



SELÇUK
ÜNİVERSİTESİ

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK MİMARLIK FAKÜLTESİ

GAZ DİFÜZYON KATSAYISININ
BELİRLENMESİ VE SIVILARDA DİFÜZYON

Kimya Mühendisliği Bölümü

2012
KONYA

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	0
SİMGELER VE KISALTMALAR	Error! Bookmark not defined.
1. GİRİŞ	Error! Bookmark not defined.
1.1. Gazlar için Difüzyon Katsayısı	2
1.2. Sıvılar için Difüzyon Katsayısı	2
2. MATERYAL VE YÖNTEM	3
2.1. Deneysel Çalışma	3
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	7
3.1. Gazların Difüzyon Katsayısının Hesaplanması	7
3.2. Sıvıların Difüzyon Katsayısının Hesaplanması	11
3.3. Deneysel Veriler	12
KAYNAKLAR	13

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

- C_A : Ara yüzeyde doygun konsantrasyon (kmol/m^3).
- C_{BM} : Buharın moleküler konsantrasyonunun logaritmik ortalaması (kmol/m^3).
- C_M : Birim molarite değişimi başına elektrik iletkenlik değişimi (seyreltik çözeltiler için) ($\Omega^{-1}\text{M}^{-1}$).
- C_T : Toplam molar konsantrasyon (kmol/m^3).
- d : Kapillerlerin çapı.
- D_{AB} : İki bileşenli sistemler için A'nın B içindeki difüzyon katsayısı (m^2/s).
- dk/dt : İletkenliğin zamanla değişimi ($\Omega^{-1}\text{Saniye}^{-1}$).
- dx_A/dy : A bileşeninin y yönünde mol kesri gradyanı.
- J_A : A bileşeninin y yönünde dik açıyla birim alanda sahip olduğu difüzyon akısı.
- J_i : 'i' bileşeninin molar ortalama hıza göre difüzyon akısı.
- L : Kütle transferinin gerçekteřtięi mesafe (mm).
- M : Tuz çözeltilisinin molaritesi (mol/L).
- N : Kapillerlerin sayısı.
- N_i : 'i' bileşeninin sabit referans sistemine göre molar akısı.
- P_v : Buhar basıncı (kN/m^2).
- V : Karıştırma kabında su miktarı.
- x : Kapillerlerin boyu.
- ρ_L : Sıvının yoğunluğu (kg/m^3).

1. GİRİŞ

Fiziksel ve kimyasal süreçlerde kullanılan maddelerin özellikleri büyük önem taşır. Proses mühendisliğinde genellikle akışkanların taşınması ve dağıtılması işlemleri ağırlıklı olarak çalışılır. Bu nedenle proses tasarımlarında ve kimya mühendisliği uygulamalarında kullanılan akışkanların özelliklerinin bilinmesi gerekir. Akışkanlar için en önemli özelliklerden biri difüzyon katsayısıdır. Akışkanlar mekaniği ve kütle transferi işlemlerinde difüzyon katsayısının bilinmesi tasarımlarında kolaylık sağlar. Bu deney düzeneğinde ise sıvı çözeltilerin sıvı içinde ve gazların durgun gaz içinde difüzyonu incelenecektir. Bu amaçla aşağıda kısaca verilen bilgilere gereksinim vardır. Durgun bir akışkan içinde konsantrasyon farkı ile kütle transferinin olması difüzyon olayı ile açıklanabilir. Suyla dolu bir bardağa mürekkep damlatıldığında, mürekkebin mavi renginin yavaş yavaş tüm suya dağıldığı ve sonunda üniform bir karışım elde edildiği bilinen bir gerçektir. Benzer bir davranışı gazlar için de gözlemlenmek mümkündür. Bu tip örneklerle gözlemlenen difüzyon, kinetik teoriye göre moleküllerin termal enerjileri nedeniyle yaptıkları hareketin bir sonucudur (Geankoplis, 1993).

Kütle transferi yüksek konsantrasyon noktasından düşük konsantrasyon noktasına doğru olur. Konsantrasyon kütlesele veya molar birimlerle ifade edilebilir. Kütlesele akı; birim zamanda birim alandan geçen kütle miktarını ($\text{kg/m}^2\text{-s}$) ve molar akı da birim zamanda birim alandan geçen mol miktarını ($\text{mol/m}^2\text{-s}$) ifade eder (McCabe ve ark., 1993).

Kütle transferinde, bir maddenin difüzyonla olan transfer akısının o maddenin konsantrasyon gradyanı ile orantılı olduğu ve bu orantı katsayısının difüzyon katsayısı olduğu ifade edilir. Bu Fick'in 1. Difüzyon Yasası ile açıklanır. İki bileşenli sistemler için A'nın B içindeki difüzyon katsayısı D_{AB} olarak gösterilirse, A bileşeni için Fick'in 1. Yasası şu şekilde ifade edilir: (Geankoplis, 1983).

$$J_A = -cD_{AB} \frac{dx_A}{dy} \quad (1.1)$$

Burada J_A A bileşeninin y yönünde dik açıyla birim alanda sahip olduğu difüzyon akısı; c konsantrasyon ve dx_A/dy ise y yönünde mol kesri gradyanıdır. J için mol/cm^2 ; C için mol/cm^3 ,

t için saniye birimleri kullanılırsa, difüzyon katsayısının $\text{cm}^2/\text{saniye}$ biriminde olması gerektiği bulunur. Eşitlikteki “-” işareti kütle transferinin azalan konsantrasyon yönünde olduğunu gösterir (Geankoplis, 1993).

İ bileşenli bir karışım için J_i ve N_i arasındaki ilişki aşağıdaki gibi gösterilebilir:

“i” bileşenin sabit referans sistemine göre molar akısı = yığın akış içindeki “i” bileşenin akısı + “i” bileşenin molar ortalama hıza göre difüzyon akısı

$$N_i = x_i \sum_{j=1}^n N_j + J_i^* \quad (1.2)$$

Bu sonuçtan yararlanarak A bileşenin sabit referans sistemine göre akısı, molar birimler kullanılarak, düzenlenebilir.

$$N_A = (N_A + N_B)x_A - cD_{AB} \frac{dx_A}{dy} \quad (1.3)$$

1.1. Gazlar için Difüzyon Katsayısı

İki bileşenli gazlar için deneysel olarak bulunmuş difüzyon katsayılarına literatür taraması yapılarak ulaşmak mümkündür. Ayrıca düşük yoğunluklu gazlar için difüzyon katsayısı gazların kinetik teorisinden yararlanılarak oluşturulmuş empirik eşitlikler yardımıyla da bulunabilir. Chapman-Enskog teorisi en bilinen ve en yaygın kullanılanıdır (Uysal, 1996).

1.2. Sıvılar için Difüzyon Katsayısı

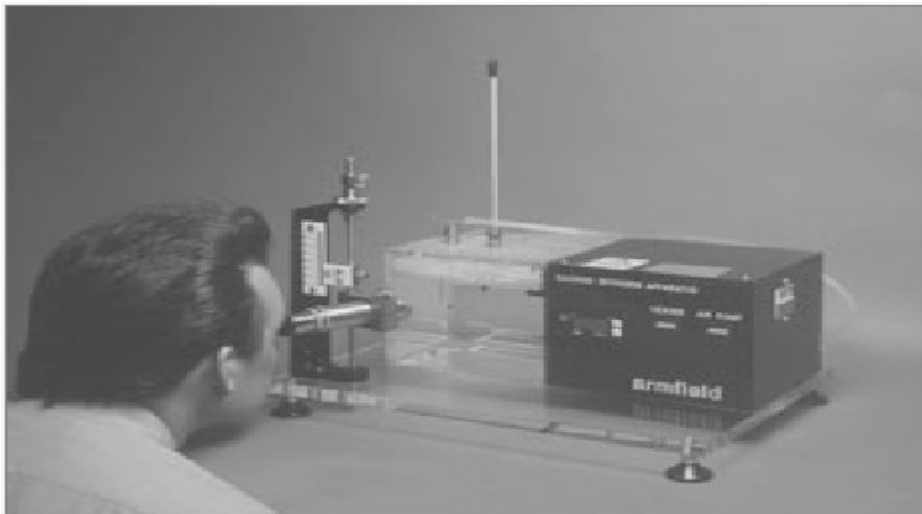
Sıvı çözeltilerin pek çoğu için deneysel difüzyon katsayıları çeşitli kaynaklardan bulunabilir. Sıvılarda difüzyon katsayılarının hesaplanmasında teorik modeller pek başarılı değildir. Bu yüzden literatürde çok sayıda empirik korelasyonlar önerilmiştir. Bunlardan en uygun olanı Wilke-Chang denklemidir (Geankoplis, 1983).

1. MATERYAL VE YÖNTEM

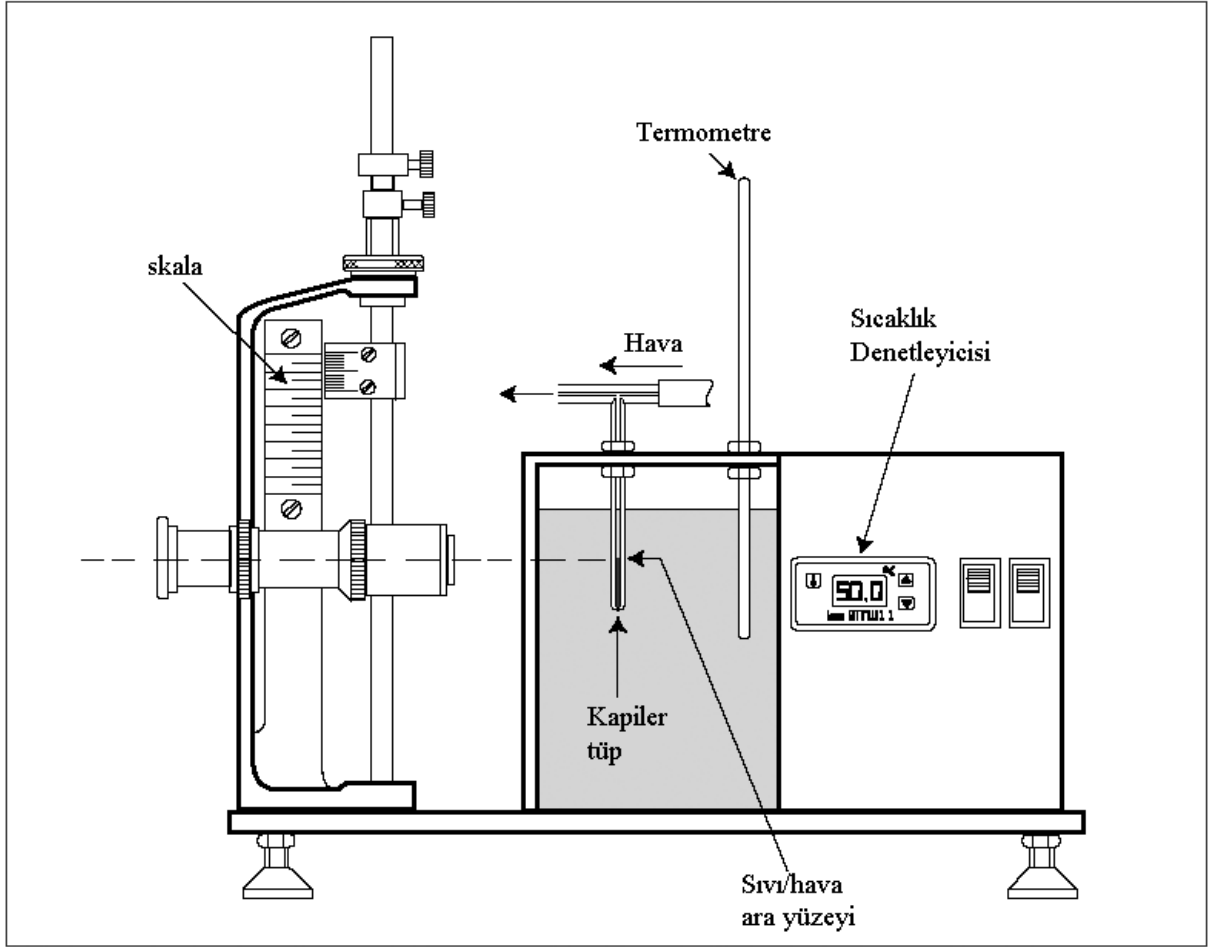
1.1. Deneysel Çalışma

Deney A: Gazlarda Difüzyon Katsayısının Belirlenmesi

Uçucu bir sıvının buharının hava içindeki difüzyon katsayısı Winklemann yöntemi adıyla bilinen deneysel düzenele belirlenebilir. Bu yöntemde uçucu sıvı dik konumda kapiler bir tüp içine koyulur ve sabit sıcaklıkta tutulur. Kapiler tüpün üzerinden hava akımı geçirilir. Şekil 2.1’de kullanılan deney düzeneği görülmektedir. Şekil 2.2’de ise deney düzeneğinin şeması verilmiştir. Deney düzeneği iki ana bölümden oluşur. Birincisi saydam akrilikten sabit sıcaklık su banyosunu, ikincisi ise hava pompasını içerir. Su banyosundaki su ısıtma elemanı ile ısıtılır ve aç/kapa sıcaklık denetleyicisi ile çalışır. Su banyosunda sıcaklık 80°C ’nin üzerine çıkmamalıdır ve denetleyicide sıcaklık 60°C ’den yüksek değerlere set edilmemelidir. Ayrıca bir termometre ile de sıcaklık ölçülebilir. Sistem içerdeki su seviyesi yeterli olmadığında ısıtmayı durduracak bir kontrolere sahiptir. Banyonun üstünde difüzyon deneyleri için kullanılacak kapiler tüp yerleştirilmiştir. Bir hortumla kapiler tüp hava pompasına bağlıdır. Hava pompası açma/kapama düğmesiyle açılıp kapanabilir. Hoffman klip ile havanın tüp üzerinden akış hızı ayarlanır. Kapiler tüpteki sıvının yüksekliği hareket edebilen bir mikroskopla görülür.



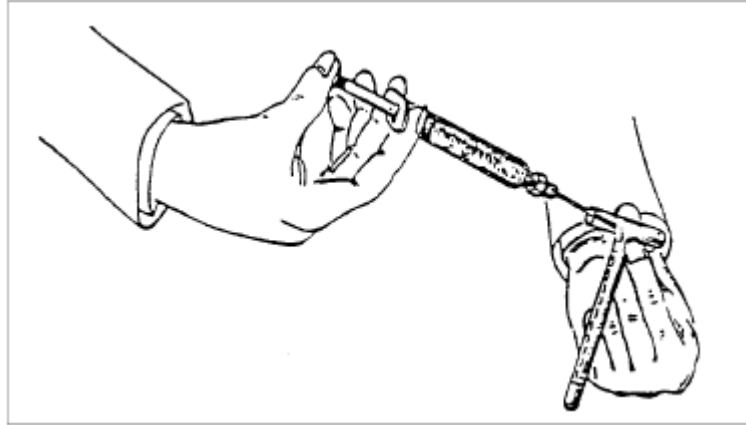
Şekil 2.1. Deney düzeneği



Şekil 2.2. Gazlarda difüzyon katsayısının belirlenmesi, deney düzeneği

- Kapiler tüp 35 mm derinliğe kadar damlalık veya şırınga yardımıyla içinde hava kabarcığı oluşmayacak şekilde aseton ile doldurulur (Şekil 2.3) (Doldurulmadan önce kapiler tüpün temizliği kontrol edilmelidir. Gerekirse içine şırınga ile deterjan ve su enjekte edilerek yıkanabilir).
- Metal bağlantıda üst somun sökülür, lastik halkanın içine kapiler tüp dikkatlice yerleştirilir ve somun nazıkçe sıkıştırılır.
- “T” şeklindeki tüpün üst kısmından hava akışını sağlayan hortum bağlanır.
- Kapiler tüpteki sıvı seviyesi (menisküs) net bir şekilde görülene kadar mikroskopun yüksekliği ve/veya yakınlığı ayarlanır. Mikroskopun özelliği gereği menisküsün tam ter şekilde görüleceğinin unutulmaması gerekir.
- Menisküs net bir şekilde görüldüğünde mikroskopun yerini sabitlenir ve hava pompasını çalıştırılır. Hoffman kliği ile hava akış hızı ayarlanır, çok hafif bir akış yeterlidir.
- Kapiler tüpteki sıvı seviyesi kaydedilir.

- Su banyosu açılır ve sıcaklık 40°C 'ye set edilir. Sabit sıcaklığa gelene kadar beklenir.
- 60 dakika sonra su banyosu kapatılarak kapiler tüp içinde aseton seviyesi kaydedilir. Su banyosunun kapatılmasının nedeni oluşabilecek hava kabarcıklarının doğru okuma yapılmasını engelleyebilecek olmasıdır.
- Su banyosu tekrar açılarak 60 dakikada bir seviye okumaları tekrarlanır.
- Veri tablosuna okunan değerler kaydedilir.



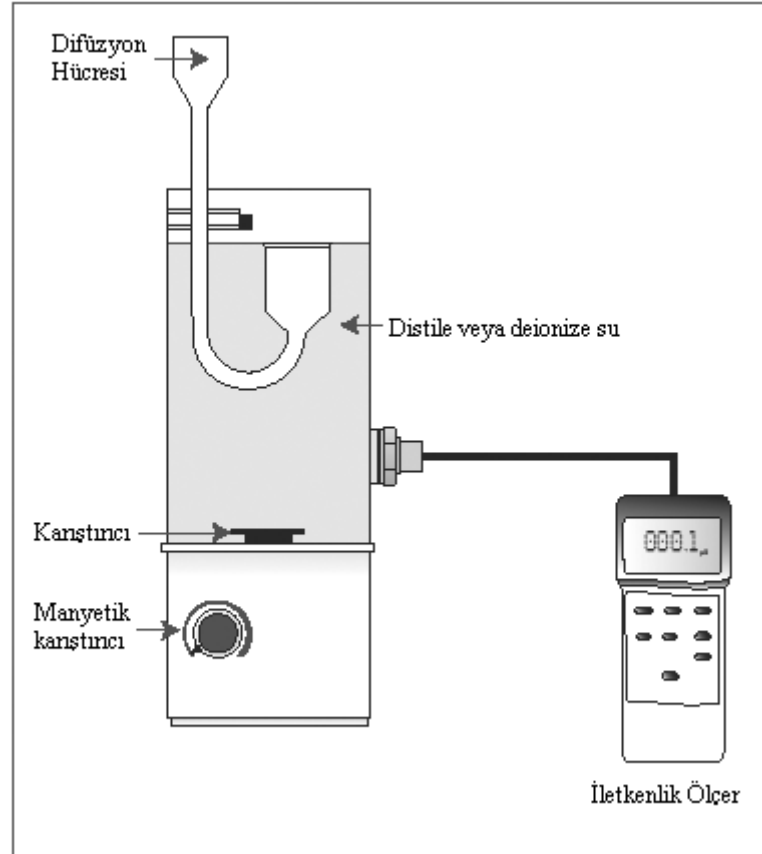
Şekil 2.3. Kapiler tüpün doldurulması

Deney B: Sıvılarda Difüzyon

Şekil 2.4'de sıvılarda difüzyon katsayısının hesaplanması amacıyla kullanılacak deney düzeneği görülmektedir. Düzenek kabaca dört kısımdan oluşmaktadır; i) Manyetik karıştırıcı (pil ile çalışır), ii) Karıştırma kabı, iii) Difüzyon hücresi, iv) iletkenlik ölçer (pil ile çalışır). Difüzyon hücresine doldurulan molaritesi bilinen tuz çözeltisinin karışma kabında bulunan 1 L saf su içinde difüzyonu zamana karşı su içindeki iletkenliğin ölçülmesiyle belirlenir.

- 2 M NaCl çözeltisi hazırlanır.
- Difüzyon hücresi hazırlanan çözelti ile tamamen, hava kabarcığı kalmayacak şekilde doldurulur. Dışarı taşan kısımları kaba süzgeç kağıdı ile silinir.
- Difüzyon hücresi, karıştırma kabı içinde, kapiler karıştırma kabı üzerinde bulunan işaretin 5 mm aşağısında çizgiye paralel olacak şekilde yerleştirilir.
- Daha sonra karıştırma kabı 1 L saf su ile kap üzerindeki işarete kadar, yani kapilerin 5 mm üzerine gelecek kadar doldurulur.

- İletkenlik ölçer karışma kabının alt kısmında bulunan uçlar yardımı ile iletkenlik değerlerini ölçer. Su ile doldurulduktan sonra iletkenlik ölçer açılır ve $10^{-4} \Omega^{-1}$ veya daha küçük değerler okunmalıdır.
- Manyetik karıştırıcı iyi bir karıştırma yapacak şekilde ayarlanır.
- 60 saniyede bir iletkenlik değerleri okunarak veri sayfasına kaydedilir.
- Farklı sıcaklıklarda deney tekrarlanarak sıcaklığın difüzyona olan etkisi incelenir.



Şekil 2.4. Sıvılarda difüzyon katsayısının belirlenmesi, deney düzeneği

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Gazların Difüzyon Katsayısının Hesaplanması

Gazların difüzyon katsayısı Winklemann yöntemiyle belirlenebilir.

Kütle transfer hızı şu şekilde verildiğinde;

$$N_A = D \left(\frac{C_A}{L} \right) \left(\frac{C_T}{C_{BM}} \right) \quad (3.1)$$

D : Difüzyon katsayısı (m²/s)

C_A : ara yüzeyde doygun konsantrasyon (kmol/m³)

L : Kütle transferinin gerçekleştiği mesafe (mm)

C_{BM} : Buharın moleküler konsantrasyonunun logaritmik ortalaması (kmol/m³)

C_T : Toplam molar konsantrasyon : C_A + C_B (kmol/m³)

Sıvının buharlaştığı düşünülürse:

$$N_A = \left(\frac{\rho_L}{M} \right) \frac{dL}{dt} \quad (3.2)$$

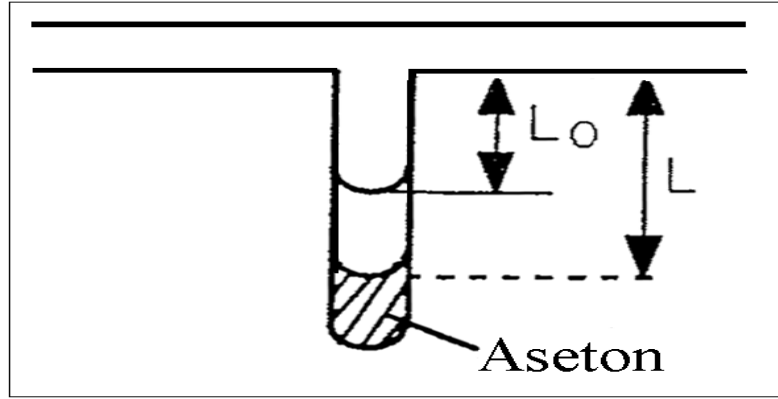
Burada ρ_L sıvının yoğunluğu, M sıvının mol kütlesi, t ise zamandır (saniye). 3.1 ve 3.2 nolu eşitlikler birleştirilirse,

$$D \left(\frac{C_A}{L} \right) \left(\frac{C_T}{C_{BM}} \right) = \left(\frac{\rho_L}{M} \right) \frac{dL}{dt} \quad (3.3)$$

elde edilir. Eşitlik 3.3'de integral çözülür ve t=0 olduğunda L=L_o olduğu sınır koşulu yerine koyulursa;

$$L^2 - L_o^2 = \left(\frac{2MD}{\rho_L} \right) \left(\frac{C_A C_T}{C_{BM}} \right) t \quad (3.4)$$

eşitliğine ulaşılır. L_0 ve L değerlerinin doğrudan okunmadığı ancak $L-L_0$ değerinin mikroskobun skalasından okunabildiği unutulmamalıdır (Şekil 3.1). Bu nedenle Eşitlik (3.4) daha kullanışlı hale getirilebilir.



Şekil 3.1. Kapiler tüp içinde sıvı seviyesi

$$(L - L_0)(L - L_0 + 2L_0) = \left(\frac{2MD}{\rho_L} \right) \left(\frac{C_A C_T}{C_{BM}} \right) t \quad (3.5)$$

ya da,

$$\frac{t}{L - L_0} = \left(\frac{\rho_L}{2MD} \right) \left(\frac{C_{BM}}{C_A C_T} \right) (L - L_0) + \left(\frac{\rho_L C_{BM}}{MDC_A C_T} \right) L_0 \quad (3.6)$$

bu eşitlik $y=ax+b$ şeklinde düşünülebilir, ve bu durumda $(t/L-L_0)$ 'a karşı $(L-L_0)$ grafiği çizildiğinde y eksenini belli bir noktadan kesen eğimi "s" olan bir doğru elde edilir.

$$s = \frac{(\rho_L C_{BM})}{(2MDC_A C_T)} \quad \text{veya} \quad D = \frac{(\rho_L C_{BM})}{s(2MC_A C_T)} \quad (3.7)$$

Olarak bulunur.

Burada;

$$C_T = \left(\frac{1}{K_{molhacim}} \right) \left(\frac{T_{mutlak}}{T_a} \right) \quad (3.8)$$

Kmol hacim= 22.414 m³/kmol

$$C_{B1} = C_T \quad (3.9)$$

$$C_{B2} = \left(\frac{P_a - P_v}{P_a} \right) C_T \quad (3.10)$$

$$C_{BM} = \frac{(C_{B1} - C_{B2})}{\ln \left(\frac{C_{B1}}{C_{B2}} \right)} \quad (3.11)$$

$$C_A = \left(\frac{P_v}{P_a} \right) C_T \quad (3.12)$$

Bu eşitlikler yardımıyla (t/L-L₀)'a karşı (L-L₀) grafiği çizilerek doğrunun eğimi bulunabilir ve difüzyon katsayısı hesaplanır.

Asetonun buhar basıncının sıcaklıkla değiştiği unutulmamalıdır. 313 K'de (40°C) asetonun buhar basıncı P_v = 56 kN/m²'dir. Eğer deneyler farklı bir sıcaklıkta yapılırsa, yeni sıcaklık için uygun buhar basıncı literatürden bulunmalıdır. Asetonun yoğunluğu ρ_L 790 kg/m³, mol kütlesi ise 58.08 kg/kmol'dür.

Asetonun hava içinde difüzyonu için 313 K ve atmosferik basınçta (101.3 kPa) yapılan deney sonuçları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.1. Asetonun hava içinde difüzyonu

Zaman (ks)	Sıvı seviyesi (L-L ₀) (mm)	$\frac{t}{L-L_0}$ (ks/mm)
0.000	0.00	0.00
3.600	2.20	1.636
7.200	4.20	1.714
11.160	6.30	1.771
15.900	8.80	1.807
19.980	10.80	1.850
23.400	12.40	1.887
78.780	34.50	2.233
83.520	36.10	2.313
87.240	37.30	2.339

Çizilen grafikten doğrunun eğimi, s , okunur.

$$s = 0.0175 \text{ ks/mm}^2 \text{ veya } 1.75 \times 10^{-7} \text{ s/m}^2$$

$$C_T = (1/22.414) (273/313) = 0.0389 \text{ kmol/m}^3$$

$$M = 58.08 \text{ kg/mol}$$

$$C_A = (56/101.3) 0.0389 = 0.0215 \text{ kmol/m}^3$$

$$\rho_L = 790 \text{ kg/m}^3$$

$$C_{B1} = 0.0389$$

$$C_{B2} = [(101.3-56)/101.3] 0.0389 = 0.0174 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{BM} = (0.0389-0.0174)/\ln(0.0389/0.0174) = 0.0267 \text{ kmol/m}^3$$

$$D = (790 \times 0.0267) / (2 \times 58.08 \times 0.0215 \times 0.0389 \times 1.75 \times 10^{-7}) = 21.09 / 1.700 \times 10^{-6}$$

$$D = 12.4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

3.2. Sıvıların Difüzyon Katsayısının Hesaplanması

Deneyde kullanılacak düzenek 2 M NaCl çözeltisinin su içindeki difüzyon katsayısının belirlenmesine yönelik olarak hazırlanmıştır. Fick'in 1. yasasından yola çıkarak deney düzeneğine uygun eşitlikler türetilir. Deney düzeneğinde 5 mm boyunda ve 1 mm çapında dik kapiler ile difüzyonun tek bir yönde gerçekleştirilmesi sağlanır. Kapilerin en alt kısımlarında konsantrasyon değerinin deney süresince sabit olduğu ve kapilerin en üst noktasındaki konsantrasyon değerinin sıfır olduğu varsayımları yapılabilir. Bu varsayımlar ve bilgiler doğrultusunda eşitlik 2.1'de verilen Fick Yasası aşağıdaki gibi düzenlenebilir.

$$\frac{V}{C_M} \frac{dk}{dt} = -D \frac{\pi d^2}{4} N \frac{M}{x} \quad (3.13)$$

Buradan;

$$D = -\frac{4Vx}{\pi d^2 N M C_M} \frac{dk}{dt} \quad (3.14)$$

elde edilir. Bu eşitlikte:

V: Karıştırma kabında su miktarı (1L)

x : Kapilerlerin boyu (0.5cm)

d: Kapilerlerin çapı (0.1cm)

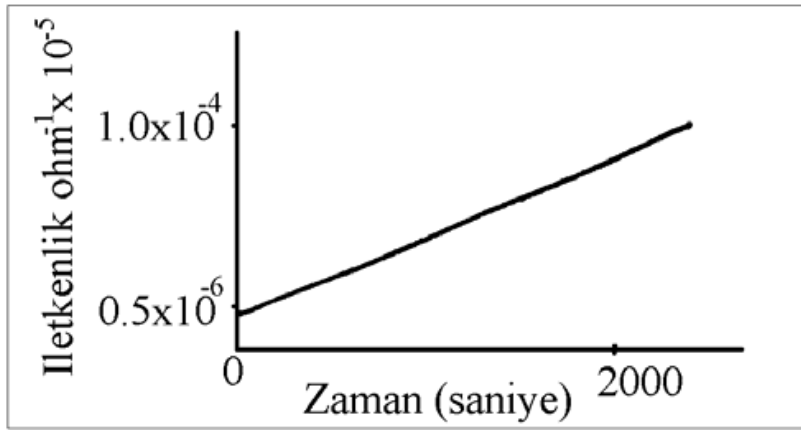
N: Kapilerlerin sayısı (121 adet)

M: Tuz çözeltisinin molaritesi (mol/L)

C_M : Birim molarite değişimi başına elektrik iletkenlik değişimi (seyreltik çözeltiler için) ($\Omega^{-1}M^{-1}$) Deneyde kullanılan 2M NaCl çözeltisi için bu değer 0.41 olarak alınabilir. Farklı bir tuz kullanıldığı zaman kalibrasyon yapılarak yeni bir C_M değerinin belirlenmesi gerekir.

(dk/dt) : İletkenliğin zamanla değişimi ($\Omega^{-1}Saniye^{-1}$)

Eşitlik 3.13'den de görülebileceği gibi, deneysel verilerle iletkenlik-zaman grafiği çizilirse eğimden tuz çözeltisinin su içindeki difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Şekil 3.2'de tipik bir iletkenlik-zaman grafiği örnek olarak verilmiştir.



Şekil 3.2. İletkenlik-zaman grafiği

3.3. Deneysel Veriler

A. Gazlarda Difüzyon

Zaman (ks)	Sıvı seviyesi (L-L ₀) (mm)	$\frac{t}{L-L_0}$ (ks/mm)

B. Sıvılarda Difüzyon

Zaman (Saniye)	İletkenlik	Zaman (Saniye)	İletkenlik

KAYNAKLAR

Geankoplis, C.J., 1983, Transport processes—momentum, heat, Allyn and Bacon, *Boston*.

Geankoplis, C.J., 1983, Transport processes and unit operations, 2nd ed., Allyn and Bacon, *Boston*.

Geankoplis, C.J., 1993, Transport processes and unit operations, 3rd ed., Prentice-Hall International.

McCabe, W.L, Smith, J., Harriot, P., 1993, Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw Hill International Editions, Fifth Edition, Singapore.

Uysal, B.Z., 1996, Kütle Transferi Esasları ve Uygulamaları, Gazi Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 211, *Ankara*.