

DİFÜZYON

Teori

Difüzyon gaz, sıvı, katı fazlarda veya bazen birden çok fazın yer aldığı sistemlerde fazlar arası kütle transfer mekanizmasıdır. Örnek olarak bakır sülfat gibi renk verici bir maddenin birkaç kristalinin su ile doldurulmuş uzun bir şişenin içerisine yerleştirildiğini düşünelim. İlk önce şişe içerisinde bir renk yayılmaya başladığını ve bu rengin şişenin dip kısmında yoğunlaştığını görürüz. Bir gün sonra rengin birkaç santimetre yukarıya doğru nüfuz ettiğini gözlemleriz. Yeterince uzun bir süre (birkaç yıl) beklenirse çözeltinin homojen bir renge sahip olduğu gözlemlenebilir.

Renkli malzemenin hareketinden sorumlu olan proses difüzyondur. Difüzyon, moleküllerin her yöne rastgele hareketlerinin bir sonucudur ve bu rastgele hareketler tam bir karışma sağlarlar. Difüzyon yavaş bir prosestir. Gazlarda difüzyon hızı 10 cm/dakika iken sıvılarda sıvılarda 0.05 cm/dakika ve katılarda 0.00001 cm/dakika civarındadır. Genel olarak difüzyon hızı, diğer olaylara göre sıcaklıkla daha az değişir.

Difüzyon hızının yavaş olması, difüzyonun önem kazanmasının da temel nedenidir. Çoğunlukla difüzyon bir mekanizma oluşturmak üzere diğer proseslerle birlikte belli bir sıralamaya göre sistemde yer alır. Bu dizilişte en yavaş basamak prosesin hızını belirler. Örneğin distilasyon verimini ve gözenekli katalizörlerin kullanıldığı endüstriyel maddelerin emilim hızlarını, penisilin üreten mikroorganizmaların büyüme hızını, çeliğin korozyon hızını ve besin maddelerinden tadın yayılım hızını hep difüzyon hızı kontrol eder. Gazlarda ve sıvılarda difüzyon hızı karıştırma ile arttırılabilir. Örnek olarak uzun bir süre bir şişe içindeki bakır sülfat, karıştırma yapılması halinde bir kaç dakika içinde tamamen karıştırılabilir. Bu hız artışı sadece difüzyon nedeniyle değil fakat difüzyon ve karıştırmanın bir kombinasyonu sonucudur. Difüzyon hala küçük moleküller uzaklıklarda meydana gelen moleküller bir olaydır. Karıştırma moleküller bir proses değildir. Fakat anakroskopik bir proses olarak akışkanı çok büyük bir mesafeye taşıyabilir.

Difüzyon tanımlanması bir temel hipotez veya “kanuna” dayanan matematiksel bir model içerir. Böyle bir kanun için iki yaygın yaklaşım bulunmaktadır. Daha temel olan bir difüzyon katsayısı kullanılan Fick’in difüzyon kanunudur. Bu kanun difüzyonun belirlenmesi için yaygın olarak kullanılır. İkinci yaklaşım ise genel bir adı olmayan bir çeşit tersinir hız katsayısı olarak kabul edebileceğimiz bir kütle aktarım katsayısının kullanımını içerir. Bu iki modelden hangisinin seçilmesi gerektiği sistem şartlarına bağlıdır.

Gazlarda Difüzyon Katsayısının Belirlenmesi:

İkili gaz karışımında seyreltik bölgede yani atmosfer basıncında veya ona yakın düşük basınçlarda difüzyon katsayısı gaz kinetik teoriden hesaplanabilir. Bu teoride gazların sert küresel taneciklerden oluştuğu, diğer taneciklerde çarpışmalarının momentumun korunduğunu gösteren tam elastik bir çalışma olduğu kabul edilir. Moleküller arasında itme ve çekme kuvvetlerinin bulunmadığı kabul edilir.

Daha doğru ve özenli bir yaklaşım ise moleküller arasındaki itme ve çekme kuvvetlerini ve A ve B'nin farklı boyutlardaki moleküllere sahip olabileceğini dikkate almalıdır. Chapman ve Enskog, ortalama serbest yol üzerine bir dağılım fonksiyonunu kullanan Boltzman eşitliğini çözmüşlerdir. Bu eşitliğin çözümü, belli bir molekül çifti arasındaki itme ve çekme kuvvetleri için bir bağıntı kullanılabilir. Polar olmayan molekül çiftleri için Lennard-Jones fonksiyonu kabul edilebilir bir yaklaşımdır.

A ve B molekül çifti için difüzyon sabitini veren ifade:

$$D_{AB} = \frac{1,8583 \cdot 10^{-7} \cdot T^{3/2}}{P \cdot \sigma_{AB} \cdot \Omega_{D,AB}} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}, m^2/s$$

Burada

D_{AB} : Difüzyon sabiti m^2/s

M_A, M_B : Sırasıyla A ve B gazlarının molekül ağırlığı, $kg/kgmol$

σ_{AB} : Ortalama çarpışma yarıçapı

$\Omega_{D,AB}$: Lennard-Jones potansiyeline bağlı bir çarpışma integralidir.

Sıvılarda Difüzyon

Sıvılarda difüzyon için henüz tam bir teori oluşturulamadığından, sıvılardaki difüzyon katsayısı yarı-empirik bir yapıya sahiptir. İlk teorilerden biri olan Stokes- Einstein eşitliği küçük moleküllü bir çözücü (B) içerisinde büyük moleküllü bir çözünenin (A) difüzyonu için üretilmiştir. Çözünen madde moleküllerinin üzerindeki sürüklenmeyi belirlemek için Stoke kanununun kullanıldığı bu eşitlik, bütün moleküllerin benzer ve kübik hücre yapısına sahip olması durumuna göre düzenlenmiştir.

$$D_{AB} = \frac{9,96 \cdot 10^{-6} \cdot T}{\mu V_A^{1/3}}$$

Burada;

D_{AB} : Difüzyon sabiti m^2/s

T : Sıcaklık, K

μ : Viskozite, Pa.s veya kg/m.s

V_A : Çözünen maddenin normal kaynama noktasındaki molar hacmi, m^3/kg

Bu eşitlik susuz, küresel, büyük moleküllü olan, yaklaşık molekül ağırlığı 1000 veya daha büyük olan çözünen maddelere veya molar hacmi $0,5 m^3/kgmol$ olan maddeler için çok doğru sonuçlar verir.

Daha küçük molar hacimli çözünen maddeler için bu eşitlik doğru sonuç vermez. Başka çeşitli teorik yaklaşımlar da kullanılmış fakat doğru sonuçlar elde edilmiştir. Wilke- Chang korelasyonu daha genel amaçlarla kullanılabilir.

$$D_{AB} = 1,173 \cdot 10^{-16} \cdot (\varphi_B \cdot M_B)^{1/2} \cdot \frac{T}{\mu_B \cdot V_A^{0,6}}$$

Burada ;

φ : çözücü için birleşme parametresidir. Su için 2,6 metanol için 2,9, etanol için 1,5, ve benzen, eter, heptan ve benzeri için 1,0 kullanılabilir.

Gözenekli Katılarda Difüzyon

Gözenekli katılar kütle aktarım işlemlerinde birim hacim başına geniş yüzey alanı sağlamak amacıyla yaygın olarak kullanılırlar. Örnek olarak petrol rafinelerinde hidro desülfürizasyon işlemlerinde, otomobil egzoz gazlarında CO, NO, ve yanmamış hidrokarbonların uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılması veya sabit yatak dolgulu kolonlarında 1 mm ile 15 mm arasında farklı çaplarda gözenekli katıların katalizör veya adsorbent olarak kullanılması çok sayıdaki mühendislik uygulamalarından sadece bir kaçıdır.

Gözenekli katılarda difüzyon; moleküler difüzyon, Knudsen difüzyonu ve yüzey difüzyonu mekanizmaları ile gerçekleşir. Moleküler difüzyon Fick Kanunu ile de belirtildiği gibi katı gözenekleri büyük ve gaz göreceli olarak yoğun olduğu zaman hâkim olan difüzyon mekanizmasıdır. Katının gözenekleri küçük veya gaz yoğunluğu düşük olduğu zaman, moleküller gözenek duvarları ile birbirleri ile yaptıkları çarpışmadan daha sık çarpışırlar. Bu nedenle gözenek boyunca moleküllerin difüzyonu, serbest molekül akışı için elde edilen eşitlikler ile belirtilebilir. Bu difüzyon Knudsen difüzyon olarak adlandırılır. Orta basınçlarda ve gözenek boyutlarında her iki çarpışma da (moleküllerin birbiriyle ve gözenek duvarlarıyla olan çarpışmaları) moleküllerin difüzyonunda önemli rol oynarlar. Aynı zamanda

bazı moleküller gözeneklerin duvarları üzerinde adsorplanırlar; bu moleküler hareketlidir ve duvar boyunca azalan yüzey derişimi yönünde difüzlenirler. Yüzey difüzyonu, moleküler difüzyonu ve Knudsen difüzyonu hızlarının çok küçük olduğu çok küçük gözeneklerdeki transfer olaylarında hakim olan difüzyon mekanizmasıdır.

Katalizörler içinde kütle transferi için taşınımın aşağıdaki doğrusal bağıntı ile verilebileceği, pek çok mühendislik uygulamasında kabul edilebilir doğrulukta sonuçlar elde edilmesi nedeniyle genel kabul gören bir yaklaşımdır.

$$J_A = -c^* D_{A,eff} \nabla X_A$$

Burada alt indis “eff” katı malzemenin varlığını da göz önünde bulunduran etkin diffüziviteyi göstermektedir. Moleküler difüzyon ve Knudsen difüzyonu yaklaşık aynı ölçüde önemli olarak hesaba katılmakta ve basitçe toplanabilir dirençler olarak ele alınmaktadır.

$$\frac{1}{D_{A,eff}} = \frac{1}{D_{AB,eff}} + \frac{1}{D_{KA,eff}}$$

Katalizör tabletlerinin gözenekleri göreceli olarak daha büyük olduğundan yüzey difüzyonu ihmal edilebilir. Etkin diffüziviteler aşağıdaki şekilde elde edilebilirler.

$$D_{AB,eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{AB}$$

Eşitlikte, D_{AB} , Fick Kanunun’daki ikili difüzyon katsayısı, ε gözeneklilik veya katının boşluk hacim kesri (ara kesit alanında, katının varlığı nedeniyle olan azalmayı hesaba katmak için) ve τ da bükümlülük faktörüdür. Knudsen etkin diffüzivitesi ise

$$D_{KA,eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{KA}$$

D_{KA} , A maddesinin, serbest moleküler akış teorisinden elde edilen Knudsen difüzyon katsayısı olup

$$D_{KA} = \frac{2}{3} \Gamma^* v_A$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Burada Γ etkin gözenek yarıçapı ve v_A 'da ortalama moleküler hızıdır. Ortalama moleküler hız için;

$$v_A = \left(\frac{8 R^* T}{M_A} \right)^{1/2}$$

Ve gaz sabiti R^* 'nin değerinin eşitlikte yerine konulmasıyla

$$D_{KA} = 9 \Gamma^* \left(\frac{T}{M_A} \right)^{1/2}, m^2 / s$$

Atmosferik basınçta, gözenek yarı çapının $2\mu m$ ' den büyük olması halinde moleküler difüzyon, gözenek yarıçapının yaklaşık $0,2 \mu m$ 'den daha küçük durumda olması durumunda ise Knudsen difüzyon hakimdir.

Deneyden Önce Yapılacak Çalışmalar

1. Hangi durumlarda difüzyon katsayısı, hangi durumlarda kütle transfer katsayısı kullanılır?
2. Graham difüzyon yasası nedir?

3. Katı, sıvı ve gazlarındaki difüzyon hızlarını karşılaştırınız.
4. Katı, sıvı ve gaz gazlarında basınç ve sıcaklığın difüzyon hızına etkileri nelerdir?
5. Fick'in difüzyon kanunu Newton'un viskozite ve Fourier'in termal konduktivite yasaları ile karşılaştırınız. Bu üç bağıntı arasındaki benzerlik hangi ölçüde geçerlidir?
6. Stokes-Einstein eşitliği hangi yığın özellikleri arasındaki bağıntıyı verir?
7. D_{AB} ile μ arasındaki ilişkiyi gazlar ve sıvılar için karşılaştırınız.
8. İki bileşenli bir sistemde VX_A 'nın sıfır olmaması, molar akı N_A 'nın da sıfır olmadığı anlamına gelir mi? Açıklayınız.
9. N_i ile J_i^* 'nin ve n_i ile j_i 'nin fiziksel önemini karşılaştırınız.
10. Molar akı N_A 'nın (a) eşdeğer ters yönlü difüzyon ($N_A = -N_B$) ve (b) A'nın durgun B içine difüzyonu için iki özel halini bulunuz.