Proje Adı / Yeri	Hammadde	Kapasite, MW	Tutma Prosesi	CO ₂ Kullanım Alanı	Durum
Kemper County / Mississippi, ABD	Kömür	582	Yanma öncesi	GPÜ	Yapım aşamasında
Petra Nova WA Parish / Texas, ABD	Kömür	240	Yanma sonrası	GPÜ	Yapım aşamasında
TCEP / Texas, ABD	Kömür	400	Yanma öncesi	GPÜ	Planlama aşamasında
Boundary Dam / Saskatchewan, Kanada	Kömür	110	Yanma sonrası	GPÜ	2014'ten beri faal
Peterhead / BK	Gaz	385	Yanma sonrası	Jeolojik depolama – Kullanılmayan gaz rezervi	Planlama aşamasında
Don Valley Power Project / BK	Kömür	900	Yanma öncesi	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	Planlama aşamasında
Captain Clean Energy Project / BK	Kömür	570	Yanma sonrası	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	Planlama aşamasında
White Rose / BK	Kömür	426	Oksi yanma	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	Planlama aşamasında
Daqing / Çin	Kömür	350	Oksi yanma	GPÜ	Planlama aşamasında
Dongguan / Çin	Kömür	800	Yanma öncesi	GPÜ	Planlama aşamasında
Shengli Oil Field EOR / Çin	Kömür	40-250	Yanma sonrası	GPÜ	Pilot, 2007'den beri faal
Greengen / Çin	Kömür	100-400	Yanma öncesi	GPÜ	Planlama aşamasında
Lianyungang / Çin	Kömür	1200	Yanma öncesi	Jeolojik depolama – Tuz rezervi veya GPÜ	Planlama aşamasında
Korea CCS / Kore	Kömür	300-500	Oksi yanma	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	Planlama aşamasında
Taweelah / BAE	Gaz	2 Mt/yıl	Yanma sonrası	GPÜ	Planlama aşamasında

*Mart 2016 verileri (<http://www.webcitation.org/6h5CFJKFp>)

EK 1. (devam) Dünyadaki karbon dioksit tutma ve depolama projeleri

Çizelge 1.2. Güç santrali olmayan fabrikalarda karbon dioksit tutma ve depolama projeleri*

Proje Adı / Yeri	CO ₂ Kaynağı	Kapasite, Mt/yıl	CO ₂ Kullanım Alanı	Durum
Cranfield / Mississippi, ABD	Doğal kaynak	1-1,5 (Toplam 5.3)	GPÜ	Tamamlanmış 2008-2015
Citronelle / Alabama, ABD	Karbon tutma	0,25	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	2011’den beri faal
Decatur / Illinois, ABD	Etanol üretimi	Toplam 1	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	Tamamlanmış 2011-2014
Northern Reef Trend / Michigan, ABD	Gaz işleme prosesi	0,365	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	2013’ten beri faal
Farnsworth / Texas, ABD	Etanol ve gübre üretimi	0,2	GPÜ	2013’ten beri faal
Bell Creek / Montana, ABD	Gaz işleme prosesi	1	GPÜ	2013’ten beri faal
Kevin Dome / Montana, ABD	Doğal kaynak	0,125	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	Planlama aşamasında
Port Arthur / Texas, ABD	Buhar – metan reformeri	1	GPÜ	2013’ten beri faal
IL-CCS / Illinois , ABD	Etanol üretimi	1	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	Planlama aşamasında
Fort Nelson / British Columbia, ABD	Gaz işleme prosesi	1,2	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	Planlama aşamasında
Weyburn – Midale / Saskatchewan, Kanada	Kömür gazlaştırma	3	GPÜ	2000’den beri faal
Quest / Alberta, Kanada	Buhar – metan reformeri	1,2	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	2015’ten beri faal
Alberta Carbon Trunk Line / Alberta, Kanada	Gübre ve rafineri	14,6	GPÜ	Planlama aşamasında
Fort Nelson / British Columbia, Kanada	Gaz işleme prosesi	2,2	GPÜ	Planlama aşamasında
Sleipner / Norveç	Gaz işleme prosesi	0,9	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	1996’dan beri faal
Ketzin / Almanya	Hidrojen üretimi	0,06	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	Tamamlanmış 2008-2013

EK 1. (devam) Dünyadaki karbon dioksit tutma ve depolama projeleri

Çizelge 1.2. (devam) Güç santrali olmayan fabrikalarda karbon dioksit tutma ve depolama projeleri*

Snohvit / Norveç	LNG işleme prosesi	0,7	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	2008’den beri faal
In Salah / Cezayir	Gaz işleme prosesi	1,2	Jeolojik depolama – Kullanılmayan gaz rezervi	Tamamlanmış 2004-2011
Otway / Avustralya	Doğal birikim	0,065	Jeolojik depolama – Kullanılmayan gaz rezervi	2008’den beri faal
Ordos / Çin	Sıvılaştırma	0,1	Jeolojik depolama – Tuz rezervi veya GPÜ	2011’den beri faal
Tomakomai / Japonya	Hidrojen üretimi	0,1	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	2016’dan beri faal
Gorgon / Avustralya	Gaz işleme prosesi	3,4	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	Yapım aşamasında
Yulin / Çin	Kömürden kimyasal üretimi	2-3	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	Planlama aşamasında
ESI CCS Project / BAE	Çelik üretimi	0,8	GPÜ	Planlama aşamasında

*Nisan 2016 verileri (<http://www.webcitation.org/6h5cmO9Sf>)

Çizelge 1.3. İnsan kaynaklı karbon dioksiti kullanan ticari GPÜ projeleri*

Proje Adı / Yeri	CO ₂ Kaynağı	Kapasite, Mt/yıl	Durum
Denver Unit / Texas, ABD	Permiyen CO ₂ boru hattı	1,1	1983’ten beri faal
La Barge / Wyoming, ABD	Gaz işleme prosesi	7	1986’dan beri faal
Enid / Oklahoma, ABD	Gübre üretimi	0,68	1982’den beri faal
Val Verde / Texas, ABD	Gaz işleme prosesi	1,3	1982’den beri faal
Weyburn – Midale / ABD - Kanada	Kömür gazlaştırma	1	2000’den beri faal
Century Plant / Texas, ABD	Gaz işleme prosesi	8,4	2010’dan beri faal
Coffeyville / Kansas, ABD	Gübre üretimi	0,8	2013’ten beri faal
Lost Cabin / Wyoming, ABD	Gaz işleme prosesi	0,9	2013’ten beri faal
Uthmaniyah / Suudi Arabistan	Gaz işleme prosesi	0,8	2015’ten beri faal
Lula / Brezilya	Gaz işleme prosesi	0,7	2013’ten beri faal

*Mart 2016 verileri (<http://www.webcitation.org/6h5dfmbf1>)

EK 1. (devam) Dünyadaki karbon dioksit tutma ve depolama projeleri

Çizelge 1.4. Pilot ölçekli KTD projeleri*

Proje Adı / Yeri	CO ₂ Kaynağı	Kapasite	CO ₂ Tutma Prosesi	CO ₂ Kullanım Alanı	Durum
K12-B / Hollanda	Gaz işleme prosesi	0,2 Mt/yıl	Belirtilmemiş	Jeolojik depolama – Kullanılmayan gaz rezervi	Tamamlanmış 2004-2006
Ketzin / Almanya	Hidrojen üretimi	0,06 Mt/yıl	Yanma sonrası	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	Tamamlanmış 2008-2013
Schwarze Pumpe / Almanya	Kömür	30 MW	Oksi yanma	Jeolojik depolama – Kullanılmayan gaz rezervi	Tamamlanmış 2008-2014
ECO2 Burger / OH, ABD	Kömür	1 MW	Yanma sonrası	Atmosfere salınma	Tamamlanmış 2008-2010
Pleasant Prairie / WI, ABD	Kömür	5 MW	Yanma sonrası	Atmosfere salınma	Tamamlanmış 2008-2009
Otway / Avustralya	Doğalgaz işleme prosesi	0,065 Mt/yıl	Doğal birikim	Jeolojik depolama – Kullanılmayan gaz rezervi	Tamamlanmış 2008-2011
AEP Mountaineer / WV, ABD	Kömür	30 MW	Yanma sonrası	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	Tamamlanmış 2009-2011
Karlshamn / İsveç	Petrolgas	5 MW	Yanma sonrası	Atmosfere salınma	Tamamlanmış 2009-2010
Compostilla / İspanya	Kömür	30 MW	Oksi yanma	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	Tamamlanmış 2009-2012
Puertollano / İspanya	Kömür	14 MW	Yanma öncesi	Geri dönüşüm	Tamamlanmış 2010-2011
Lacq / Fransa	Petrol	35 MW	Oksi yanma	Jeolojik depolama – Kullanılmayan gaz rezervi	Tamamlanmış 2010-2013
Buggenum / Hollanda	Kömür	20 MW	Yanma öncesi	Atmosfere salınma	Tamamlanmış 2011-2013
Brindisi / İtalya	Kömür	48 MW	Yanma sonrası	GPÜ	2011'de test edilmiş
Ferrybridge CCSPilot100+ / BK	Kömür	5 MW	Yanma sonrası	Atmosfere salınma	Tamamlanmış 2012-2013

EK 1. (devam) Dünyadaki karbon dioksit tutma ve depolama projeleri

Çizelge 1.4. (devam) Pilot ölçekli KTD projeleri*

Aberthaw / Wales, BK	Kömür	3 MW	Yanma sonrası	Belirtilmemiş	İşletilebilir 2013-2014
Polk / FL, ABD	Kömür	0,3 Mt/yıl	Yanma öncesi	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	2014’te test edilmiş
Callide-A Oxy Fuel / Avustralya	Kömür	30 MW	Oksi yanma	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	Tamamlanmış 2012-2015
Pikes Peak / SA, Kanada	Kömür	15 t/gün	Yanma sonrası	GPÜ	Tamamlanmış 2015
E.W. Brown / Kentucky, ABD	Kömür	2 MW	Yanma sonrası	Belirtilmemiş	Tamamlanmış
Zama / Alberta, ABD	Gaz işleme prosesi	0,026 Mt/yıl	Gaz üretimi	GPÜ	2006’dan beri faal
Snøhvit / Norveç	LNG işleme prosesi	0,7 Mt/yıl	Yanma sonrası	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	2007’den beri faal
Shidongkou / Çin	Kömür	0,1 Mt/yıl	Yanma sonrası	Ticari kullanım	2009’dan beri faal
Jilin / Çin	Doğalgaz işleme prosesi	0,2 Mt/yıl	Yanma sonrası	GPÜ	2009’dan beri faal
Ordos / Çin	Sıvılaştırma	0,1 MW	Yanma sonrası	GPÜ veya Jeolojik depolama – Tuz rezervi	2011’den beri faal
Shengli / Çin	Kömür	0,04 Mt/yıl	Yanma sonrası	GPÜ	2007’den beri faal
Wilhelmshaven / Almanya	Kömür	3,5 MW	Yanma sonrası	Atmosfere salınma	2012’den beri faal
Mongstad / Norveç	Gaz	0,1 Mt/yıl	Yanma sonrası	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	2012’den beri faal
Plant Barry / Alberta, ABD	Kömür	25 MW	Yanma sonrası	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	2011’den beri faal
Jingbian / Çin	Kimyasal	40 lt/yıl	Belirtilmemiş	GPÜ	2012’den beri faal
Lula / Brezilya	Gaz üretimi	0,7 Mt/yıl	Gaz üretimi	GPÜ	2013’ten beri faal
Boryeong Station / Güney Kore	Kömür	10 MW	Yanma sonrası	Atmosfere salınma	2013’ten beri faal

EK 1. (devam) Dünyadaki karbon dioksit tutma ve depolama projeleri

Çizelge 1.4. (devam) Pilot ölçekli KTD projeleri*

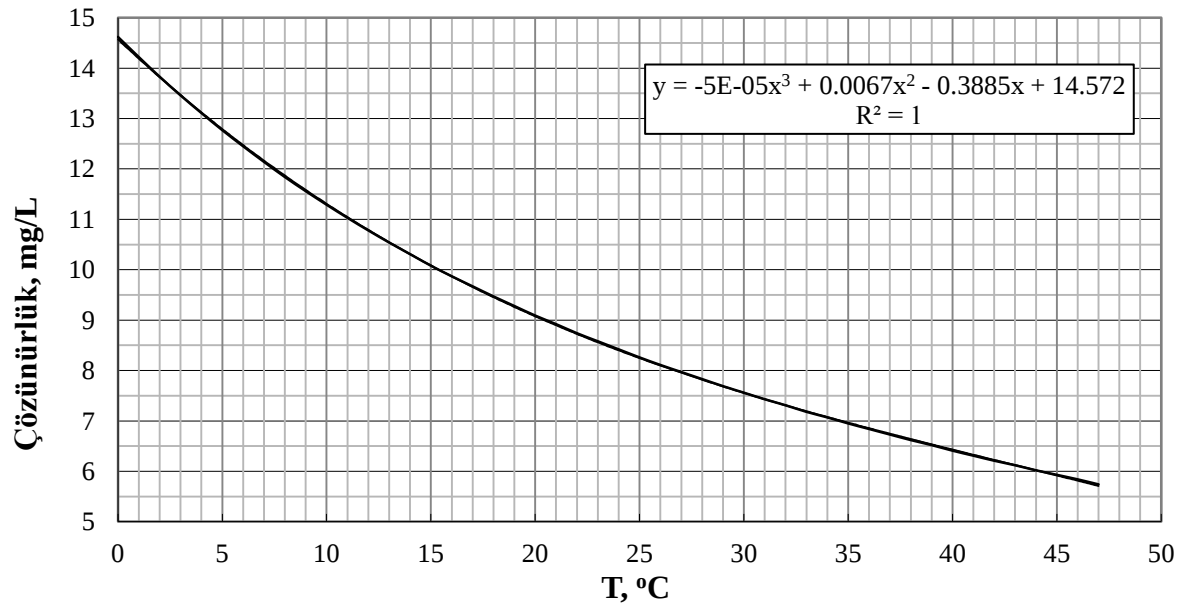
Shand / Kanada	Kömür	43 kt/yıl	Yanma sonrası	Atmosfere salınma	2015'ten beri faal
Tomakomai / Japonya	Hidrojen üretimi	0,1 Mt/yıl	Yanma sonrası	Jeolojik depolama – Tuz rezervi	2016'dan beri faal
NET Power / Texas, ABD	Doğalgaz	50 MW	Oksi yanma	GPÜ	Planlama aşamasında

*Nisan 2016 verileri (<http://www.webcitation.org/6h6b0K4jX>)

EK 2. Çözünmüş oksijenmetre kalibrasyonu

Çizelge 3.1. 760 mmHg basınçta suya doymun havada su içerisindeki oksijenin çözünürlüğü

Sıcaklık, °C	Çözünürlük, mg/L	Sıcaklık, °C	Çözünürlük, mg/L	Sıcaklık, °C	Çözünürlük, mg/L
0	14,62	16	9,87	32	7,31
1	14,22	17	9,67	33	7,18
2	13,83	18	9,47	34	7,07
3	13,46	19	9,28	35	6,95
4	13,11	20	9,09	36	6,84
5	12,77	21	8,92	37	6,73
6	12,45	22	8,74	38	6,62
7	12,14	23	8,58	39	6,52
8	11,84	24	8,42	40	6,41
9	11,56	25	8,26	41	6,31
10	11,29	26	8,11	42	6,21
11	11,03	27	7,97	43	6,12
12	10,78	28	7,83	44	6,02
13	10,54	29	7,69	45	5,93
14	10,31	30	7,56	46	5,84
15	10,08	31	7,43	47	5,74



Şekil 3.1. 760 mmHg basıncında sıcaklığa bağlı oksijen çözünürlüğü

EK 2 (devam). Çözünmüş oksijenmetre kalibrasyonu

Çizelge 3.2. Farklı basınçlar için kalibrasyon değerlerinde düzeltme faktörleri

Basınç, mmHg	Basınç düzeltme faktörü (%)	Basınç, mmHg	Basınç düzeltme faktörü (%)
768	101	623	82
760	100	616	81
752	99	631	83
745	98	608	80
737	97	600	79
730	96	593	78
722	95	585	77
714	94	578	76
707	93	570	75
699	92	562	74
692	91	555	73
684	90	547	72
676	89	540	71
669	88	532	70
661	87	524	69
654	86	517	68
646	85	509	67
638	84	502	66

EK 3. Farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin farklı basınçlarda toplam karbon dioksit absorplama kapasiteleri

Yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar aşağıdaki hesaplamalar ile elde edilmiştir. Öncelikle deneylere başlamadan önce hazneye karbon dioksit gazı doldurulmuştur ve hazneye doldurulmuş olan gaz miktarı belirlenmiştir. Haznenin sıcaklığı ve basıncı bilindiğinden dolayı ve saf karbon dioksit gazı ile çalışıldığından dolayı hazne içerisindeki gaz miktarı aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$m_{CO_2,hazne,ilk} = V_{hazne,ilk} \rho_{CO_2,hazne,ilk} \quad (3.1)$$

Burada, $\rho_{CO_2,hazne,ilk}$ haznedeki basınç ve sıcaklıktaki karbon dioksitin yoğunluğudur. Hazne basıncı deneyler boyunca 5, 10, 15 bar ve sıcaklığı 30°C'ta deneylerde sabit tutulmuştur. Buna karşılık farklı basınçlar uygulandığında hücre içi sıcaklığında ve basıncında meydana gelen değişimler kaydedilmiştir.

Daha sonra farklı basınç ve sıcaklıklarda sistemdeki toplam karbon dioksit miktarı hesaplanmıştır.

$$m_{CO_2,sistem} = V_{hazne} \rho_{CO_2,hazne} + V_{hücre} \rho_{CO_2,hücre} \quad (3.2)$$

Burada, $\rho_{CO_2,hücre}$ hücredeki basınç ve sıcaklıktaki karbon dioksitin yoğunluğudur. Hücredeki ve haznedeki sıcaklık ve basınç da sürekli olarak ölçülmektedir. Dolayısıyla ölçülen değerlerdeki yoğunlukları belirlemek mümkündür. Yüksek basınç ve sıcaklıklardaki yoğunluk çalışmaları ayrıca yapılmış olup sonuçlar Kısım 7.1.3'te verilmiştir.

Bu durumda çözeltiliye geçen karbon dioksit miktarı aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$m_{CO_2,\text{çözeltiliye geçen}} = m_{CO_2,hazne,ilk} - m_{CO_2,sistem} \quad (3.3)$$

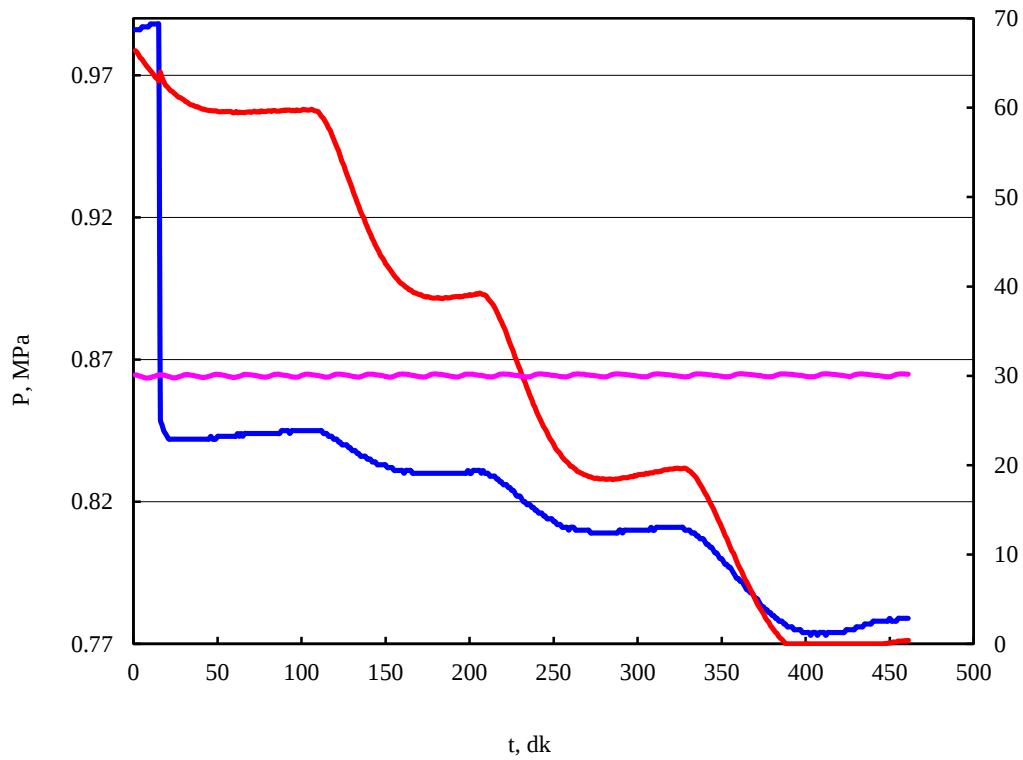
Toplam absorplanma kapasitesi (mol CO₂ / kg çözelti) böylelikle aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

EK 3 (devam). Farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin farklı basınçlarda toplam karbon dioksit absorplama kapasiteleri

$$\text{Toplam absorplanma kapasitesi : } n_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2, \text{çözeltiliye geçen}} / MW_{\text{CO}_2}}{m_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}} \quad (3.4)$$

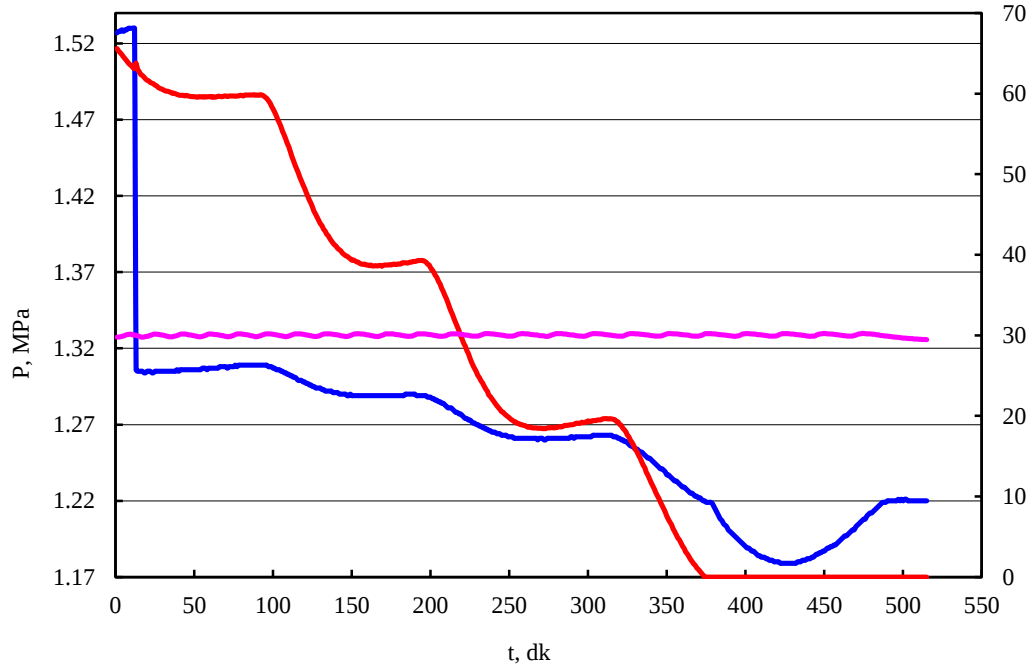
Burada $m_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}$ (kg) hücre içerisine konulmuş olan kalsiyum asetat çözelti miktarıdır.

Yapılan diğer deneylere ait grafikler Şekil 3.1 – Şekil 3.23 arasında verilmiştir. Şekillerde mavi grafik hücre basıncını (MPa), kırmızı grafik hücre sıcaklığını ($^{\circ}\text{C}$) ve pembe grafik de hazne sıcaklığını göstermektedir.

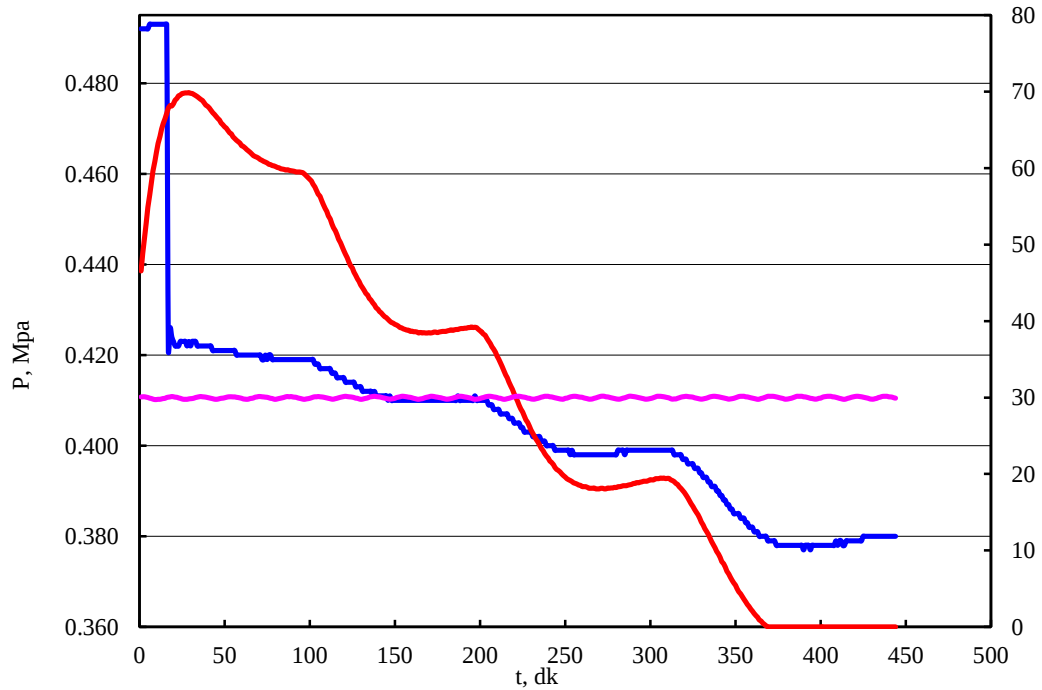


Şekil 3.1. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 0,7719) 10 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 24,275 g)

EK 3 (devam). Farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin farklı basınçlarda toplam karbon dioksit absorplama kapasiteleri

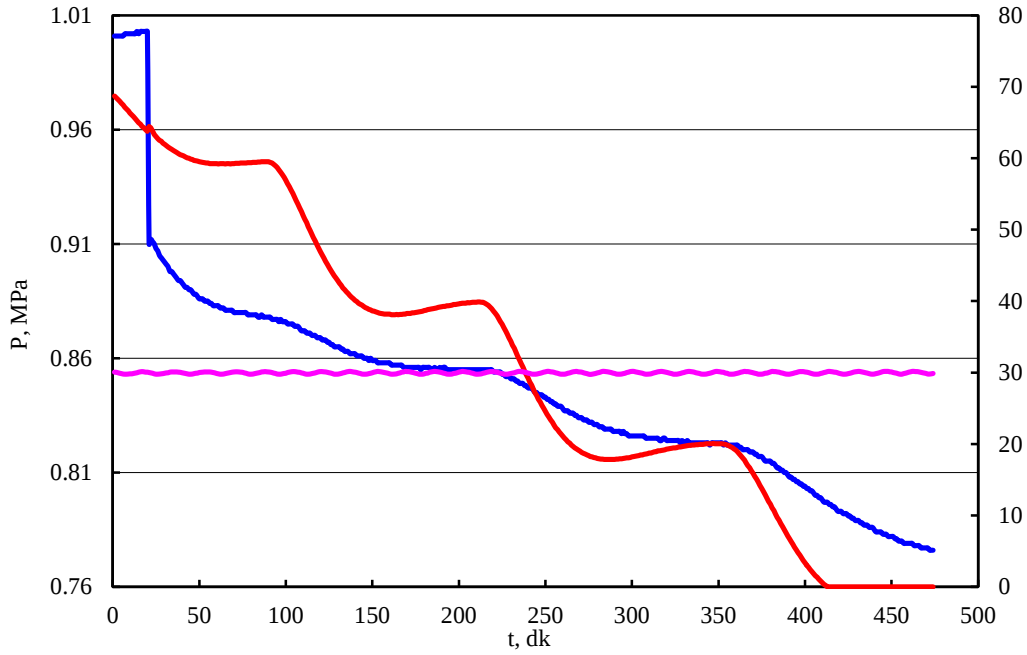


Şekil 3.2. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 0,7719) 15 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 24,275 g)

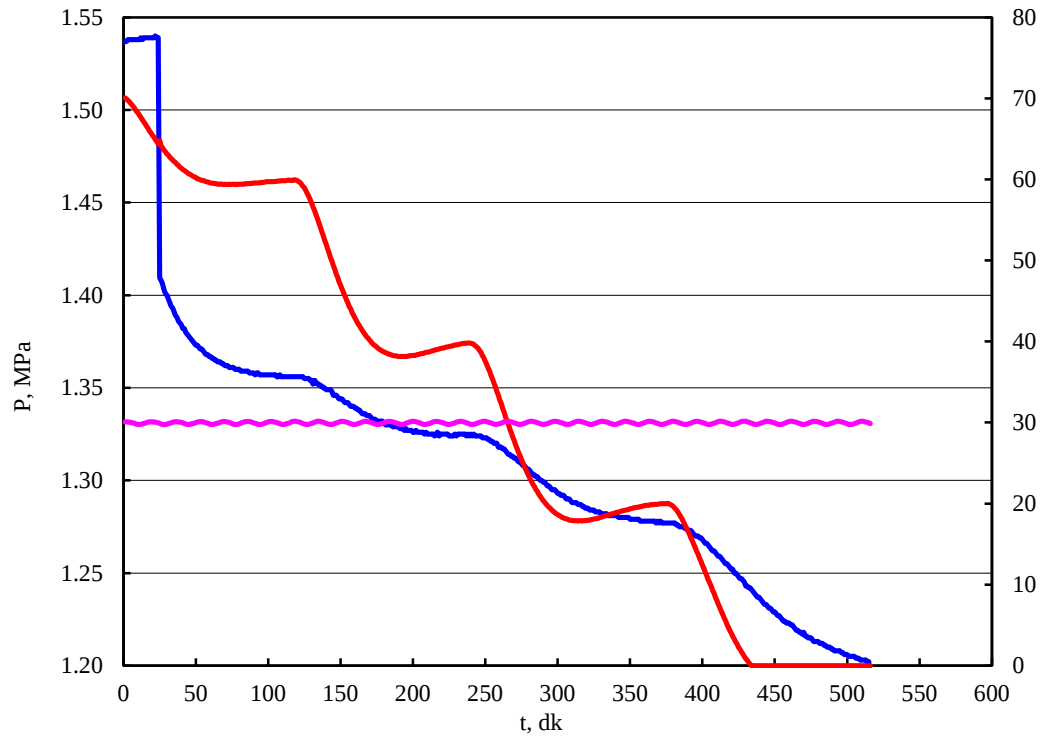


Şekil 3.3. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 1,4598) 5 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 78,0611 g)

EK 3 (devam). Farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin farklı basınçlarda toplam karbon dioksit absorplama kapasiteleri

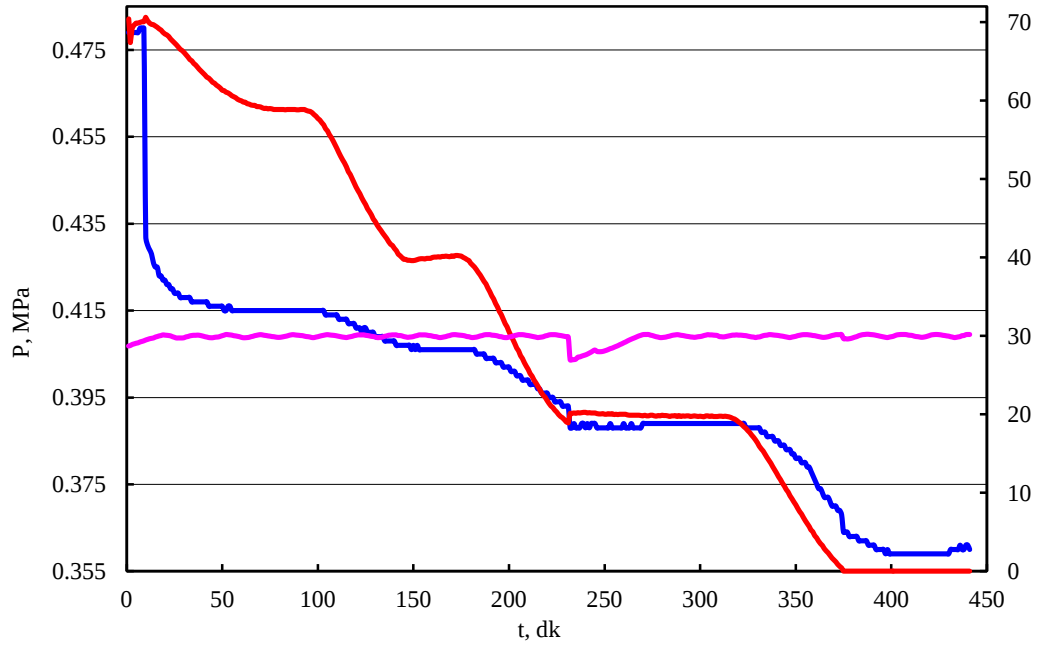


Şekil 3.4. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 1,4598) 10 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 78,0611 g)

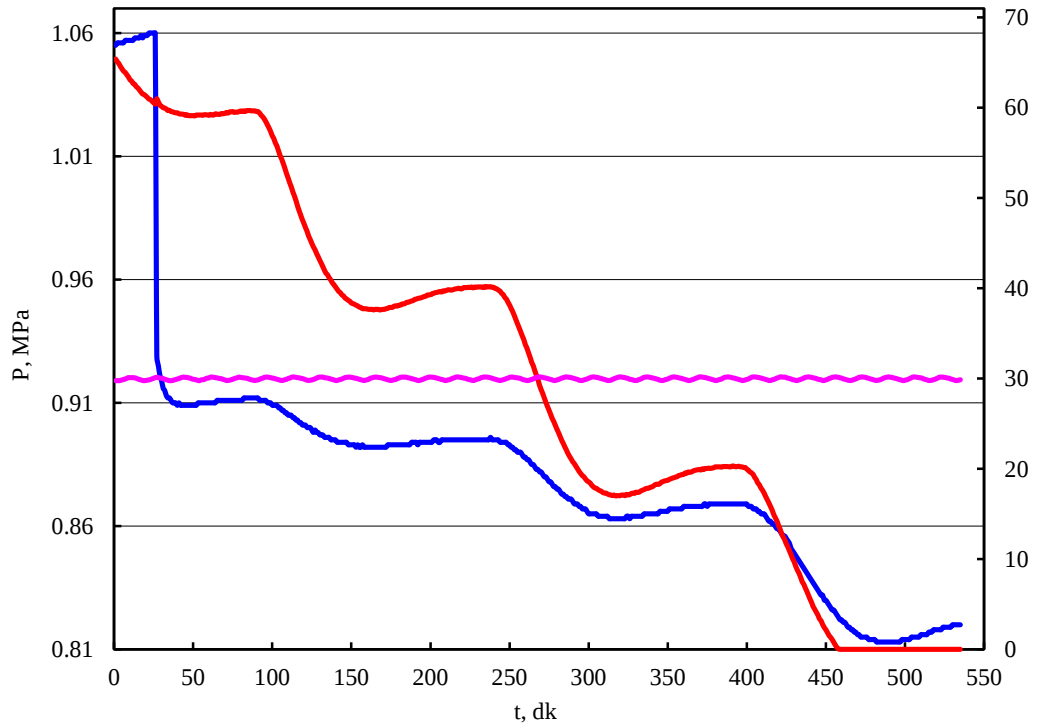


Şekil 3.5. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 1,4598) 15 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 78,0611 g)

EK 3 (devam). Farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin farklı basınçlarda toplam karbon dioksit absorplama kapasiteleri

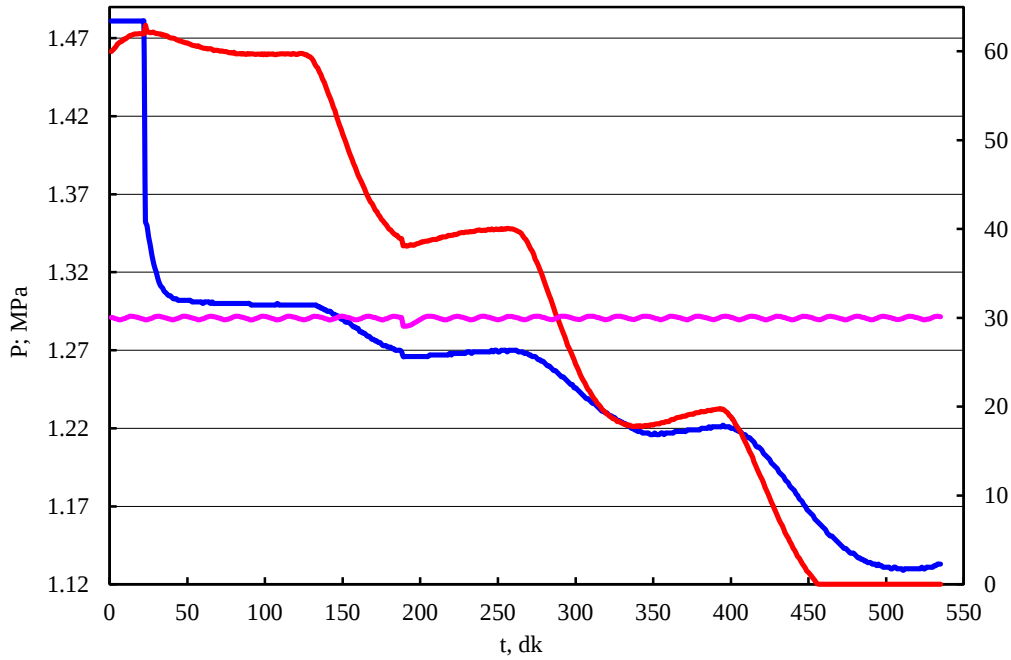


Şekil 3.6. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlegece % 3,6274) 5 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 81,787 g)

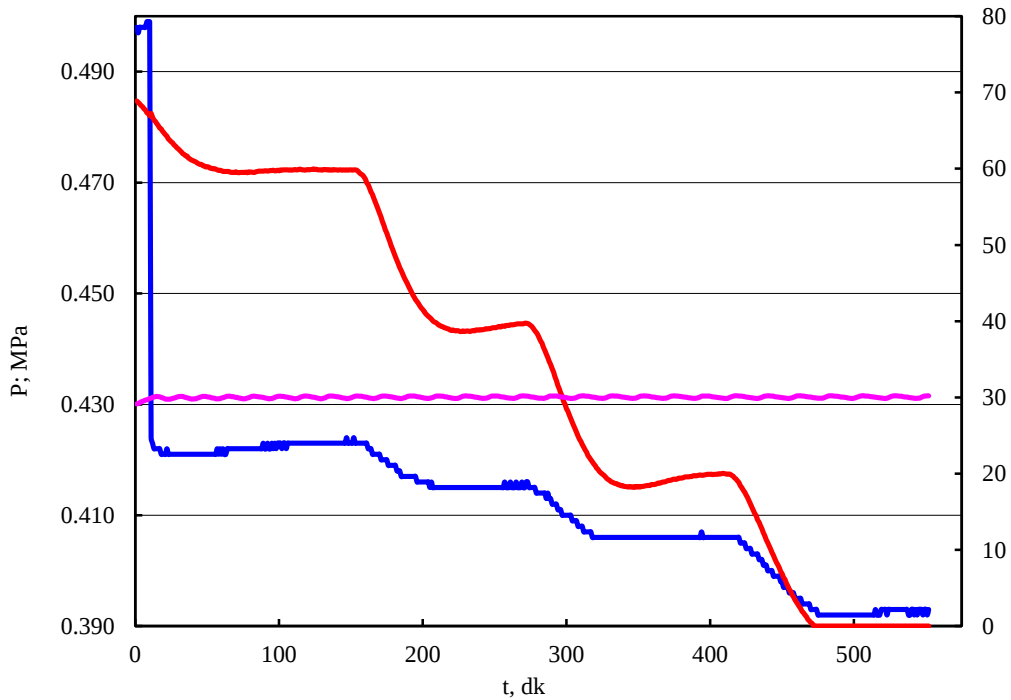


Şekil 3.7. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlegece % 3,6274) 10 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 81,787 g)

EK 3 (devam). Farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin farklı basınçlarda toplam karbon dioksit absorplama kapasiteleri

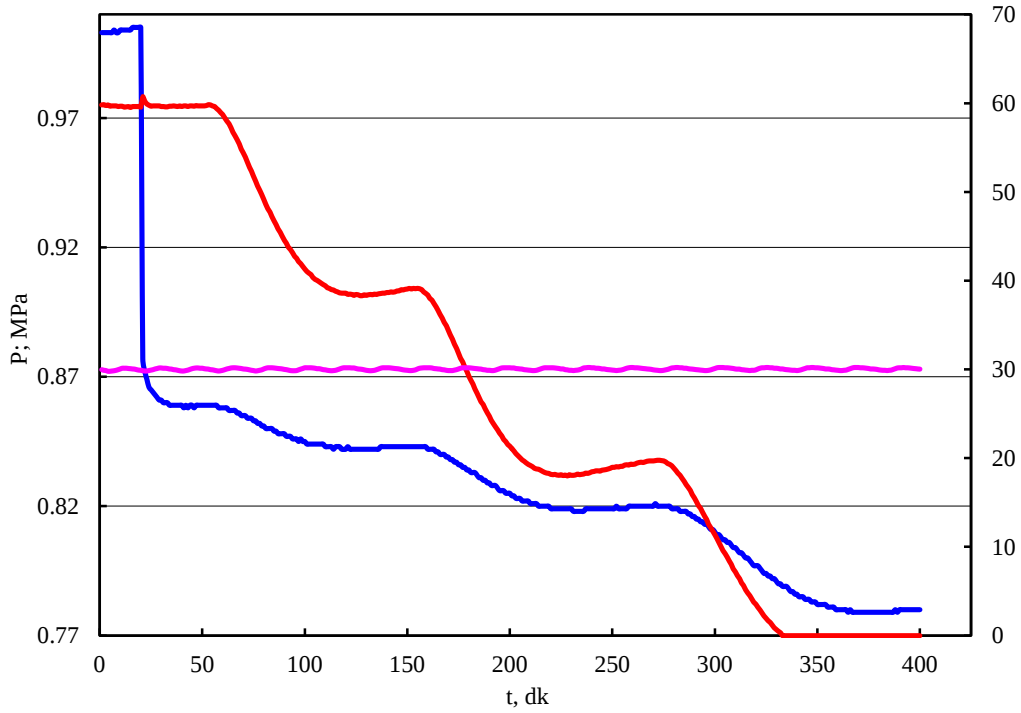


Şekil 3.8. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 3,6274) 15 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 81,787 g)

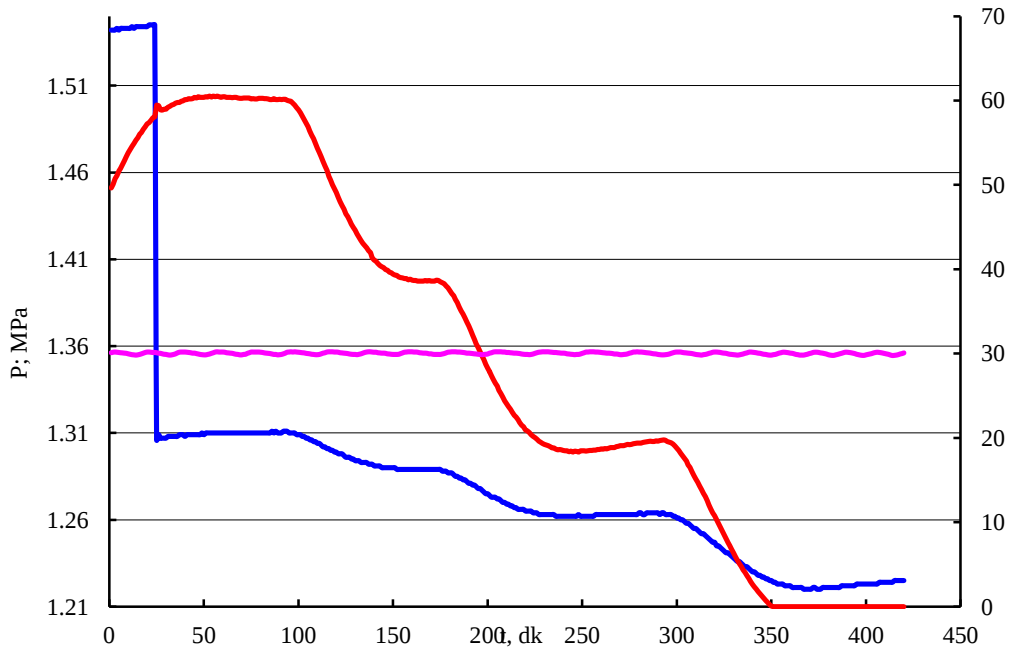


Şekil 3.9. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 5,4390) 5 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 22,8692 g)

EK 3 (devam). Farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin farklı basınçlarda toplam karbon dioksit absorplama kapasiteleri

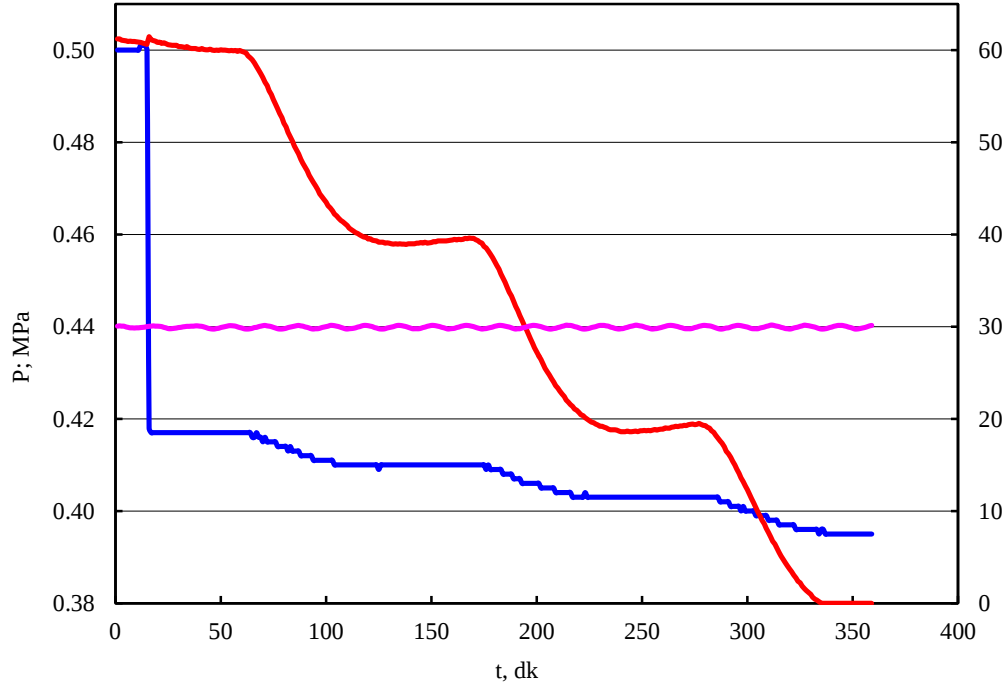


Şekil 3.10. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 5,4390) 10 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 22,8692 g)

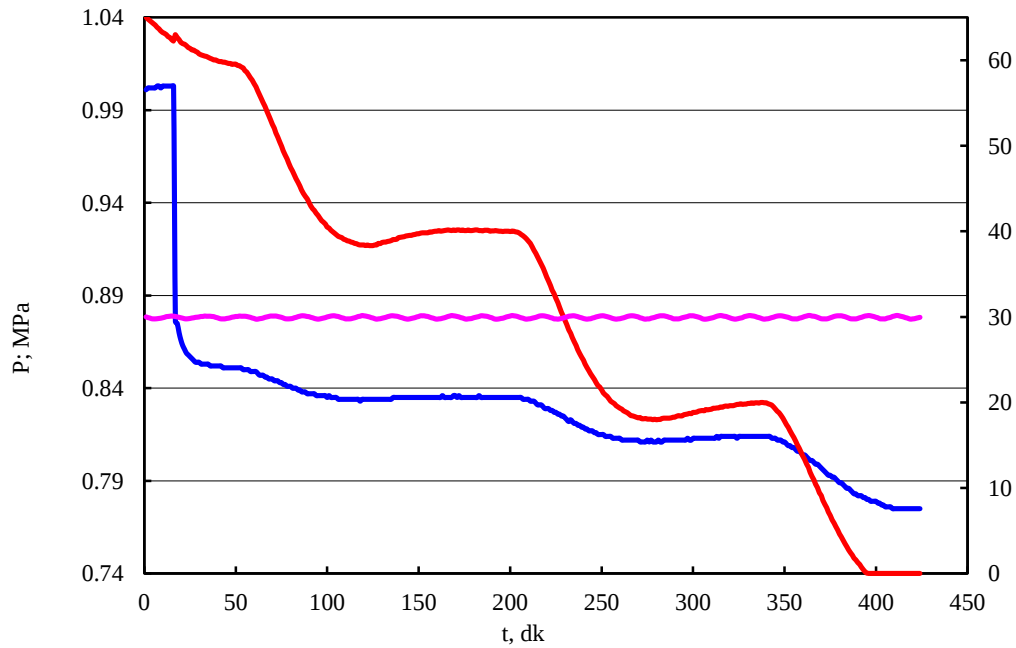


Şekil 3.11. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 5,4390) 15 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 22,8692 g)

EK 3 (devam). Farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin farklı basınçlarda toplam karbon dioksit absorplama kapasiteleri

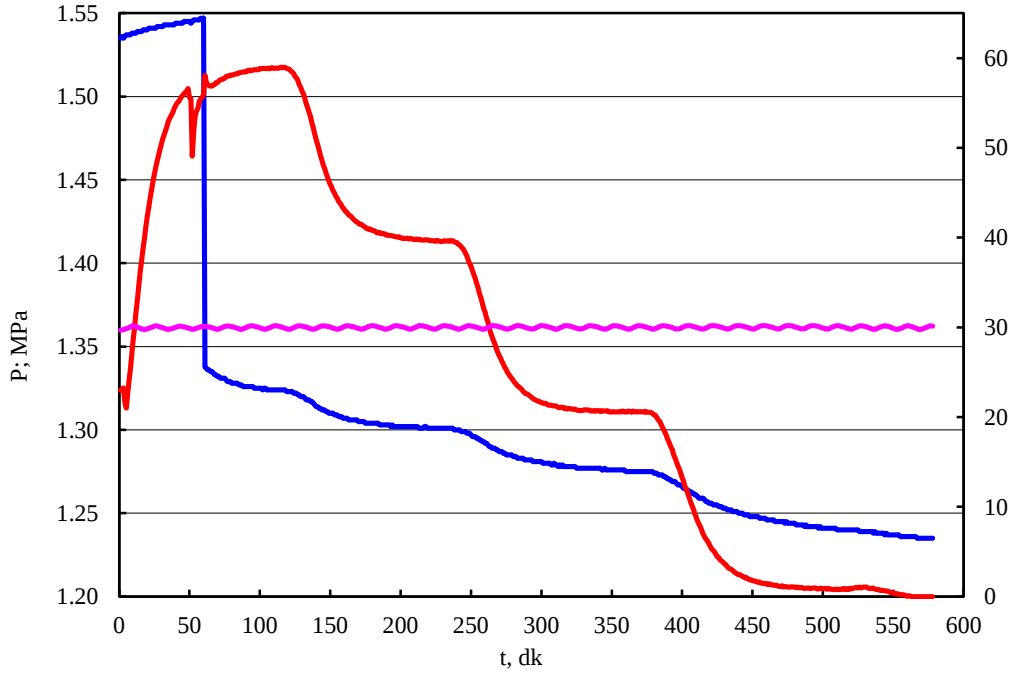


Şekil 3.12. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 11,9642) 5 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 31,4861 g)

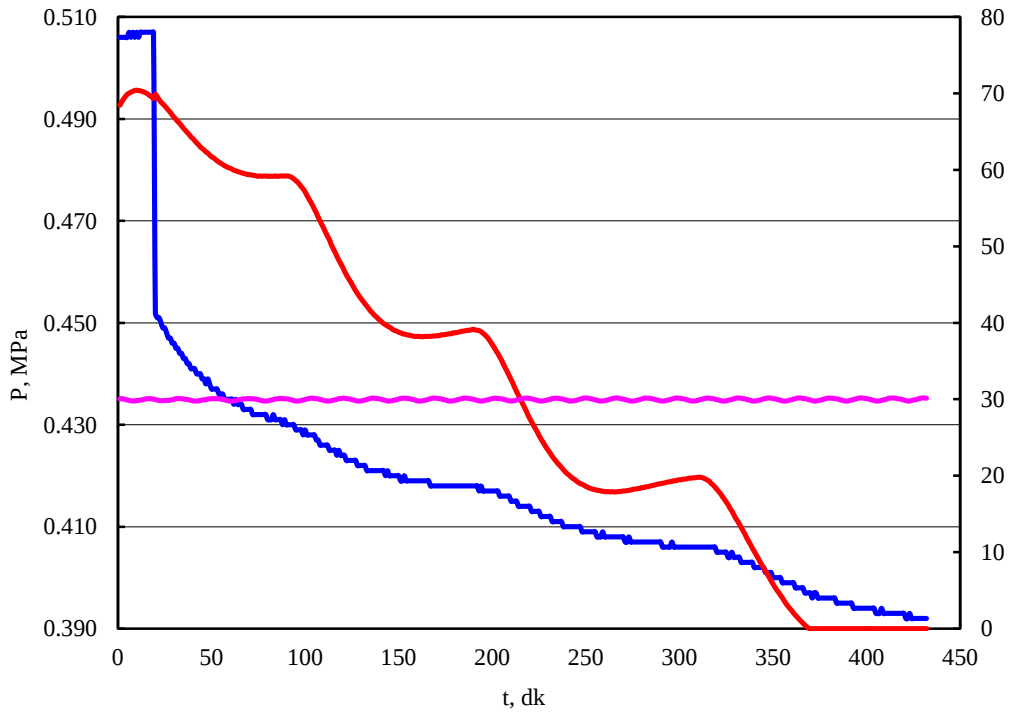


Şekil 3.13. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 11,9642) 10 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 31,4861 g)

EK 3 (devam). Farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin farklı basınçlarda toplam karbon dioksit absorplama kapasiteleri

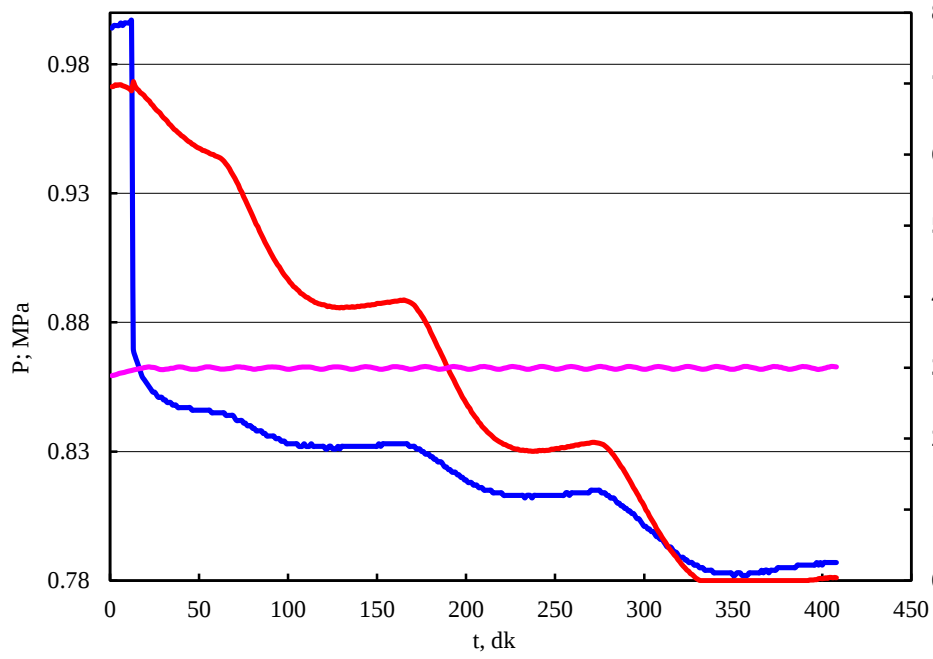


Şekil 3.14. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlegece % 11,9642) 15 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 31,4861 g)

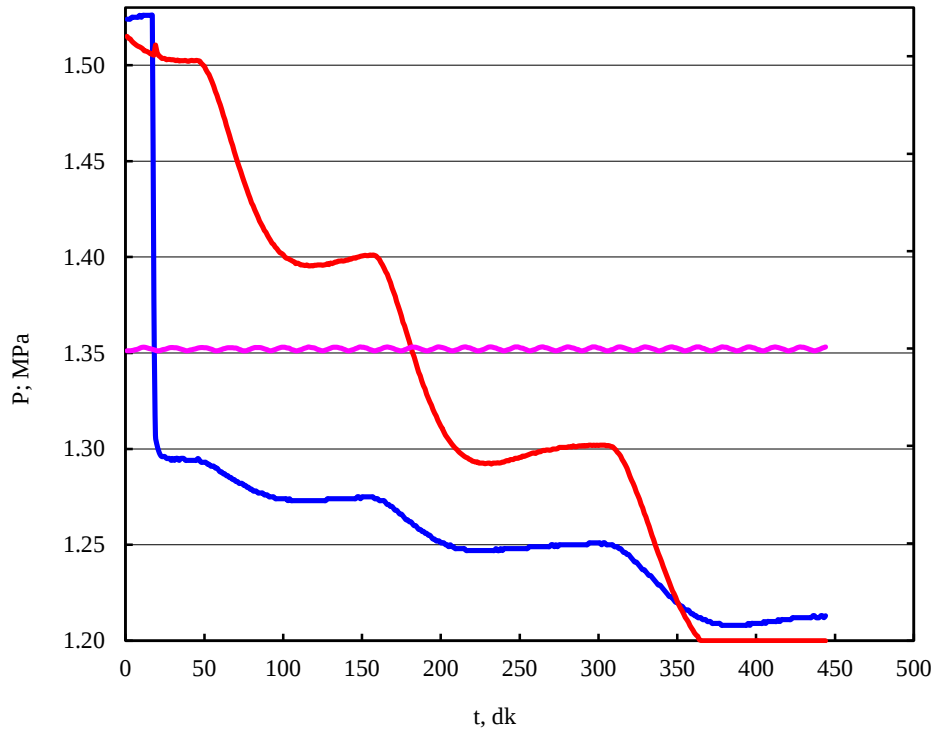


Şekil 3.15. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlegece % 14,4661) 5 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 31,2139 g)

EK 3 (devam). Farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin farklı basınçlarda toplam karbon dioksit absorplama kapasiteleri

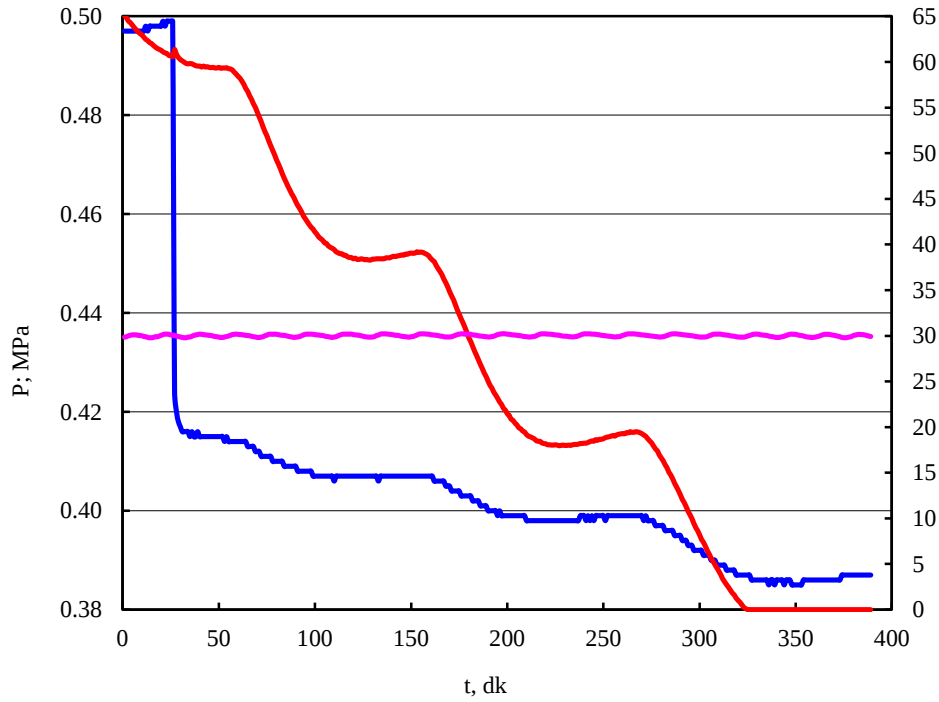


Şekil 3.16. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 14,4661) 10 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 31,2139 g)

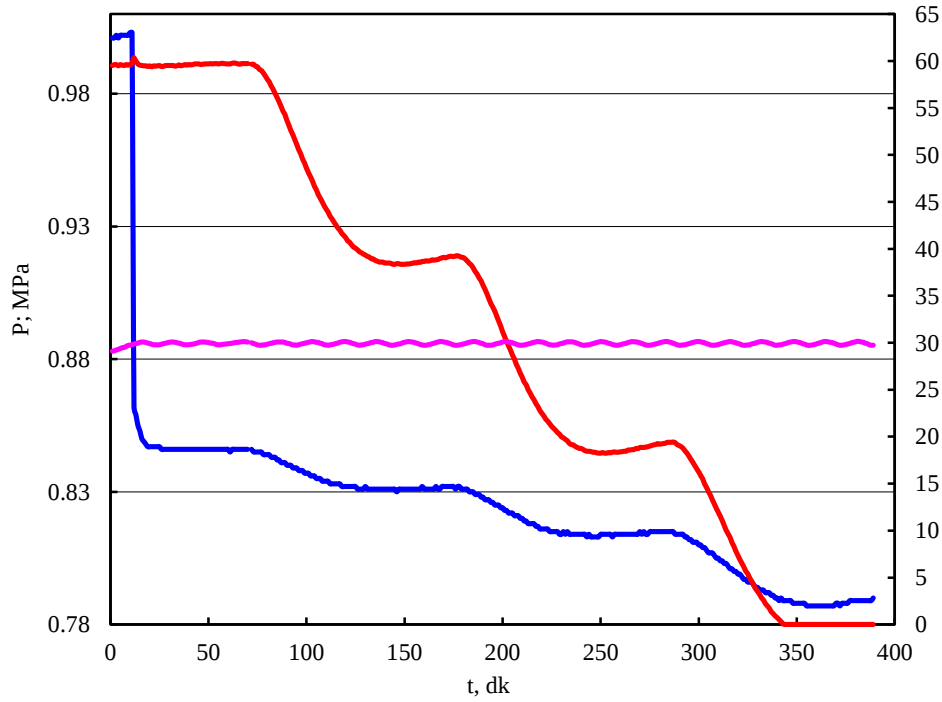


Şekil 3.17. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 14,4661) 15 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 31,2139 g)

EK 3 (devam). Farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin farklı basınçlarda toplam karbon dioksit absorplama kapasiteleri

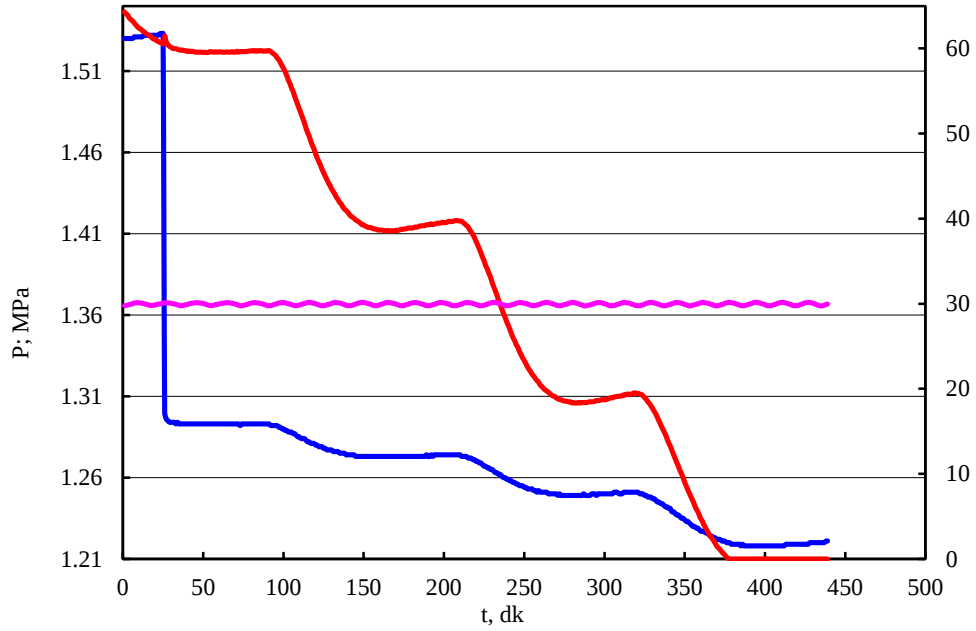


Şekil 3.18. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 17,6169) 5 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 20,9606 g)

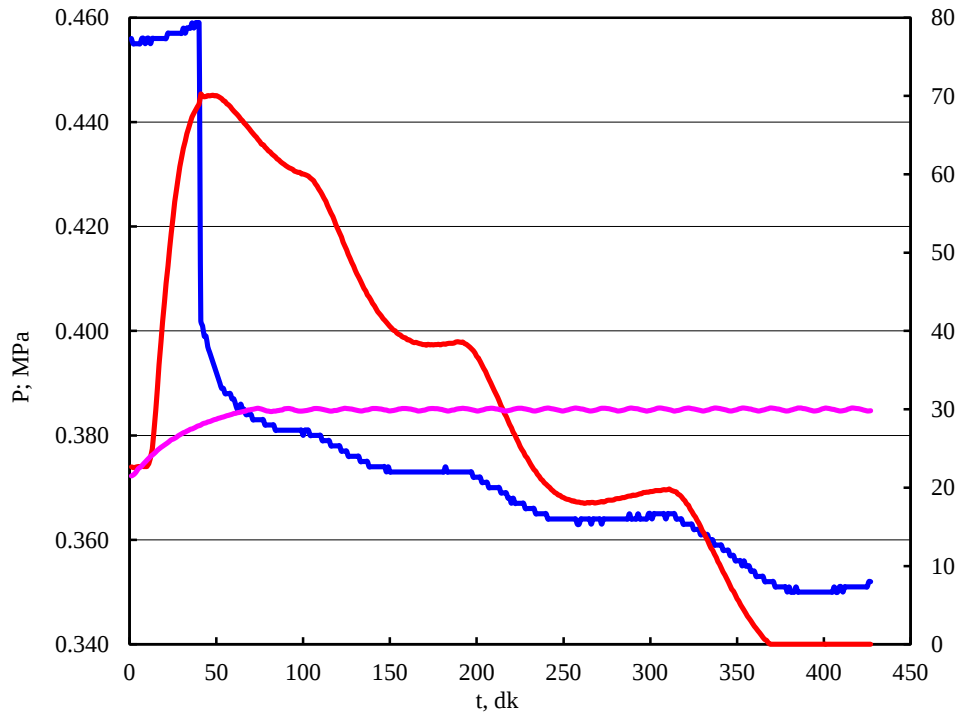


Şekil 3.19. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 17,6169) 10 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 20,9606 g)

EK 3 (devam). Farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin farklı basınçlarda toplam karbon dioksit absorplama kapasiteleri

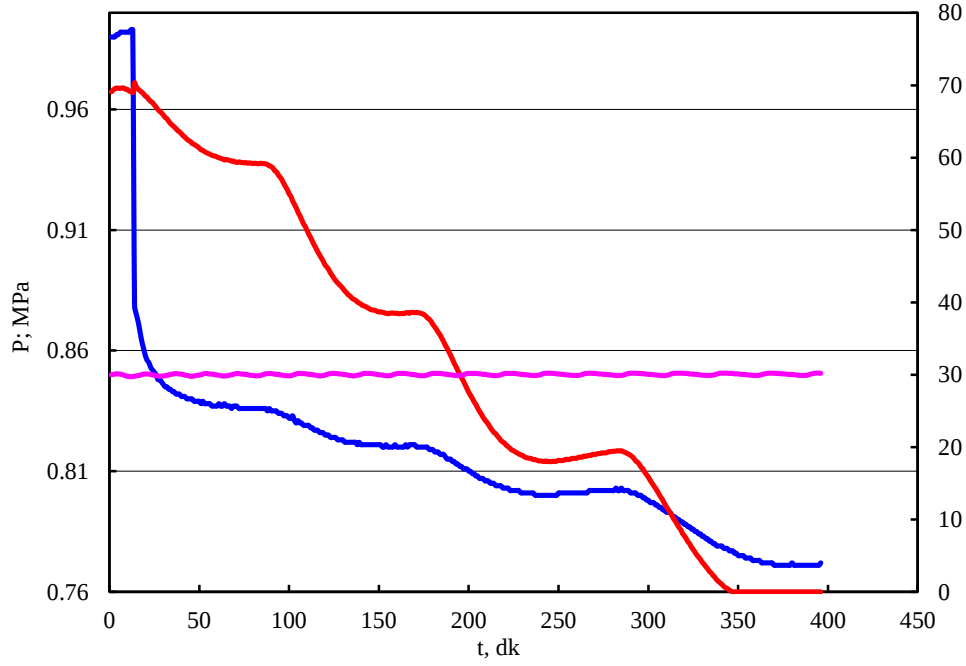


Şekil 3.20. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlegece % 17,6169) 15 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 20,9606 g)

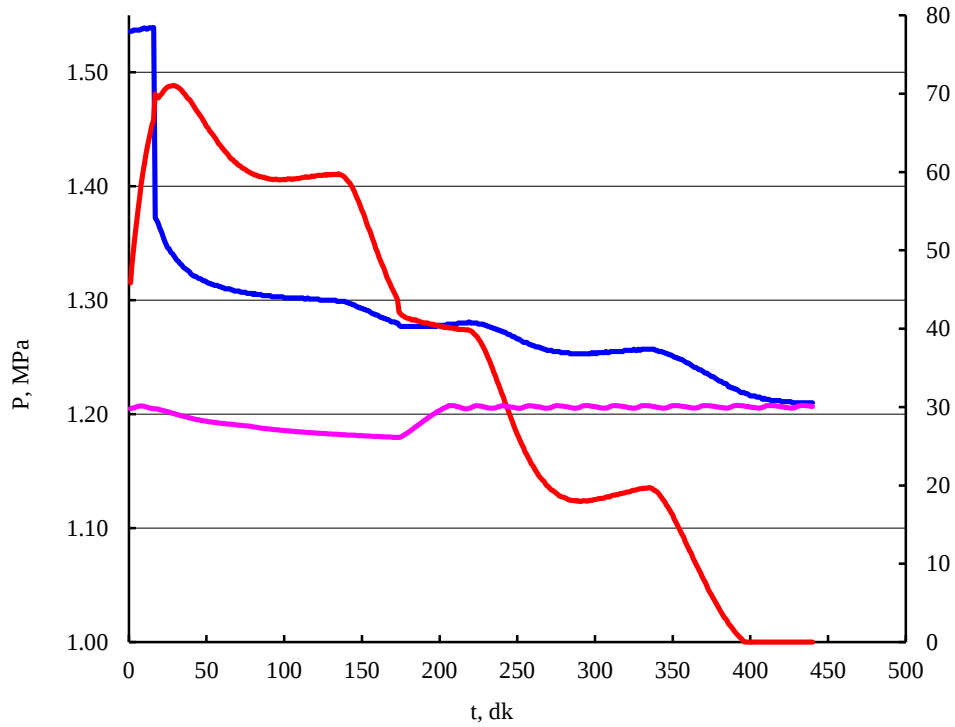


Şekil 3.21. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlegece % 22,3204) 5 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 62,5531 g)

EK 3 (devam). Farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum asetat çözeltilerinin farklı basınçlarda toplam karbon dioksit absorplama kapasiteleri



Şekil 3.22. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 22,3204) 10 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 62,5531 g)



Şekil 3.23. Kalsiyum asetat çözeltisinde (kütlece % 22,3204) 10 bar basınçta karbon dioksitin toplam absorplanma kapasitesi deney verisi (hücredeki kalsiyum asetat çözelti miktarı : 62,5531 g)

EK 4. Hatta sayısının fiziksel anlamı ve çıkarılması

Thiele modülü bir kimyasal reaksiyonun etkisini, difüzyon hızıyla oranlayarak bulmaya yardımcı olan boyutsuz bir gruptur (Bird ve diğerleri, 2007: 555; Fogler, 2006: 821)

$$\psi^2 = \frac{\text{Yüzey reaksiyon hızı}}{\text{Difüzyon hızı}} = \frac{k_{ov} C_{CO_2,i} h}{D_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2} (C_{CO_2,i} - C_{CO_2,L})/h} \quad (4.1)$$

$C_{CO_2,L}$, yığın sıvı içerisindeki karbon dioksit konsantrasyonu, h ise uzunluktur. Karbon dioksit reaksiyona girip tükendiğinden dolayı bu değer sıfırdır. Reaksiyon hızı (Kısım 7.3.1 ve 7.3.2'deki sonuçlar göz önünde bulundurularak) birinci derecedendir. Buna göre Eş. 4.1 tekrar düzenlendiğinde;

$$\psi^2 = \frac{k_{ov} h^2}{D_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2}} \quad (4.2)$$

elde edilir. Bu denklem $\frac{D_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2}}{D_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2}}$ ile çarpılıp ve h değeri yerine film kalınlığı olan δ yerine yazılıp düzenlenirse aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\psi^2 = \frac{k_{ov} D_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2}}{(D_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2} / \delta)^2} \quad (4.3)$$

Film teorisi tanımından fiziksel kütle transfer katsayısının tanımı bu sistem için aşağıdaki gibidir.

$$k_L^0 = \frac{D_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2}}{\delta} \quad (4.4)$$

Dolayısıyla, Thiele modülü aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\psi^2 = \frac{k_{ov} D_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2}}{(k_L^0)^2} \quad (4.5)$$

EK 4 (devam). Hatta sayısının fiziksel anlamı ve çıkarılması

Bu denklemin karekökü Hatta sayısı olarak tanımlanmıştır. Dolayısıyla, Hatta sayısının denklemi aşağıdaki gibi verilebilir.

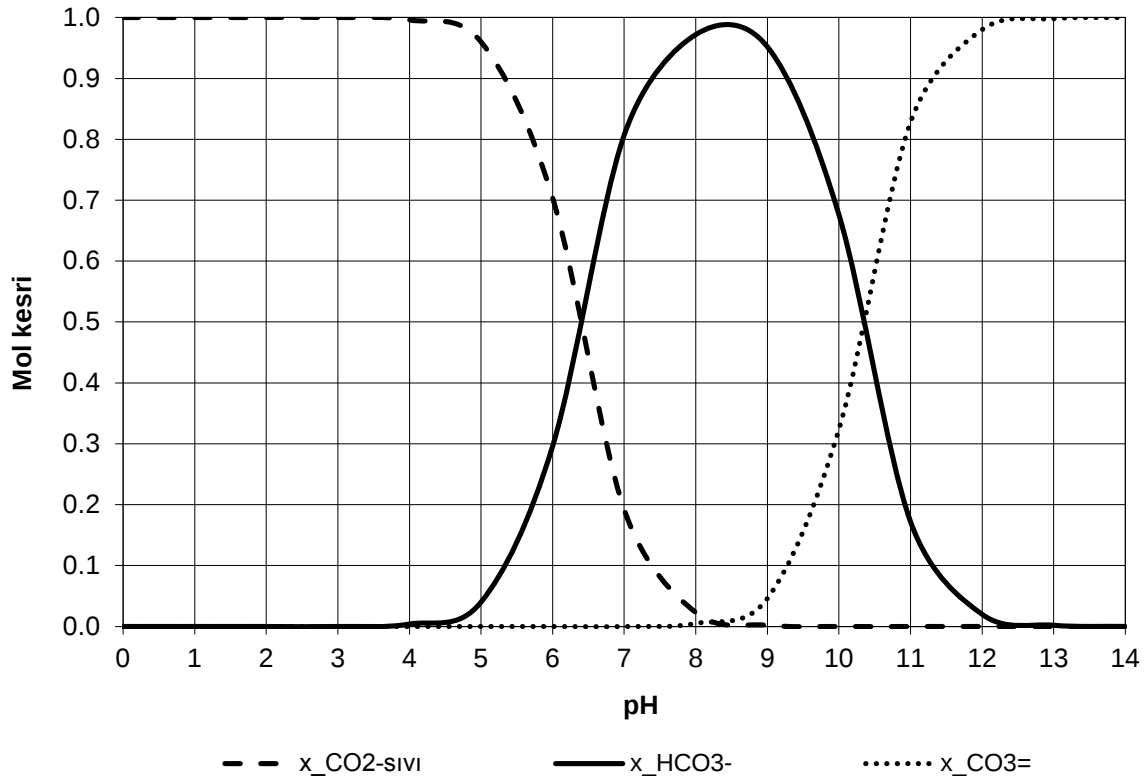
$$Ha = \frac{\overline{k_{ov} D_{CO_2}^{Ca(CH_3COO)_2}}}{k_L^0} \quad (5.79)$$

Hatta sayısı absorpsiyon sistemlerinde, kimyasal reaksiyonlu bir sistemde reaksiyonun absorpsiyona olan katkısını gösterir (Bird ve diğerleri, 2007: 696).

Reaksiyon hız ifadesinin bulunmasında, Kısım 5.3'te anlatıldığı gibi, karbon dioksitin sıvıdaki ortalama konsantrasyonunun bulunmasında Ha sayısı kullanılmaktadır ve Ha sayısının tanımında da reaksiyon hız sabiti vardır. Dolayısıyla, deneysel veriler kullanılarak yapılan hesaplamalarda iterasyon yapılarak sonuçlara ulaşılmıştır.

EK 5. Karbon dioksit probu kalibrasyonu

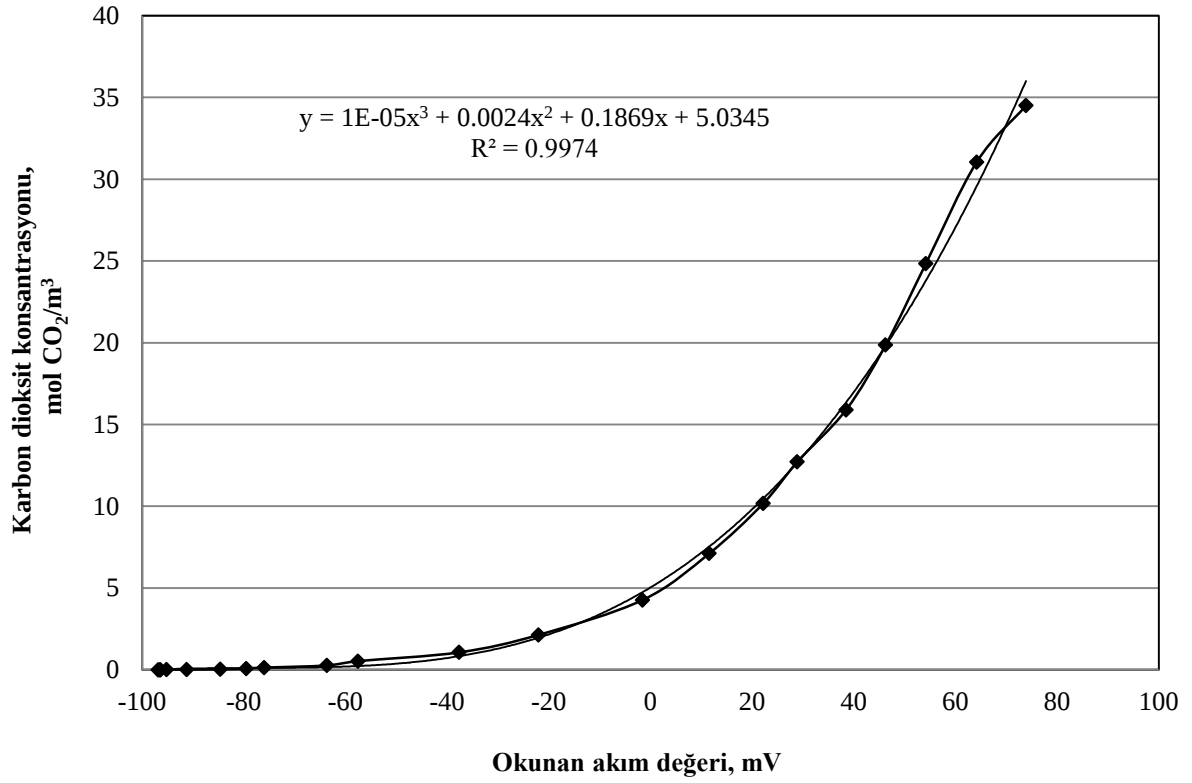
Karbon dioksit, sıvıya girdiği zaman sıvının pH'ına bağlı olarak, karbonat, bikarbonat ya da karbonik asit olarak bulunmaktadır. Sıvı pH'ına bağlı olarak karbon dioksitin formu aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.1. CO₂, HCO₃⁻ and CO₃⁼ konsantrasyonlarının pH ile değişimi

Buna bağlı olarak karbon dioksit probunun kalibrasyonu yapılmıştır. Kalibrasyon değerlerini elde etmek için derişik sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisi hazırlanmıştır. Sodyum bikarbonatın çözünürlüğü, sodyum karbonatın çözünürlüğünden çok daha yüksek olduğundan dolayı bu tercih edilmiştir. Ayrıca, bu araştırmadaki çalışma aralığı da bikarbonat iyonlarının arttığı bölgeye denk gelmektedir (Şekil 4.1). Dolayısıyla, kalibrasyona derişik sodyum bikarbonat çözeltisi hazırlanarak ve akım değerleri okunarak başlanmıştır. Daha sonra belirli oranlarda bu çözelti seyreltilerek birçok konsantrasyon için akım değerleri kaydedilmiştir. Ardından, çözeltideki bikarbonat iyonlarının ölçüldüğü bu kalibrasyonda, sıvı içerisindeki karbon dioksit miktarının bulunması için hesaplar yapılmıştır. Sonuç olarak, prob yardımıyla okunan akım değerleri, çözelti içerisindeki çözünmüş karbon dioksit miktarına bağlanmıştır. Buna ait grafik Şekil 4.2'de verilmiştir.

EK 5 (devam). Karbon dioksit probu kalibrasyonu



Şekil 4.2. Karbon dioksit probuyla okunan akım değerlerinin karbon dioksit konsantrasyonu ile değişimi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : UYSAL, Duygu
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 27/06/1988, Altındağ
 Medeni hali : Bekâr
 Telefon : +90 312 582 3552
 Faks : +90 312 240 8434
 e-posta : duysal@gazi.edu.tr



Eğitim

Eğitim Derecesi	Okul / Program	Mezuniyet Yılı
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği Bölümü	2011
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği Bölümü	2009
Lise	TED Ankara Koleji Özel Lisesi	2005

Yüksek lisans tez konusu : Kabarcıklı kolonda sodyum metaborat çözeltisine karbon dioksitin absorpsiyonu

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
02/2011 – devam ediyor	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
08/2010 – 01/2011	Teknoprom Ar-Ge Danışmanlık	Ar-Ge Mühendisi
02/2010 – 07/2010	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanlığı

Yabancı Dili

İngilizce (İleri, KPDS:80, ÜDS: 82,5)

Fransızca (Alt-orta seviye: B1)

Almanca (Başlangıç: A1)

Üyelikler

- TMMOB Kimya Mühendisleri Odası
- Türk Isı Bilimi ve Tekniği Derneği
- TED Ankara Koleji Mezunlar Derneği
- Ankara Tenis Kulübü

Projeler

- 2214-A TÜBİTAK Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Programı – “The solubility of carbon dioxide in calcium acetate solution”, Universität Rostock, Almanya (2014).
- Avrupa Birliği LLP Leonardo da Vinci Hareketlilik Projesi – Kömür Gazlaştırma Teknolojisi Eğitimi, Augsburg, Almanya (2010).

Yayınlar

1. Uysal, B.Z., Doğan, Ö.M., **Uysal, D.**, Demir, S., “Heat transfer in bubble columns”, Strojarstvo, 52, 5, 543-548, 2010.
2. Uysal, B.Z., **Uysal, D.**, Sönmez, Y.M., Doğan, Ö.M., “Humic and fulvic acid production from Turkish leonardites”, Soil-Water Journal, Vol 2, Number 2(1), 351-356, 2013, Kyrgyzstan.

Bilimsel Toplantılar

(Uluslararası Bilimsel Toplantılar)

1. Sönmez, Y.M., **Uysal, D.**, Öztan, D., Ölmez, İ., Doğan, Ö.M., Zafer, U.G., Uysal, B.Z., “Production of humic acid from Turkish leonardites and absorption of copper from waste water”, CHISA-2010, 19th International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague, Czech Republic, 28 Ağustos-1 Eylül 2010.
2. Uysal B.Z., Sönmez, Y.M., **Uysal, D.**, Anaç, S., Öztan, D., Zafer, U.G., Doğan, Ö.M., Özdingiş, M., Olgun, Z., “Fulvic Acid Production from Turkish Leonardites”, 15th Meeting of the International Humic Substances Society, Canary Islands, Spain, 27 Haziran-2 Temmuz 2010.
3. **Uysal, D.**, Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z., “Absorption of carbon dioxide into sodium metaborate solution using a bubble column”, EERC, Air Quality VIII Conference, Arlington, Virginia, USA, 25-27 Ekim 2011.

4. **Uysal, D.**, Safarov, J., Doğan, O.M., Hassel, E., Uysal, B.Z., “Thermophysical properties of calcium acetate solutions at elevated pressures and different temperatures”, Proceedings of 1st International Scientific Conference on Young Scientists and Specialists, 191-193, Baku, Azerbaijan, 15-16 Ekim 2014.
5. Demirel, H.S., İnce, T.E., **Uysal, D.**, Uysal, B.Z., “Boric acid production from sodium metaborate”, Proceedings of 1st International Scientific Conference on Young Scientists and Specialists, 312-314, Baku, Azerbaijan, 15-16 Ekim 2014.
6. **Uysal, D.**, Safarov, J., Doğan, Ö.M., Hassel, E., Uysal, B.Z., “Thermophysical Properties of Calcium Acetate + Water Solutions”, Proceedings of 28th European Symposium on Applied Thermodynamics, 230, Athens, Greece, 11-14 Haziran 2015.
7. **Uysal, D.**, Uysal, B.Z., “Experimental investigation of carbon dioxide methanation by Sabatier reaction”, International Conference on Sustainable Energy & Environmental Protection (SEEP), University of the West of Scotland, 70-73, Glasgow, Scotland, 11-14 Ağustos 2015.

(Ulusal Bilimsel Toplantılar)

8. Uysal, B. Z., Ar, F. F., Tanrıverdi, M. **Uysal, D.**, “Heat Transfer From a Pipe Wall With Descending Particles on the Internal Surface” - İç Yüzeyi Boyunca Partiküller İnen Boru Duvarından Isı Transferi”, ULIBTK’07 16. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi Bildiri Kitabı (Proc. Of 16th Nat. Cong. On Thermal Sciences and Technology) , p.1095-1100, Kayseri, Turkey, 30 Mayıs-2 Haziran 2007.
9. Uysal, B. Z., Doğan, Ö.M., **Uysal D.**, Demir, S., “Heat Transfer in Bubble Columns - Kabarcıklı Kolonlarda Isı Transferi”, ULIBTK’09 17. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi Bildiri Kitabı (Proc. Of 17th Nat. Cong. On Thermal Sciences and Technology), Sivas, Turkey, 24-27 Haziran 2009.
10. Öztan, D., Sönmez, Y.M., **Uysal, D.**, Doğan, Ö.M., Gündüz, U., Özdingiş, M., Anaç, S., Uysal, B.Z., “Drying Characteristics of Canakkale-Can Lignite - Çanakkale-Çan Linyitinin Kuruma Davranışı”, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Kitabı (Proceedings of 9th National Chemical Engineering Congress), 99-100, Ankara, Turkey, 22-25 Haziran 2010.
11. Sönmez, Y.M., Uysal, B.Z., Zafer, U.G., Anaç, S., **Uysal, D.**, Öztan, D., “Fulvic Acid Production from Leonardites - Leonarditlerden Fülvik Asit Üretimi”, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Kitabı (Proceedings of 9th National Chemical Engineering Congress), 359-360, Ankara, Turkey, 22-25 Haziran 2010.
12. **Uysal, D.**, Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z., “Carbon Dioxide Absorption Into Sodium Metaborate Solution in a Bubble Column - Kabarcıklı Kolonda Sodyum Metaborat Çözeltilisine Karbon Dioksitin Absorpsiyonu” 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi

Bildiri Kitabı (*Proceedings of 9th National Chemical Engineering Congress*), 541-542, Ankara, Turkey, 22-25 Haziran 2010.

13. **Uysal, D.**, Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z., “*The effect of coal type and temperature on hydrogen generation with coal gasification - Kömürün gazlaştırılması ile hidrojen üretimi üzerine kömür tipinin ve sıcaklığın etkisi*”, 18. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi Bildiri Kitabı (*Proc. Of 18th Nat. Cong. On Thermal Sciences and Technology*), 810-813, Zonguldak, Turkey, 7-10 Eylül 2011.
14. **Uysal, D.**, Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z., “*Absorption of carbon dioxide into ammonia solution using bubble column - Dolgulu kolonda amonyak çözeltisine karbon dioksitin absorpsiyonu*”, 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Kitabı (*Proceedings of 10th National Chemical Engineering Congress*), 309-310, İstanbul, Turkey, 3-6 Eylül 2012.
15. **Uysal, D.**, Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z., “*Synthesis gas production from Soma lignite by steam gasification - Soma linyitinin su buharı gazlaştırmasıyla sentez gazı üretimi*”, 19. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi Bildiri Kitabı (*Proc. Of 19th Nat. Cong. On Thermal Sciences and Technology*), 1359-1363, Samsun, Turkey, 9-12 Eylül 2013.
16. Bozacı, Ç., **Uysal, D.**, Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z., “*Activated carbon production from oak coal - Meşe kömüründen aktif karbon üretimi*”, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Kitabı (*Proceedings of 11th National Chemical Engineering Congress*), 158-159, Eskişehir, Turkey, 2-5 Eylül 2014.
17. **Uysal, D.**, Anılmiş. M.N., Doğan, Ö.M., Özdingiş, M., Uysal, B.Z., “*Bolu-Göynük-Hasanlar bitümlü şeylinin Fisher-Assay cihazında retortlanması*”, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Kitabı (*Proceedings of 11th National Chemical Engineering Congress*), 242-243, Eskişehir, Turkey, 2-5 Eylül 2014.
18. Çetinkaya, S., **Uysal, D.**, Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z., “*Torrefaction of nutshell - Fındık kabuğunun torefikasyonu*”, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Kitabı (*Proceedings of 11th National Chemical Engineering Congress*), 248-249, Eskişehir, Turkey, 2-5 Eylül 2014.
19. Kahraman, F., Aydın, A., Takıcak, N., **Uysal, D.**, Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z., “*Pyrolysis of bituminous shales from Hatıldağ, Beydili and Hasanlar regions - Hatıldağ, Beydili ve Hasanlar yörelerine ait bitümlü şeylerin pirolizi*”, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Kitabı (*Proceedings of 11th National Chemical Engineering Congress*), 252-253 Eskişehir, Turkey, 2-5 Eylül 2014.
20. Çetişli Türkarşan, F., **Uysal, D.**, Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z., “*Pyrolysis of end-of-life automobile tires - Ömrünü tamamlamış otomobil lastiklerin pirolizi*”, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Kitabı (*Proceedings of 11th National Chemical Engineering Congress*), 126-127, Eskişehir, Turkey, 2-5 Eylül 2014.

21. **Uysal, D.**, Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z., “*Removal of raw material-borne iron and aluminum in humic acid production process - Hammadde kaynaklı demir ve alüminyumun hümik asit üretim prosesinde uzaklaştırılması*”, 27. Ulusal Kimya Kongresi (27th Nat. Chemistry Congress), Çanakkale, Turkey, 23-28 Ağustos 2015.
22. **Uysal, D.**, Şahin, A., Genç, G., Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z., “*Gasification of Kütahya-Tunçbilek lignite and waste sludge - Kütahya - Tunçbilek Linyitinin ve Atık Şlamin Gazlaştırılması*”, 20. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi (20th Nat. Cong. On Thermal Sciences and Technology), Balıkesir, Turkey, 2-5 Eylül 2015.
23. Şahin, A., **Uysal, D.**, Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z., “*The use of coal samples from different fields and natural gas in combustion systems with constant power generation - Farklı Sahalardan Alınan Kömür Örneklerinin ve Doğalgazın Sabit Güç Üretimli Yakma Sistemlerinde Kullanımı*”, 20. Ulusal Isı Bilim ve Tekniği Kongresi (20th Nat. Cong. On Thermal Sciences and Technology), Balıkesir, Turkey, 2-5 Eylül 2015.
24. **Uysal, D.**, Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z., “*Absorption of carbon dioxide into calcium acetate solution using a bubble column - Kabarcıklı kolonda kalsiyum asetat çözeltisine karbon dioksitin absorpsiyonu*”, 6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu (6th Nat. Symp. On Air Pollution and Control), İzmir, Turkey, 6-9 Ekim 2015.

Hobiler

Tenis, Yüzme, Müzik, Kitap, Sinema

A

Absorpsiyon · v, 18, 20, 22, 23,
24, 121, 138
Adsorpsiyon · 18
ani reaksiyon · 58
antropojenik · iv, 2, 4, 5
artış faktörü · 56, 57, 58, 59, 70,
71, 84, 86, 89, 120, 121, 122,
123, 127, 129, 131, 132, 136

B

basit hücre · 35, 36

Ç

çözünürlük · xxi, 26, 32, 37

D

difüzyon katsayısı · v, 34, 35, 39,
40, 80, 107, 130, 135
diyafram hücre · v, 35, 36, 37, 79,
80

F

film teorisi · 46, 56
fiziksel absorpsiyon · 21, 34, 47
Fiziksel absorpsiyon · 21, 47
fosil yakıt · 6, 7, 11, 12

G

geçiş rejimi · 58
Gibbs serbest enerji değişimi · 29

H

Hatta sayısı · xxi, xxiii, 56, 57,
59, 70, 86, 88, 89, 120, 121,
122, 124, 127, 129, 132, 172
Henry sabiti · xxi, 32, 51, 102,
103, 118, 134
hızlı reaksiyon · v, 58, 123, 129

I

Islak dış duvarlı kolon · 87, 123,
126, 129

İ

İklim değişikliği · 2

K

Kalsiyum magnezyum asetat ·
xxiii, 25
karbon dioksit probu · 66, 69, 70
karbon dioksit salınımı · 1
Karıştırmalı hücre reaktör · 86,
87, 121, 122, 123
kimyasal kütle transfer katsayısı ·
70, 87, 89, 124, 127, 129, 132,
136
Kimyasal reaksiyonlu
absorpsiyon · 22
Konvansiyonel · 8, 22, 130
Kriyojenik ayırma · 19
küresel ısınma · iv, 2, 10, 130
kütle transferi · iv, v, 30, 31, 36,
41, 45, 46, 53, 56, 59, 86, 87,
88, 123, 124, 129, 133, 135

M

Membranla ayırma · 19

N

noktasal emisyon kaynakları · 9

O

Oksi yanma · 12, 13, 150, 153,
154, 155
ortalama konsantrasyon · 45, 47

R

reaksiyon kinetiği · v

S

sera gazları · 4, 6
Stokes-Einstein · 34, 39, 104,
106, 107

T

Thiele modülü · xxiii, 171

Y

Yanma öncesi · 12, 13, 150, 153,
154
Yanma sonrası · xxiii, 12, 15, 17,
18, 19, 150, 153, 154, 155



GAZİ GELECEKTİR..