

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**POZİSYONA BAĞLI DİFÜZYON
KATSAYISI İÇEREN KARŞIT AKIMLI
SİSTEMLERDE DİFÜZYON İŞLEMİNİN
MODELLENMESİ**

**YELİZ KOCA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2008**

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**POZİSYONA BAĞLI DİFÜZYON
KATSAYISI İÇEREN KARŞIT AKIMLI
SİSTEMLERDE DİFÜZYON İŞLEMİNİN
MODELLENMESİ**

**YELİZ KOCA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. HASAN SADIKOĞLU**

GEBZE

2008



**GEBZE
YÜKSEK
TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JÜRİ ONAY FORMU

JÜRİ

ÜYE (BAŞKAN) :

ÜYE :

ÜYE :

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı ile yukarıdaki öğretim elemanlarından oluşmuş jüri tarafından düzenlenen/...../..... tarihli Tez Savunma Tutanağı neticesinde Yüksek Lisans öğrencisi Yeliz Koca'nın çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu/...../..... tarih ve/..../..... sayılı kararıyla Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak onaylanmıştır.

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: POZİSYONA BAĞLI DİFÜZYON KATSAYISI İÇEREN KARŞIT AKIMLI SİSTEMLERDE DİFÜZYON İŞLEMİNİN MODELLENMESİ

YAZAR ADI: YELİZ KOCA

Difüzyon, moleküllerin rastgele hareketleri sonucu herhangi bir sistemin bir bölümünden diğerine taşınması olarak tanımlanabilir. Difüzyon işlemi, özellikle de katılarda meydana gelen difüzyon işlemi, bir çok bilim adamı ve araştırmacının dikkatini çekmiştir. Çünkü katılarda difüzyon doğada en çok rastlanan taşınım mekanizmalarından biridir.

Bu tezde, difüzyon katsayısının pozisyonun bir fonksiyonu olduğu non-homojen malzemelerde gerçekleşen çözünen madde difüzyonunun dinamik davranışını, nicel olarak tanımlamak amacıyla matematiksel bir model kuruldu ve çözüldü. Modeli çözmek amacıyla öz fonksiyon açılımı yaklaşımı kullanıldı. Sistemin öz değer ve öz fonksiyonları varyasyonel bir metot kullanılarak elde edildi. Difüzyonun pozisyona bağlılığının, difüzyon işleminin gerçekleştiği malzemenin kalınlığı çok küçük olduğunda ihmal edilebileceği gösterildi. Matematiksel modeller, farklı malzeme kalınlıkları ve farklı difüzyon katsayısı fonksiyonları için çözüldü.

SUMMARY

TITLE: MODELING of DIFFUSION PROCESS in COUNTER CURRENT SYSTEMS WHICH HAVE POSITION DEPENDENT DIFFUSION COEFFICIENT

AUTHOR: YELİZ KOCA

Diffusion can be defined as random transportation of molecules from one part of a system to another part. Studying diffusion process especially diffusion in solids has been attracted many scientists and researchers, because diffusion in solids is one of the most common transport mechanisms in nature.

In this thesis, a mathematical model was constructed and solved to quantitatively describe the dynamic behaviour of solute diffusion through non-homogenous materials where diffusion coefficient is a function of position. The eigenfunction expansion approach was utilized to solve the model. The eigenvalues and eigenfunctions of the system were obtained using a variational method. It has been shown that position dependency of the diffusion can be neglected when the thickness of the material is relatively small. Mathematical models were solved for different thicknesses and different diffusion coefficient functions.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamda, bana yol gösteren, bilgi, birikim ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hasan SADIKOĞLU'na, Kültür Üniversitesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü'nden Yrd. Doç. Dr. Kemal YÜKSEK'e, manevi desteğinden dolayı Vural İPEK'e ve tez komitemde yer almayı kabul eden Doç. Dr. Murat ÖZDEMİR ve Yrd. Doç. Dr. Ercan ERTÜRK'e en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. DİFÜZYON İŞLEMİNİN PRENSİPLERİ	4
2.1. Gaz, Sıvı ve Katılarda Difüzyon Olayı	6
2.1.1. Gazlarda Difüzyon	6
2.1.1.1. Gözenekli Ortam İçinde Gaz Difüzyonu	7
2.1.2. Sıvılarda Difüzyon	12
2.1.2.1. Eşitmolar, Karşıt Akımlı Difüzyon	13
2.1.2.2. Çözünen A Maddesinin Sabit B Maddesine Difüzyonu	14
2.1.3. Katılarda Difüzyon	16
2.1.3.1. Hacim Difüzyonu	16
2.1.3.2. Tane Sınırı Difüzyonu	19
2.1.3.3. Yüzey Difüzyonu	19
3. DİFÜZYON TEORİSİ VE MATEMATİKSEL İFADESİ	22
3.1. Difüzyon ve Isı Taşınımının Karşılaştırılması	22
3.1.1. I. Fick Kanunu	23

3.1.2. II. Fick Kanunu	25
3.2. Non-Fickian (Anormal) Difüzyon	28
4. SABİT VE DEĞİŞKEN DİFÜZYON KATSAYILARI İÇEREN KARŞIT AKIMLI SİSTEMLERDE DİFÜZYON İŞLEMİNİN MODELLENMESİ	33
4.1. Sabit Difüzyon Katsayısı İçeren Karşit Akımlı Sistemlerde Difüzyon İşleminin Modellenmesi	33
4.2. Pozisyona Bağlı Difüzyon Katsayısı İçeren Karşit Akımlı Sistemlerde Difüzyon İşleminin Modellenmesi	36
5. POZİSYONA BAĞLI DİFÜZYON KATSAYISI İÇEREN KARŞIT AKIMLI SİSTEMLER İÇİN TÜRETİLEN DİFÜZYON MODELİNİN UYGULAMASI	45
5.1. Yenilebilir Filmlerden Potasyum Sorbat Salınımı	45
6. SONUÇLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	57
KAYNAKLAR	57
EKLER	
EK 1: Rayleigh-Ritz Metodu'nun Problemin Çözümünde Kullanılması	
EK 2: Pozisyona Bağlı Difüzyon Katsayısı İçeren Karşit Akımlı Sistemler İçin Geliştirilen Difüzyon Modeli ile Hesaplanmış Sonuçlar	
EK 3: Öz Değer ve Öz Vektörler	
EK 4: Değişkenlerine Ayırma Metodu	
EK 5: Non-Homojen Sturm-Liouville Problemi	
EK 6: Sıvılar İçin Normal Kaynama Noktasında Atomik ve Molar Hacimler	
EK 7: Gazlarda Difüzyon Katsayıları (1 atm)	
EK 8: Sıvılarda Seyreltik Çözeltiler İçin Difüzyon Katsayıları	
EK 9: Potasyum Sorbat	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

M	: Moleküler ağırlık
M_A, M_B	: A ve B'nin molar ağırlıkları
M_l	: 1 noktasında çözeltinin ortalama moleküler ağırlığı
V_A, V_B	: A ve B'nin yoğun durumdaki hacimleri
V_A	: Normal kaynama noktasında çözünen maddenin (A) molar hacmi
F_x	: x yönünde difüzyon akısı
F_A, F_B	: A ve B'nin difüzyon akısı
C	: Difüze olan maddenin konsantrasyonu
C_A, C_B	: Sırasıyla A ve B'nin konsantrasyonu
C_{A1}	: 1 noktasında A'nın konsantrasyonu
C_{av}	: Ortalama toplam konsantrasyon (A+B)
C^*	: Çözücü konsantrasyonu
C_0^*	: Son çözücü konsantrasyonu
C_s	: Yüzey konsantrasyonu
C_i	: Ani olarak ölçülen konsantrasyon
C_e	: Son denge konsantrasyonu
P	: Basınç
$P_A, P_B, P_{Top.}$: Sırasıyla A, B ve tüm gazların toplam basıncı
P_{BM}	: B'nin ortalama basıncı
P_{A1}	: 1 noktasında A maddesinin basıncı
P_{A2}	: 2 noktasında A maddesinin basıncı
λ	: Ortalama serbest yol
L	: Ölçülmüş bir uzunluk
μ	: Viskozite
μ_B	: B'nin viskozitesi
T	: Sıcaklık
R	: Gaz sabiti
\bar{r}	: Ortalama gözenek yarıçapı
\bar{v}_A	: A bileşeni için ortalama moleküler hız
K_n	: Knudsen sayısı
D	: Difüzivite (difüzyon katsayısı)

D_0	: Verilen bir difüzyon sistemi için başlangıç difüzyon sabiti
D_{AB}	: A'nın B içerisindeki difüzyon katsayısı
D_A ve D_B	: Sırasıyla A ve B'nin self difüzyon katsayıları
$D(t)$: Zamana bağlı potasyum sorbat difüzyon katsayısı
$D(x)$: Pozisyona bağlı çözücü difüzyon katsayısı
D_p	: Dengedeki çözücü absorpsiyonunda çözünen maddenin (potasyum sorbat) difüzyon katsayısı
D^*	: Çözücü difüzyon katsayısı
ρ_l	: 1 noktasında çözeltinin ortalama yoğunluğu
E_a	: Aktivasyon enerjisi
x_A ve x_B	: Sırasıyla A ve B'nin mol kesirleri
x_{A1}	: 1 noktasında A'nın mol oranı
x	: Difüzyonun gerçekleştiği alana dik yöndeki pozisyon koordinatı
t	: Zaman
M^* / M_∞^*	: Çözücü absorpsiyon oranı
A_f	: İnce filmin yüzey alanı
bk.	: Bakınız
ark.	: Arkadaşları
vb.	: Ve benzeri

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Difüzyon işleminin şematik gösterimi.	4
2.2. Küçük kapiler tüpte gaz difüzyonu tipleri: a) Knudsen gaz difüzyonu, b) Moleküler ya da Fickian gaz difüzyonu, c) Geçiş gaz difüzyonu.	9
2.3. Öz yayınma olayının şematik gösterimi	17
2.4. Çözünmüş ara yer atomlarının kafes koridorlarında yayınması olayının şematik gösterimi.	17
2.5. Çevresel yayınma olayının şematik gösterimi.	18
2.6. Boşlukların yayınması olayının şematik gösterimi.	18
3.1. Kararlı durum için I. Fick Kanunu'nun uygulanması (Sabit D).	23
3.2. Kontrol hacmi.	26
3.3. Non-Fickian ya da anormal sorbsiyon ve desorbsiyon eğrilerinin Fickian tipi eğrilerle karşılaştırılması [Rogers, 1965].	30
4.1. İnce bir filmde gerçekleşen karşıt akımlı difüzyonun şematik gösterimi.	36
6.1. Bu çalışmadaki çözüm ve Sadıkoğlu ve ark. (2006)'nın çözümünün karşılaştırılması. Farklı zamanlarda, boyutsuz film kalınlığıyla değişen çözünen madde konsantrasyonu (— mevcut çözüm, • Sadıkoğlu ve ark. (2006): (1) $t=5$ sn; (2) $t=25$ sn; (3) $t=50$ sn; (4) $t=100$ sn; (5) $t=150$ sn.).	47
6.2. Sadıkoğlu ve ark. (2006)'nın çözümü ile mevcut çalışmanın çözümünün karşılaştırılması. Çözünen maddenin başlangıçta %10'luk konsantrasyonu için oransal çözünen madde salınımına karşı (M_t/M_∞) zamanın karekökü (\sqrt{t}); — mevcut çözüm, • Sadıkoğlu ve ark. (2006).	48
6.3. Farklı film kalınlıklarında, $f(x)=9x$ için teorik çözünen madde salınımına (M_t/M_∞) karşı zamanın karekökü (\sqrt{t}): (a) $L=0.02$ cm; (b) $L=0.05$ cm ; (c) $L=0.1$ cm.	51
6.4. Farklı film kalınlıklarında, $f(x) = -x$ için teorik çözünen madde salınımına (M_t/M_∞) karşı zamanın karekökü (\sqrt{t}): (a) $L=0.02$ cm; (b) $L=0.05$ cm ; (c) $L=0.1$ cm.	52

Sekil**Sayfa**

- 6.5. Farklı film kalınlıklarında, $f(x) = x^2 + x$ için teorik çözünen madde salınımına (M_t/M_∞) karşı zamanın karekökü (\sqrt{t}): (a) $L=0.02$ cm; (b) $L=0.05$ cm ; (c) $L=0.1$ cm. 53
- 6.6. Farklı film kalınlıklarında, $f(x) = e^x$ için teorik çözünen madde salınımına (M_t/M_∞) karşı zamanın karekökü (\sqrt{t}): (a) $L=0.02$ cm; (b) $L=0.05$ cm ; (c) $L=0.1$ cm. 54
- 6.7. Farklı film kalınlıklarında, $f(x) = e^{-x}$ için teorik çözünen madde salınımına (M_t/M_∞) karşı zamanın karekökü (\sqrt{t}): (a) $L=0.02$ cm; (b) $L=0.05$ cm ; (c) $L=0.1$ cm. 55

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	Katılarda difüzyon işleminde, bazı önemli difüzyon sistemleri için başlangıç difüzyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri [Bennet and Myers, 1982] .	20

1. GİRİŞ

Difüzyon, moleküllerin rastgele hareketleri sonucu herhangi bir sistemin bir bölümünden diğer bölümüne rastgele taşınması olarak tanımlanabilir. Bir maddenin difüzyonu gaz, sıvı ve katı fazların hepsinde de oluşabilir. Gazlar için ideal gaz kanununun geçerli olduğu durumlarda; sıcaklık ve basınç etkili parametrelerdir. Moleküler kinetik teoriye göre, rastgele hareket (Brown hareketi) eden bir molekül, d çaplı kılcal bir tüp boyunca difüze olduğunda, başka bir moleküle ya da kılcal tüpün duvarlarına çarpabilir. Molekül-molekül ya da molekül-duvar çarpışması kılcal tüpün çapına ve ortalama serbest yolun uzunluğuna (λ , bir molekülün çarpışmadan ilerlediği ortalama mesafe olarak tanımlanır) bağlıdır. Ortalama serbest yol, kılcal tüpün yarıçapıyla karşılaştırıldığında daha büyükse, molekül-duvar çarpışmaları daha fazla olur ve bu olay Knudsen difüzyonu olarak bilinir. Eğer kılcal tüp çapı daha büyükse, molekül diğer moleküllerle duvarla olduğundan daha çok çarpışacaktır. Bu durumda, difüzyon moleküler difüzyon olarak adlandırılır. Ortalama serbest yol ve kılcal tüp çapı uzunlukları birbirlerine yakın olduğunda hem molekül-molekül hem de molekül-duvar çarpışmaları önem kazanır. Bu durumda, geçiş ya da karışık tip difüzyon oluşur.

Sıvılar sıkıştırılmadığından, basıncın etkisi ihmal edilir. Sıvıların difüzyon hızında tek etkili parametre sıcaklıktır. Katılarda difüzyon işlemi gaz ve sıvılara göre çok daha karmaşıktır. Bunun nedeni; difüze olan bir maddenin katının içerisindeki gözeneklerde mevcut olan bir sıvı ya da gaz içerisinde difüze olmasıdır. Ayrıca kristaller, polimerik filmler gibi katılar ve gözenekli katılar, düzensiz gözenek boyutu dağılımına ve düzensiz gözenek yerleşimine sahiptirler [Francis, 2000]. Katı içerisindeki gaz, sıvı ve katı difüzyonu, katı-sıvı ekstraksiyonu, katıların kurutulması, adsorbsiyon ve desorbsiyon işlemleri, katalitik reaksiyonlar (katı katalizörlerde), akışkanların membranla ayrılması ve yüksek sıcaklıklarda metallerin işlenmesi gibi kütle transferi operasyonlarında önemlidir [Masaro and Zhu, 1999].

Difüzyon işlemlerinden biri olan, gözenekli bir katı içerisinde gerçekleşen difüzyon konusu, bir çok bilim insanı ve araştırmacının ilgisini çekmiştir. Çünkü katıda difüzyon, doğada rastlanan en yaygın taşınım mekanizmasıdır. Difüzyon,

düzensiz yapıdaki katıda ve karşıt akımlı difüzyon işlemleri olarak meydana geldiğinde katılardaki difüzyonu değişken bir difüzyon katsayısı ile çalışmak çok önemlidir.

Sadıkoğlu ve ark. (2006), yenilebilir protein filmler boyunca potasyum sorbat difüzyonunun modellenmesi üzerinde çalışmışlardır. Difüzyon eşitliğini, analitik olarak çözmüş ve potasyum sorbat salınım oranını belirlemiştir. Sonuç olarak deneysel veriler ve teorik değerler arasında mükemmel bir uyum elde etmişlerdir.

Liu (1994), izotermal bir difüzyon işleminde yüzey emisyon katsayısının türetilmesi üzerinde çalışmıştır. Değişken difüzyon katsayısına benzer şekilde yüzey emisyon katsayısının da konsantrasyona bağlı olarak değişen eksponansiyel bir fonksiyon olduğunu kabul etmiştir. Yüzey emisyon katsayısı ve difüzyon katsayısı, deneysel sorbsiyon-desorbsiyon eğrilerinde yarı-zaman metodu kullanılarak türetilmiştir. Liu ve Simpson (1996), aynı şekilde difüzyon katsayısının konsantrasyonun eksponansiyel bir fonksiyonu olduğu kapiler gözeneklere sahip katılarda bir maddenin difüzyonunu analiz etmişlerdir.

Brazel ve Peppas (2000), şişen polimerlerde ilaç salınımı işlemini modellemiştir. Bu modellemede şişme işleminde önemli olan bazı boyutsuz sayıları (Deborah sayısı ve Şişme sayısı) kullanmış ve çözücü penetrasyonu ile ilaç salınımının zamana bağlı bir modelini geliştirmişlerdir.

Abd-el-Malek ve Helal (2006), nonlinear bir ısı difüzyonu probleminin çözümünde yarı-analitik bir yöntem kullanmışlardır. Problemin çözümünde belirli bir aşamaya kadar analitik çözüm yapıldıktan sonra elde edilen nonlinear diferansiyel denklemleri numerik metotlarla çözme yoluna gitmişlerdir. Yarı-analitik yöntem ile numerik yöntemin sonuçlarında tutarlılık saptamışlardır.

Abd-el-Malek ve ark. (2002), transformasyon grup teorisi metodunu kullanarak deri benzeri bir membran boyunca bir ilacın difüzyonu üzerinde çalışmışlardır.

Yamamoto (2001), sıvı gıdalarda ve polimer çözeltilisinde konsantrasyona bağlı difüzyon hızı üzerinde çalışmış ve difüzyon katsayısı belirlemede basit bir yöntem geliştirmiştir.

İslam ve ark. (2003), kuruyan bir maddede sıvı halde bulunan suyun difüzyonunu çalışmış, nem ve sıcaklığa bağlı efektif kütle taşınımı ve termal iletkenlik için bir sıvı difüzyonu modeli geliştirmişlerdir.

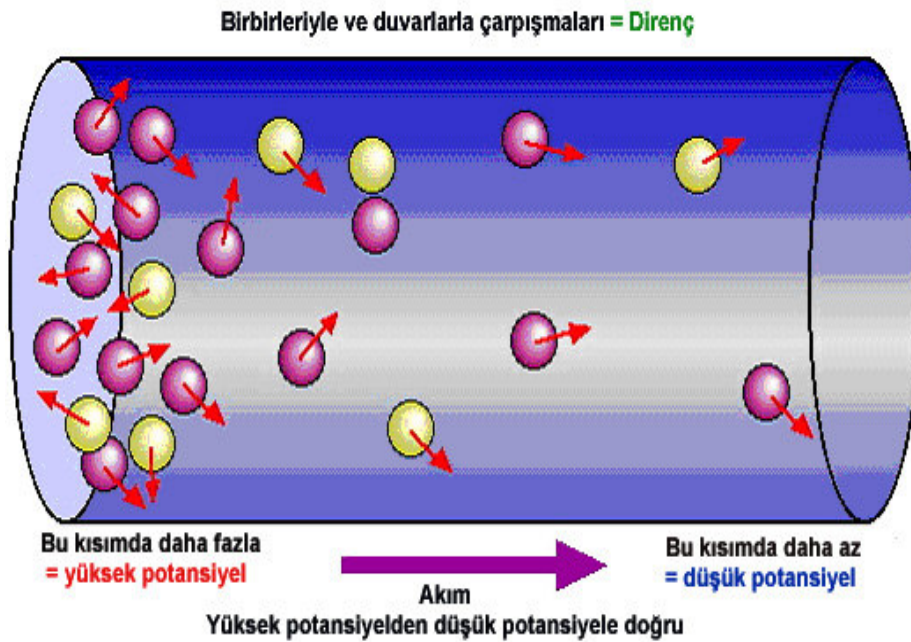
Elbert ve ark. (2001), küresel bir katı içerisinde değişken difüzyon katsayılı nem difüzyonu için matematiksel bir model türetmişlerdir.

Difüzyon diğer etkenlerin yanı sıra maddelerin difüzyonunun gerçekteşiği malzemelerin geometrik yapısına da oldukça bağlıdır. Li ve ark. (2004), bir çok gıda maddesi için uygun olan eliptik geometriye sahip katılarda difüzyon işlemini modellemişlerdir.

Bu tezde ise, kurutma, membran ayırmaları, kızartma, ilaç salınımı vb. gibi bir çok endüstriyel işlemlerdeki durumlar için pozisyona bağlı difüzyon katsayılı karşıt akımlı difüzyon problemi için matematiksel bir model geliştirilmiştir.

2. DİFÜZYON İŞLEMİNİN PRENSİPLERİ

Difüzyon, fiziksel bir etki altında, tek bir bileşenin karışım içindeki rastgele hareketi olarak da tanımlanabilir. Difüzyonun başlıca sebebi konsantrasyon farkıdır. Konsantrasyon farkından dolayı, bileşen bu farkı giderecek yöne doğru hareket eder. Sonunda konsantrasyonlar eşit hale gelir. Yüksek konsantrasyonlu tarafa, difüze olan madde miktarı kadar ilave edilir ve düşük konsantrasyonlu taraftan da difüze olan miktar kadar madde çıkarılır ise, difüzyon işlemi devamlı olur ve buna “devamlı difüzyon” denir [Mc Cabe-Smith, 1981].



Şekil 2.1., Difüzyon işleminin şematik gösterimi.

Kütle iletimi, kimyasal dengede olmayan bir sistemde meydana gelir. Kimyasal dengenin meydana gelebilmesi için aşağıda bulunan üç durumun oluşması gereklidir.

- Bütün fazlardaki basıncın eşit olması,
- Bütün fazlardaki sıcaklığın eşit olması,
- Fazlardaki her bir bileşenin kimyasal potansiyellerinin eşit olması.

Bütün fazlardaki basınç değerleri eşit değilse, bir yığın hareketi veya akışkan akımı meydana gelecektir. Benzer biçimde, bütün fazlardaki sıcaklık eşit değilse, ısı iletimi olayı meydana gelirken, her bir fazdaki bileşenlerin kimyasal potansiyelinin eşit olmaması durumunda ise kütle taşınımı olacaktır. Böylece akışkan akımında itici güç basınç farkı, ısı iletiminde sıcaklık farkı iken, kütle taşınımında itici güç kimyasal potansiyel farkı ve dolayısıyla konsantrasyon farkı olacaktır [Aydın, 1994].

Her ne kadar difüzyonun başlıca sebebi konsantrasyon farkı ise de, karışımda bir sıcaklık veya basınç farklılığı olursa, difüzyon olayı yine oluşacaktır. Toplam basınç tarafından meydana getirilen difüzyona, “basınç difüzyonu”, sıcaklık tarafından meydana getirilene de “termal difüzyon” denir. Her iki hal de kimya mühendisliğinde az görülür. Bir çok işlemde konsantrasyon farkından dolayı kütle taşınımı olayı meydana gelir.

Difüzyon sadece sabit bir katı veya sıvı tabakalarından moleküllerin transferine dayandırılmaz. Fiziksel karışımlarda ve türbülent akımlarda da, bir sıvı içerisinde konveksiyon ile meydana getirilen ısı akışında olduğu gibi, difüzyon olayı meydana gelir. Genellikle difüzyon, bir karışım içerisinde hacim akışı şeklinde olur ve buna çoğunlukla ısı akımı da katılır [Mc Cabe-Smith, 1981].

Bütün kütle transfer işlemlerinde en az bir fazda ve bazen de iki fazda difüzyon olur. Gaz absorpsiyonunda; çözünen madde, fazlar arasındaki temas yüzeyine doğru gaz fazı içerisinde difüze olur. Temas yüzeyinden de sıvı faz içerisine geçer. Rektifikasyonda; düşük kaynama noktalı bileşen, sıvı tarafından temas yüzeyine ve oradan da buhar fazına difüze olur. Yüksek kaynama noktalı bileşen ise ters yönde hareket eder ve buhardan sıvıya geçer. Katı-sıvı ekstraksiyonu işleminde; çözünen madde, katı içinden geçer ve sıvıya difüze olur. Kristalleşmede; çözünen madde, ana sıvıdan kristale difüze olur ve katı yüzeyler üzerine çöker. Kurutma işleminde ise; sıvı haldeki su, katı içinden katının yüzeyine doğru difüze olur, buharlaşır, gaz fazına karışır. Buharlaşma bölgesi, ya katı içinde ya da katı yüzeyindedir [Mc Cabe-Smith, 1981].

2.1. Gaz, Sıvı ve Katılarda Difüzyon Olayı

Difüzyon (yayınma), atom veya molekül bazında kütle taşınım işlemidir. Gazlarda ve sıvılarda her bir molekül veya atomun rastgele hareketleri, konsantrasyon farklarının oldukça çabuk yok olmasına neden olur. Katılarda ise durum biraz daha farklıdır. Atomlar, kendi pozisyonlarında salınım halindedirler. Isının etkisi ile iki atom yer değiştirebilir veya bir atom iki komşu atom arasındaki açıklıktan bir çatlak pozisyonuna veya boş bir pozisyona doğru geçmek için baskı yapabilir. Bu yolla, yeni bir atomun hareketi ile yeni bir boş pozisyon açığa çıkar. Böylece molekül veya atomlar sürekli hareket eder ve yayınırlar [Aydın, 1994].

2.1.1. Gazlarda Difüzyon

A ve B gazları birbiri içerisinde yayındıklarında A'nın B içindeki yayınma akım yoğunluğu B'nin A içindeki yayınma akım yoğunluğunun ters işaretlisine eşit olacaktır.

$$F_A = -F_B = -D_{AB} \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right) = D_{AB} \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right) \quad (2.1)$$

Konsantrasyon, birim hacimdeki mol sayısı ile ifade edilmektedir ve kısmi basınç ile ilişkisi:

$$C_A = \frac{P_A}{RT} \quad (2.2)$$

şeklindedir. Kinetik gaz teorisine dayanarak difüzyon katsayısı:

$$D_{AB} = \frac{K_{AB} \cdot T^{\frac{3}{2}}}{P_{Top.}} \quad (2.3)$$

şeklinde yazılabilir. Burada K_{AB} sıcaklık ve basınçtan bağımsız bir sabittir. Bazı gazlar için hesaplanmış difüzyon katsayıları EK 7'de verilmiştir.

$P_{Top.} = P_A + P_B$ olduğuna göre eşitlik (2.2) ve eşitlik (2.3), eşitlik (2.1) ile birleştirilirse:

$$F_A = -F_B = \frac{-K_{AB}}{RP_{Top.}} T^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial P_A}{\partial x} \right) \quad (2.4)$$

eşitliği elde edilir.

Gazların bileşimi genellikle kısmi basınç ile ifade edildiğinden yukarıdaki eşitlik oldukça kullanışlıdır. Eşitlik (2.4)'te görüldüğü gibi gazlardaki difüzyon hızı kısmi basınçla ve sıcaklıkla bağıntılıdır. Gazların yayınma aktivasyon enerjisi, katı ve sıvılara göre oldukça düşüktür.

K_{AB} gazın özellikleri ile ilgili bir sabittir ve ampirik olarak aşağıdaki gibi bulunmuştur:

$$K_{AB} = \frac{0.0043}{\left[V_A^{\frac{1}{3}} + V_B^{\frac{1}{3}} \right]^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

M_A, M_B : A ve B'nin molar ağırlıkları

V_A, V_B : A ve B'nin yoğun durumdaki hacimleri

F_A, F_B : A ve B'nin difüzyon akım yoğunlukları

C_A, C_B : A ve B'nin konsantrasyonu

$P_A, P_B, P_{Top.}$: Sırasıyla A gazı, B gazı ve tüm gazların toplam basınç değerleri

2.1.1.1. Gözenekli Ortam İçinde Gaz Difüzyonu

Gazların gözenekli bir ortam içerisindeki difüzyonunda, genellikle gözenek çapları oldukça küçüktür. Küçük gözeneklerden gaz difüzyonuna, en çok gazın

reaksiyona girmesi amacıyla bir katalizör yüzeyindeki küçük gözeneklerden difüze olması olayında ve gıdaların dondurularak kurutulması işleminde, gaz halindeki suyun katı durumdaki gıdada bulunan çok ince gözeneklerden difüze olması durumunda rastlanır. Ayrıca gözenekli ortam içinde gaz yayılımı, cevherlerin indirgenmesi, kavrulması, toz metalürjisi ile üretilen parçalardan gaz giderme gibi konularda da önemlidir.

Gözenekler çok küçük olduğundan, gazların difüzyonu gözenek çaplarının boyutlarına bağlıdır. Bir gaz molekülünün başka bir moleküle çarpıp bir mesafe katettikten sonra diğer bir moleküle çarpması olayında katettiği mesafe ortalama serbest yol (λ) olarak isimlendirilir.

$$\lambda = \frac{3.2\mu}{P} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad (2.6)$$

λ : Ortalama serbest yol

μ : Viskozite

P : Basınç

T : Sıcaklık

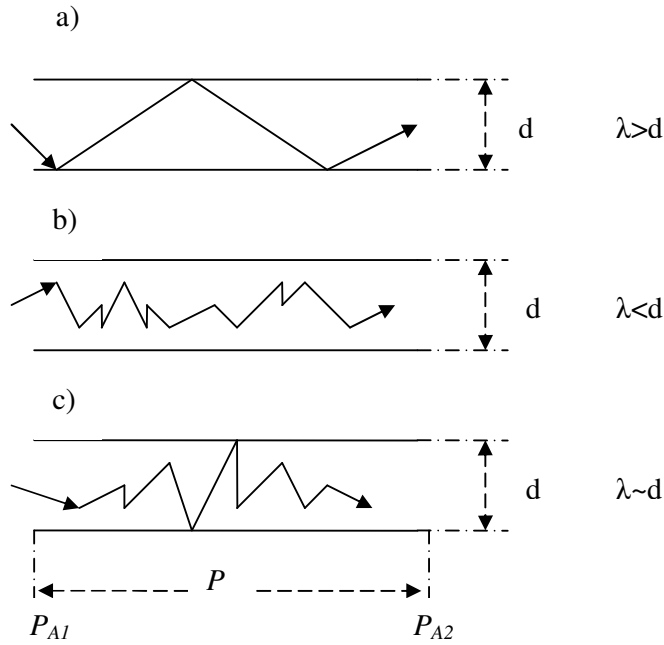
M : Moleküler ağırlık

R : Gaz sabiti

Bu eşitlikte görüldüğü gibi düşük basınç çok yüksek bir serbest yol oluşmasına neden olur. Şayet gözenek çapı moleküllerin serbest yol uzunluğuna göre büyükse yukarıda gazlar için anlatılan yayınma mekanizması geçerlidir. Değilse, Knudsen yayılımı mekanizması söz konusudur.

a) Knudsen difüzyonu

Knudsen difüzyonu, çözünen ve çözücüler yerine bunları içeren kabın boyutları ile difüzivitenin belirlendiği bir difüzyon mekanizması türüdür. Genellikle küçük boyutlu kapların bir kombinasyonunda ya da çok düşük basınçlarda uygulanabilir. Bir molekülün serbest yolu, çevresindeki moleküllerle (çözücü molekülleri) sınırlanmaz. Bunun yerine içerisinde bulunduğu kabın duvarlarıyla sınırlanır.



Şekil 2.2., Küçük kapiler tüpte gaz difüzyonu tipleri: a) Knudsen gaz difüzyonu, b) Moleküler ya da Fickian gaz difüzyonu, c) Geçiş gaz difüzyonu.

Şekil 2.2.a'da çapı d olan bir kapiler tüpte, kısmi basıncı P_{A1} olan A gazı molekülleri difüze olmaktadır. Toplam basınç P olup kapilerin her tarafında sabittir. Ortalama serbest yol (λ), d çapına göre oldukça büyüktür. Bunun sonucunda molekülün duvarla çarpışma olasılığı daha yüksektir ve molekül-duvar çarpışmaları önem kazanır. Knudsen difüzyivitesi toplam basınçtan (P) bağımsızdır ve aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$D_{KA} = \frac{2}{3} \bar{r} \bar{v}_A \quad (2.7)$$

D_{KA} : Difüzyivite

\bar{r} : Ortalama gözenek yarıçapı

\bar{v}_A : A bileşeni için ortalama moleküler hız

\bar{v}_A 'yı bulmak için gazların kinetik teorisi kullanıldığında, (2.7) eşitliği aşağıdaki gibi olur:

$$D_{KA} = 97.0r \left(\frac{T}{M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

M_A : A gazının molekül ağırlığı

T : Sıcaklık

Bir gözenekteki Knudsen difüzyonu eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$F_A = -D_{KA} \frac{dC_A}{dz} = -\frac{D_{KA}}{RT} \frac{dP_A}{dz} \quad (2.9)$$

$$z_1=0, \quad P_A=P_{A1}$$

$$z_2=L, \quad P_A=P_{A2}$$

sınırlarında integre edildiğinde;

$$F_A = \frac{D_{KA}P}{RTL} (x_{A1} - x_{A2}) = \frac{D_{KA}}RTL (P_{A1} - P_{A2}) \quad (2.10)$$

A bileşeni, B bileşeni ile değil de duvarlarla çarpışma gerçekleştirdiği için difüzyonu B bileşeninden tamamen bağımsızdır. Yukarıdaki (2.10) eşitliği aynı şekilde B bileşeni için de yazılabilir.

Knudsen sayısı boyutsuz bir sayı olup, moleküler ortalama serbest yolun fiziksel olarak ölçülmüş bir uzunluğa oranı olarak tanımlanabilir.

$$K_n = \frac{\lambda}{L} \quad (2.11)$$

K_n : Knudsen sayısı

λ : Ortalama serbest yol

L : Ölçülmüş bir uzunluk

Burada $K_n \geq 10$ olur. Knudsen difüzyon denklemi yaklaşık %10 hata verir [Geankoplis, 1983]. K_n sayısı büyüdükçe difüzyon, Knudsen difüzyonu tipine yaklaşır ve daha az hata oranı verir.

b) Moleküler difüzyon ya da Fickian difüzyon

Şekil 2.2.b'de gösterildiği gibi ortalama serbest yol, gözenğin çapından daha küçük ($\lambda < d$) olmakla birlikte buna bağlı olarak $K_n \leq 1/100$ olur ve molekül-molekül çarpışmaları daha baskındır. Knudsen difüzyonunun tersine, Knudsen sayısı azaldıkça moleküler difüzyonda hata oranı da azalır. Moleküler difüzyon denkliği;

$$F_A = -\frac{D_{AB}P}{RT} \frac{dx_A}{dz} + x_A(F_A + F_B) \quad (2.12)$$

olarak ifade edilir. Eğer difüzyon eşitmolarsa, $F_A = -F_B$ dir ve (2.12) eşitliği I. Fick Kanunu eşitliğini verir. Fickian difüzyondan ileride daha geniş bir şekilde bahsedilecektir.

c) Geçiş difüzyonu

Bu difüzyon türünde, ortalama serbest yol ve gözenek çapı birbirlerine göre yakın değerlere sahiplerdir. Bu nedenle her iki tür çarpışma da (molekül-molekül ve molekül-duvar çarpışmaları) difüzyon işleminde etkindir (Şekil 2.2.c). Kapiler içerisinde geçiş bölgesi difüzyonu eşitliği elde etmek amacıyla Knudsen difüzyonu ve Fickian difüzyonundaki çarpışmalardan dolayı meydana gelen momentum kayıpları da eklenerek geçiş bölgesi difüzyon denkliği aşağıdaki gibi elde edilir:

$$F_A = -\frac{D_A P}{RT} \frac{dx_A}{dz} \quad (2.13)$$

Burada,

$$D_A = \frac{1}{(1 - \alpha x_A) / D_{AB} + 1 / D_{KA}} \quad (2.14)$$

$$\text{ve } \alpha = 1 + \frac{F_B}{F_A} \quad (2.15)$$

olmak üzere L kalınlığı boyunca integre edildiğinde;

$$F_A = \frac{D_{AB} P}{\alpha R T L} \ln \frac{1 - \alpha x_{A2} + D_{AB} / D_{KA}}{1 - \alpha x_{A1} + D_{AB} / D_{KA}} \quad (2.16)$$

şeklindeki geçiş bölgesi difüzyonu eşitliği elde edilir. Bu eşitlik, düşük basınçta Knudsen eşitliğine, yüksek basınçta ise moleküler difüzyon eşitliğine dönüşür. Benzer şekilde B bileşeni için de yazılabilir [Geankoplis, 1983].

2.1.2. Sıvılarda Difüzyon

Başta sıvı-sıvı ekstraksiyonu ya da çözücü ekstraksiyonu, gaz absorpsiyonu ve distilasyon olmak üzere sıvılarda çözünen maddelerin difüzyonu bir çok endüstriyel işlemde çok önemlidir. Endüstriyel faaliyetler dışında doğada da çoğu durumda sıvılarda difüzyon olayları gerçekleşir. Göller ve nehirlerin oksijenasyonu, kanda çeşitli tuzların difüzyonu ya da tat alma sırasında çeşitli besinlerin tükürükte çözünerek difüze olması bunlardan birkaçıdır.

Sıvı molekülleri, yapıları itibarı ile daha düşük enerjiye sahip olmaları ve daha yoğun olmaları nedeni ile çok daha yavaş difüze olmaktadır. İkili gaz sistemlerinde 1 atm basınç altında ve oda sıcaklığında $0.5 \text{ cm}^2/\text{sn}$ mertebelerinde olan difüzyon katsayısı aynı şartlarda ikili sıvı sistemlerinde $0.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sn}$ mertebelerinde olmaktadır [McCabe-Smith, 1981]. Bir sıvıdaki moleküller, gazlarda olduğundan daha fazla birbirlerine yakınırlar. Bu nedenle sıvı içerisinde bulunan A molekülleri aynı sıvı içerisinde bulunan B molekülleriyle gazdakine oranla daha

fazla çarpışacaktır. Bu durum da difüzyonun daha yavaş gerçekleşmesine neden olacaktır.

Sıvı moleküllerin davranışı hakkındaki bilgiler ikili gaz sistemlerinden daha az olduğu için bu sistemlerde difüzyon katsayısını teorik yollardan hesaplama işlemi gaz sistemlerden daha az başarılı olmaktadır.

Gazlarda difüzyon eşitliğine benzer şekilde sıvılarda da bir difüzyon eşitliği yazılacak olursa;

2.1.2.1. Eşitmolar, Karşıt Akımlı Difüzyon

Yatışkın halde, $F_A = -F_B$ olduğunda,

$$F_A = \frac{D_{AB}(C_{A1} - C_{A2})}{(z_2 - z_1)} = \frac{D_{AB}C_{av}(x_{A1} - x_{A2})}{(z_2 - z_1)} \quad (2.17)$$

F_A : A'nın akısı

D_{AB} : A'nın B içerisindeki difüzyon katsayısı

C_{A1} : 1 noktasında A'nın konsantrasyonu

x_{A1} : 1 noktasında A'nın mol oranı

$$C_{av} = \left(\frac{\rho}{M} \right)_{av} = \left(\frac{\rho_1}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2} \right) / 2 \quad (2.18)$$

şeklinde bir eşitlik yazılabilir.

C_{av} : Ortalama toplam konsantrasyon (A+B)

M_1 : 1 noktasında çözeltinin ortalama moleküler ağırlığı

ρ_1 : 1 noktasında çözeltinin ortalama yoğunluğu

Bu eşitliklerde ortalama değerler kullanılmakla birlikte, eşitmolar karşıt akımlı difüzyon işlemi, sıvılarda fazla sık rastlanmayan bir durumdur.

2.1.2.2. Çözünen A Maddesinin Sabit B Maddesine Difüzyonu

Sıvılarda difüzyon olayında en önemli durum, çözünen bir A maddesinin sabit ve çözünmeyen bir B maddesi içerisinde yayınıdır. Örneğin bir propiyonik asit su karışımı toluenle bir araya getirildiğinde, propiyonik asit konsantrasyon farkından dolayı önce suyun içerisinde ilerleyerek iki ayrı sıvının sınırına doğru yol alacak, daha sonra toluene difüze olacaktır. Burada propiyonik asit A maddesi, su B maddesi olarak değerlendirilebilir. Bu tür işlemlere endüstride sıkça rastlanır. Bu durum matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$F_A = \frac{D_{AB}P}{RT(z_2 - z_1)P_{BM}}(P_{A1} - P_{A2}) \quad (2.19)$$

P : Toplam basınç

P_{BM} : B'nin ortalama basıncı

P_{A1} : 1 noktasında A maddesinin basıncı

P_{A2} : 2 noktasında A maddesinin basıncı

R : Gaz sabiti

T : Sıcaklık

$$P_{BM} = \frac{P_{B1} - P_{B2}}{\ln(P_{B2}/P_{B1})} = \frac{P_{A1} - P_{A2}}{\ln[(P - P_{A2})/(P - P_{A1})]} \quad (2.20)$$

konsantrasyona bağlı olarak yazılır ise;

$C_{av} = P/RT$, $C_{A1} = P_{A1}/RT$ ve $x_{BM} = P_{BM}/P$ değerleri yerine koyulduğunda,

$$F_A = \frac{D_{AB}C_{av}}{(z_2 - z_1)x_{BM}}(x_{A1} - x_{A2}) \quad (2.21)$$

eşitliği ortaya çıkar.

Sıvılarda difüzyon konusunda geliştirilmiş bazı teoriler ve difüzyon katsayısını hesaplamak amacıyla geliştirilmiş amprik bağıntılar mevcuttur. Sıvılarda difüzyon katsayısı sıcaklıkla ilişkili olmakla birlikte genellikle deneysel olarak belirlenir. Stokes-Einstein denklemi, çok büyük küresel bir A molekülünün, küçük moleküllerden oluşan sıvı B maddesi içerisinde yayınıcı için geliştirilen ilk teorilerden biridir. Stokes Kanunu, hareket halinde bulunan çözünen madde molekülü üzerindeki sürüklenmeyi tanımlar. Burada bütün moleküllerin kübik bir kafeste birbirine benzer olduğu kabul edilir ve moleküler yarıçaplar moleküler hacim cinsinden ifade edilir.

$$D_{AB} = \frac{9.96 \times 10^{-16} T}{\mu V_A^{\frac{1}{3}}} \quad (2.22)$$

D_{AB} : A'nın B içerisinde yayınma katsayısı

T : Sıcaklık

μ : Çözeltinin viskozitesi

V_A : Normal kaynama noktasında çözünen maddenin (A) molar hacmi

Bu eşitlik 1000 kg/kg-mol ya da daha fazla molekül ağırlığına sahip çok büyük anhidrate çözünen madde molekülleri ya da sulu çözeltide V_A değeri 0.500 m³/kg mol olan çözünen maddeler için oldukça iyi sonuçlar verir. Ancak daha küçük molar hacimler için (2.22) eşitliği kullanışlı değildir. Bunun yerine Wilke-Chang korelasyonu denilen ve daha genel olarak kullanılabilen bir eşitlik mevcuttur.

$$D_{AB} = 1.173 \times 10^{-16} (\varphi M_B)^{\frac{1}{2}} \frac{T}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad (2.23)$$

M_B : B çözücüsünün moleküler ağırlığı

μ_B : B'nin viskozitesi

V_A : Normal kaynama noktasında çözünen maddenin (A) molar hacmi

φ : Birleştirme parametresi (su için: 2.6, metanol için: 1.9, etanol için: 1.5, benzen için: 1.0, eter için: 1.0 ve diğer çözücüler için: 1.0 dır) [Geankoplis, 1983].

V_A değeri $0.500 \text{ m}^3/\text{kg mol}$ 'ün üzerinde olduğu durumlarda difüzyon katsayısı hesaplamalarında (2.22) eşitliğinin kullanılması daha doğru sonuçlar vermektedir. Bazı sıvı maddeler için normal kaynama noktalarındaki atomik hacimleri ve molar hacimleri EK 6'da ve bazı seyreltik çözeltiler için saptanmış difüzyon katsayıları EK 8'de verilmiştir.

2.1.3. Katılarda Difüzyon

Katılarda kafes yapısı hakkında güvenilir bilgiler elde edildiğinden, yayınma mekanizmaları daha iyi anlaşılabilmiştir. Bir katının kafesinde hareket eden bir atomun karşılaştığı kinetik engel, bir sıvı veya bir gaz içinde hareket eden atomun karşılaştığı engelden daha büyüktür.

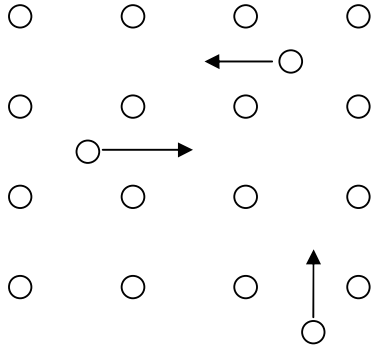
Katılarda difüzyon oluştuğu yer açısından üç grupta toplanabilir:

- Hacim difüzyonu
- Tane sınırı difüzyonu
- Yüzey difüzyonu

2.1.3.1. Hacim Difüzyonu

Hacimsel difüzyonda, atomlar kafeste indislenmiş buldukları köşe noktaları, hacim veya yüzey merkezlerinden ayrılıp, başka noktalara yayınmaları için kopma enerjisi ve hareket enerjisine ihtiyaç duyarlar. Difüzyon hızı oldukça düşüktür. Bu tür yayınma özellikle yayınan atomun çapının küçük olması halinde gerçekleşir. Hacimsel difüzyon dört şekilde meydana gelir:

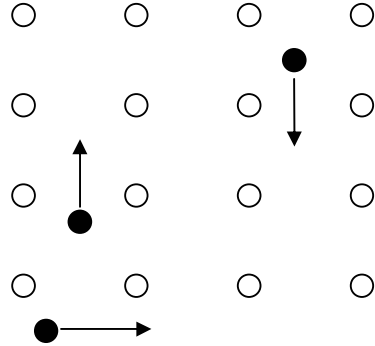
1. Öz yayınma:



Şekil 2.3., Öz yayınma olayının şematik gösterimi

Şekil 2.3.'te de görüldüğü gibi indislenebilir noktalarda olmayan atomlar dislokasyonlara doğru difüze olur. Bu da dislokasyonların yüksek enerjili olmalarından kaynaklanır.

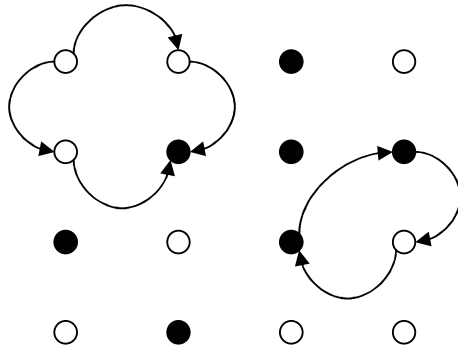
2. Kafes koridorlarında yayınma



Şekil 2.4., Çözünmüş ara yer atomlarının kafes koridorlarında yayınması olayının şematik gösterimi.

Herhangi bir kafes köşe noktası, hacim merkezi ya da yüzey merkezine bağlı olmayan çözünmüş arayer atomları, katı içinde homojen dağılına kadar yayınırlar. Bunların yayınması için sadece hareket enerjisine ihtiyaçları vardır. Bu nedenle bu yayınma tipi düşük sıcaklıklarda bile çok kolay gerçekleşir. Konsantrasyon farkı ortadan kalktığı anda yayınma tamamlanır.

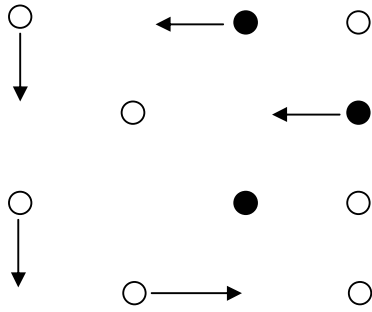
3. Çevresel yayınma



Şekil 2.5., Çevresel yayınma olayının şematik gösterimi.

Çevresel yayınmada, kafesin indislerle adreslenebilir noktalarında bağ kuvvetleriyle bağlı bulunan atomlar, aralarında üçlü ya da dörtlü olarak karşılıklı yer değiştirirler. Bu tür bir yayınma için gerekli olan enerji yüksektir. Çünkü atomlar hem kopma hem de hareket enerjisine ihtiyaç duyarlar.

4. Boşlukların yayınması



Şekil 2.6., Boşlukların yayınması olayının şematik gösterimi.

Boşlukların yayınmasında ise her atom komşu boşluğa sıçrayarak konsantrasyon farkını ortadan kaldırmaya meyillidir. Bir atomun çevresinde ne kadar çok boşluk varsa yayınması o kadar kolay olur ve yayınma çok kısa zamanda tamamlanır. Kafes içindeki boşluğa yayınma malzeme içinde bulunan aynı tip atomlar için geçerli olduğu gibi (self difüzyon) farklı türden atomların difüzyonu da mümkündür. Yerlerinden ayrılarak çevrelerindeki herhangi bir boşluğa difüze olan atomlar kendi kafes noktalarında atom boşluğu meydana getirmiş olurlar. Bu

durumda bu boşluğa da komşu olan diğer atomlardan biri yerleşir. Difüzyon devam ettiği sürece bu boşluk oluşumu devam eder.

2.1.3.2. Tane Sınırı Difüzyonu

Atomlar malzeme içinde tane sınırları olarak bilinen ara yüzler boyunca da difüze olurlar. Malzemelerin diğer bölgelerine göre atomik seviyede hatalı birer bölge oldukları için, yayınma tane sınırları boyunca kolaydır. Bu bölgelerde, hareket halindeki atomların etraflarındaki atomları kolay sıkıştırabilmelerinden dolayı tane sınırı difüzyonunun aktivasyon enerjisi düşüktür [Aydın, 1994].

2.1.3.3. Yüzey Difüzyonu

Yüzey difüzyonu, katılarda meydana gelen diğer difüzyon türlerine göre en kolay olanıdır. Genellikle toz metalürjisinde görülür. Malzeme yüzeylerinde atomsal doluluk ve koordinasyon sayısı düşük olduğu için, bu bölgelerde aktivasyon enerjisi düşük ve difüzyon katsayıları yüksek olur. Diğer difüzyon tiplerine göre daha kolay olması aktivasyon enerjisinin çok daha düşük olmasından kaynaklanır [Aydın, 1994]. Hacim difüzyonunda bahsedilen yayınma tipleri yüzey difüzyonunda da gerçekleşir ancak yüzey difüzyonunda malzemenin kafes yapısında meydana gelen bozulmalar, olay yüzeyde gerçekleştiği için çok daha azdır [Plawsky, 2001].

Katılarda difüzyon hızlarının hesaplanmasında I. ve II. Fick Kanunları kullanılabilir. Bu üç tür difüzyonun aktivasyon enerjileri karşılaştırılırsa:

$$E_{\text{hacim dif.}} > E_{\text{tane sınırı dif.}} > E_{\text{yüzey dif.}}$$

Difüzyon katsayıları ise;

$$D_{\text{yüzey dif.}} > D_{\text{tane sınırı dif.}} > D_{\text{hacim dif.}}$$

şeklinde olacaktır [Aydın, 1994].

Katılarda difüzyon katsayısının sıcaklığa bağılılığı sıvılardaki gibidir;

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (2.24)$$

D : Difüzyon katsayısı

D_0 : Verilen bir difüzyon sistemi için başlangıç difüzyon katsayısı

E_a : Aktivasyon enerjisi

R : Gaz sabiti

T : Sıcaklık

Eşitlik (2.24)'e göre, sıcaklık arttıkça difüzyon katsayısı artarken, aktivasyon enerjisi arttıkça difüzyon katsayısı azalır. Sıcaklığın artması sonucu sağlanan ısı enerjisi, atomların aktivasyon enerjisi bariyerlerini yenerek yeni kafes noktalarına hareketini sağlar. Düşük sıcaklıklarda (genellikle ergime sıcaklıklarının altında), difüzyon hızı çok düşük ve önemsizdir. Bu nedenle katı maddelerin (metaller ve seramikler gibi) endüstriyel işlemleri, atomların kolay ve hızlı hareket ederek meydana getirmeleri istenen reaksiyonları tamamlayıp dengeye ulaşacakları yüksek sıcaklıklarda yapılır [Kerti, 2003]. (2.24) eşitliği için bazı başlangıç difüzyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1., Katılarda difüzyon işleminde, bazı önemli difüzyon sistemleri için başlangıç difüzyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri [Bennet and Myers, 1982].

Sistem	$D_0, \text{cm}^2/\text{sn}$	$E_a, \text{cal/g atom}$
Pb'de Bi	7.7×10^{-3}	18600
Pb'de Hg	3.6×10^{-1}	19000
Au'da Cu	5.8×10^{-4}	27400
Au'da Sb	5.3×10^{-5}	21700
Cu'da Al	1.2×10^{-2}	37500
Cu'da Zn	8×10^{-1}	38000
Cu'da Cd	3.5×10^{-9}	8200

Eğer A ve B yayınma çiftlerinden oluşan ikili yayınma çifti yan yana getirilirse ve bu çiftlerin yayınma katsayıları birbirinden farklı ise, bu fark ara yüzeyin değişmesine neden olacaktır. Au ve Ni telleri tam ortadan kaynaklanıp kaynak dikişi işletilmiştir. Teller 900°C 'de tavlandıktan sonra kaynak dikişinin kaydığı

görülmüştür. Au'nın Ni'de yayınma katsayısı, Ni'in Au'da yayınma katsayısından büyüktür. Bu olaya “Kirkendall etkisi” adı verilir. Bir difüzyon çiftinde difüzyon katsayısı (D),

$$D = x_A D_A + x_B D_B \quad (2.25)$$

x_A ve x_B : Sırasıyla A ve B'nin mol kesirleri

D_A ve D_B : Sırasıyla A ve B'nin self difüzyon katsayıları

bağıntısı ile ifade edilir [Aydın, 1994].

3. DİFÜZYON TEORİSİ VE MATEMATİKSEL İFADESİ

3.1. Difüzyon ve Isı Taşınımının Karşılaştırılması

Difüzyon ve ısı taşınımı arasında bir benzerlik mevcuttur. Her ikisinde de akımın sebebi farklılıktır. Isı taşınımında bu işi yapan sürüklenme kuvveti, sıcaklık farkıdır. Difüzyonda ise konsantrasyon farkıdır. Her ikisinde de akım miktarı bu fark ile orantılıdır. Bu benzerlik daha ileriye götürülemez. Çünkü ısı bir madde değildir ve bir enerjiden ibarettir. Isı, bir noktadan diğerine aktığı zaman geride bir boşluk bırakmaz ve aynı zamanda yeni yerde de bir boşluğa ihtiyaç duymaz. Difüzyon ise bir maddenin fiziksel olarak belirli bir hızla akmasıdır. Difüze olan madde geride bir boşluk bırakır ve yeni yerde de bir boşluğa ihtiyaç duyar. Difüzyonda maddenin akması ısı transferinde olmayan üç güçlük meydana getirir:

- 1- Bir fazdaki bütün bileşenler göz önüne alınmalıdır. İkili karışımda A ve B bileşenleri düşünülmeli, hatta sadece A'nın difüzyonu düşünülse bile bu böyle olmalıdır. Difüzyon yönünde bütün fazlar hareket edebilirler. Net hareket eden miktar, bileşenlerin ayrı ayrı hareket eden miktarları toplamına eşittir.
- 2- Eğer temas yüzeyine dik yönde madde akımı sıfır değilse, fazın kütlesi ya azalır, ya da artar. Diğer bir fazın kütlesi, her iki fazdaki toplam kütleyle sabit tutmak için değişir. Isının ise bir kütlesi yoktur.
- 3- Madde hareket halinde olduğundan, akan miktarlar ve akım hızları yatışkın hale göre hesaplanmalıdır. Miktarların hesaplanmasında önce bu durum belirlenmelidir [Mc Cabe-Smith, 1981].

şeklini alır. Bu durumda belirli bir sıcaklıkta ve sabit D için I. Fick Kanunu aşağıdaki gibi gösterilir [Aydın, 1994]:

$$F = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.2)$$

F : Birim alandaki transfer hızı

C : Difüze olan maddenin konsantrasyonu

x : Alana dik yöndeki pozisyon koordinatı

D : Difüzyon katsayısı

Fick'in difüzyon kanunları, difüzyonu tanımlar ve difüzyon katsayısını (D) çözmek amacıyla kullanılabilir [Crank, 1975]. Seyreltik çözeltiler için difüzyon katsayısı (D) sabit alınabilir ancak polimerler gibi yüksek yoğunluklu maddelerde difüzyon çok belirgin bir şekilde konsantrasyona bağlıdır [Mc Cabe-Smith, 1981]. Seyreltik, sulu çözeltilerde çoğu iyonların difüzyon katsayısı hemen hemen aynıdır ve oda sıcaklığında 0.5×10^{-9} - 5×10^{-9} m²/sn aralığında değişirlerken, gazların difüzyonunda difüzyon katsayıları sıvılardaki difüzyon katsayılarına oranla çok daha yüksek olup, 10^4 - 10^5 m²/sn civarındadırlar [Geankoplis, 1983]. Biyolojik moleküller için difüzyon katsayısı normal şartlarda 10^{-11} - 10^{-10} m²/sn aralığındadır [Mc Cabe-Smith, 1981].

İki ya da daha fazla boyutlarda, ∇ operatörü (birincil türevi belirten del ya da gradyant operatörü) kullanılır. Bu durumda aşağıdaki eşitlik elde edilir :

$$F = -D \nabla C \quad (3.3)$$

Eğer F (difüze olan madde akısı) ve C (konsantrasyon) aynı kütleli birimle ifade edilirse, gram ya da gram-molekül gibi, (3.2) eşitliğinden de anlaşılacağı gibi D bu birimden bağımsızdır ve birimi uzunluk²/zaman'dır. Difüzyon işlemi sırasında yüksek potansiyele sahip bölgede konsantrasyon giderek azaldığından, değişimi negatif yöndedir. Bu nedenle (3.2) denkleminde eksi (-) işareti bulunur.

(3.2) denklemini sadece izotropik ortam (yapısı ve difüzyon özellikleri her yerde aynı olan ortam) için geçerlidir.

Kütle taşınımı işleminde, difüze olan madde aynı ortama tekrar sağlanamıyorsa veya giderilme yapılamıyorsa, konsantrasyon zamanla değişecektir. Bu duruma, birinci durumdan daha sık rastlanır ve kararsız hal difüzyonu olarak adlandırılır. Kararsız hal difüzyonu II. Fick Kanunu ile açıklanır.

3.1.2. II. Fick Kanunu

II. Fick Kanunu, yatışkın olmayan ya da diğer bir ifadeyle zamana bağlı olarak durumu değişen difüzyonlarda kullanılır. Difüzyon hacminde, konsantrasyon zamanla değişir [Crank, 1975].

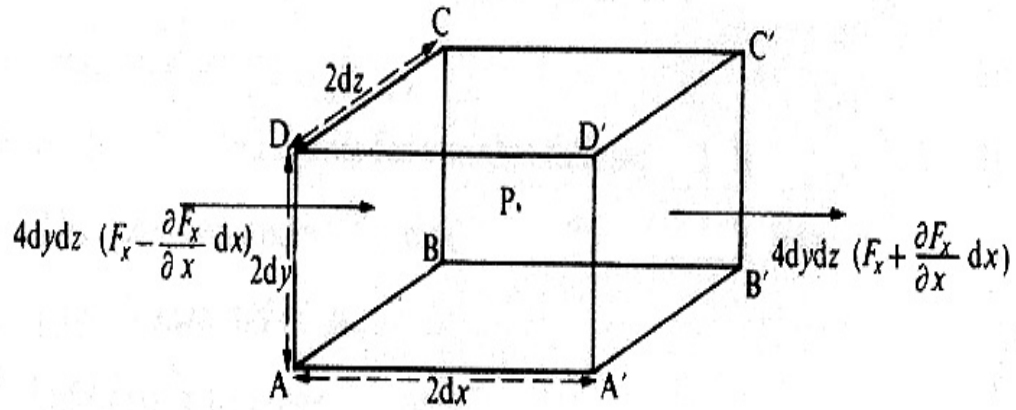
İzotropik ortamda;

İzotropik bir ortamdaki temel difüzyon denklemini (3.2) eşitliğinden türetilmiştir. Koordinat eksenleri (x, y ve z) boyunca, boyutları $2dx$, $2dy$ ve $2dz$ olan bir hacim ele alındığında, Şekil (3.2)'deki gibi bir kontrol hacminde yayınan madde, hacim birimine ABCD yüzeyinden girerek x - dx boyunca ilerler. Bu yöndeki difüzyon hızı:

$$4dydz \left(F_x - \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) \quad (3.4)$$

ile ifade edilir.

F_x : x yönündeki madde akısı



Şekil 3.2., Kontrol hacmi.

Bu durumda ABCD ve A'B'C'D' olmak üzere iki yüzeyde meydana gelen x yönündeki difüzyon hızı;

$$-8dx dy dz \frac{\partial F_x}{\partial x} \quad (3.5)$$

olur. Aynı sonuç y ve z eksenleri boyunca da elde edilir;

$$-8dx dy dz \frac{\partial F_y}{\partial y} \quad \text{ve} \quad (3.6)$$

$$-8dx dy dz \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (3.7)$$

Ayrıca birim hacim içerisinde maddenin içeri difüze olması sonucu, içerideki konsantrasyonda artışa neden olan difüzyon hızı,

$$8dx dy dz \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.8)$$

şeklinde yazılabilir. Böylece kütle korunumu denkliğinden;

$$8dxdydz \left(\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) = 0$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) = 0 \quad (3.9)$$

elde edilir.

Eğer difüzyon katsayısı sabitse, eşitlik (3.2) ve (3.3) birlikte yazılarak;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \left(-\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (3.10)$$

elde edilir. Sadece x yönüne indirgenirse;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (3.11)$$

elde edilir.

Anizotropik ortamda;

Anizotropik ortam, farklı yönlerde farklı difüzyon koşullarına sahiptir. Kristaller, tekstil fiberleri ve polimer filmler anizotropik difüzyon için örnek olarak verilebilir. Bu durumda (3.2) eşitliğinde,

$$-F_x = D_{11} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) + D_{12} \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right) + D_{13} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (3.12)$$

$$-F_y = D_{21} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) + D_{22} \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right) + D_{23} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (3.13)$$

$$-F_z = D_{31} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) + D_{32} \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right) + D_{33} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (3.14)$$

değerleri yerine koyulursa;

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} = & D_{11} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_{33} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + (D_{23} + D_{32}) \left(\frac{\partial^2 C}{\partial y \partial z} \right) + (D_{13} + D_{31}) \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x \partial z} \right) \\ & + (D_{12} + D_{21}) \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x \partial y} \right) \end{aligned} \quad (3.15)$$

elde edilir [Crank, 1975].

3.2. Non-Fickian (Anormal) Difüzyon

Çoğu polimerlerin difüzyon davranışı konsantrasyona bağlı Fick Kanunu ile tanımlanamaz. Bu tür polimerler camsı polimerlerdir ve difüzyon işlemi sırasında anormal veya non-Fickian bir davranış sergilerler. Plastik polimerlerde ise difüzyon genellikle Fickian'dır. Aradaki fark, plastik polimerlerin durumlarının çok hızlı değişmesinden kaynaklanır. Çok az bir sıcaklık değişimi, plastik polimerlerde yeni bir denge hacmine neden olurken, camsı polimerlerde bu kadar hızlı değişim gerçekleşmez ve zamana bağlı olma eğilimindedirler. Böyle bir plastik çekildiği zaman, gerilim nedeniyle yavaş bir bozulma meydana gelecektir. Fickian davranışından sapmaların, penetrant moleküllerinin sorbsiyon ya da desorbsiyonu sonucunda polimer yapısının değişmesiyle oluştuğu düşünülmektedir.

Anormal etkiler, direkt olarak polimer yapısının değişmesi ya da difüzyon olayı gerçekleşirken, ortamın bir kısmının diğer kısım üzerine bir iç gerilim uygulaması ile doğrudan bağdaştırılabilir.

Polimerler genellikle yapısal değişimlerle bağlantılı olarak, geniş bir gevşeme süresi spektrumuna sahiptir. Bununla birlikte, sıcaklık ya da penetrant konsantrasyonu arttıkça ve polimer segmentlerinin hareketleri geliştikçe gevşeme süresi azalır. Camsı halden plastiksi hale geçiş durumu camsı geçiş sıcaklığında oluşur. Plastiksi polimerlerde, camsı geçiş sıcaklıklarının çok üzerindeki sıcaklıklarda polimer zincirleri penetrantın varlığına çok hızlı uyum sağlarlar ve difüzyon anormalliklerine neden olmazlar.

Alfrey, Gurnee ve Lloyd (1966) bağlı difüzyon hızları ve polimer gevşemesine göre kullanışlı bir sınıflandırma yapmışlardır [Crank, 1975]:

i) Durum I difüzyonu ya da Fickian difüzyon:

Difüzyon hızının, gevşeme hızından çok daha düşük olduğu difüzyon.

ii) Durum II difüzyonu:

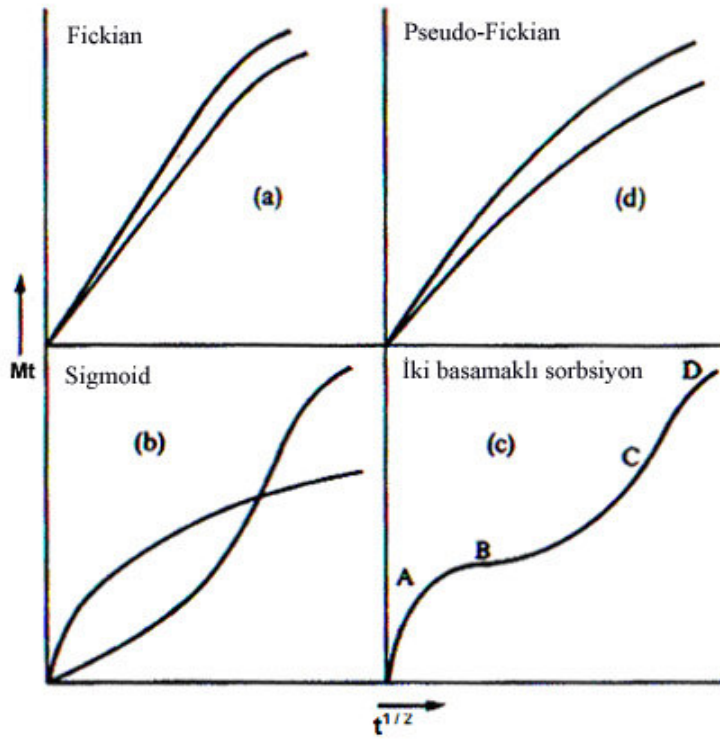
Difüzyon hızı gevşeme hızına göre yüksektir.

iii) Non-Fickian ya da anormal difüzyon:

Difüzyon hızı ve polimerin gevşeme hızı birbirine çok yakındır.

I. ve II. Durumların davranışları tek bir parametre ile tanımlanabilir ve basittirler. Durum I sistemleri, difüzyon katsayısı ile kontrol edilirler. Durum II'de parametre, en içerdeki difüze olan maddenin penetrasyon sınırı olan ve kabarık jel ve camsı çekirdek arasındaki sınırı belirten bir yüzeyin sabit hızıdır. Kt^m ifadesi ile t zamanında sorbsiyon miktarı belirlenir. Burada K ve m sabit sayılardır. Durum II sistemleri $m=1$ ve Durum I sistemleri $m= 1/2$ ile karakterize edilir. Non-Fickian sistemler bu iki durum arasında yer alır. Bu nedenle m değeri $1/2$ ve 1 arasında bir değer alır ya da birinden diğerine sigmoidal olarak değişir. Ayrıca non-Fickian davranışta, difüzyon ya da gevşeme etkilerinin tanımlanması için en az iki parametreye ihtiyaç duyulur.

Karakteristik özellikleri:



Şekil 3.3., Non-Fickian ya da anormal sorbsiyon ve desorbsiyon eğrilerinin Fickian tipi eğrilerle karşılaştırılması [Rogers, 1965].

- i) Fickian: Durum I difüzyonunda, difüzyon işlemi konsantrasyona bağlı difüzyon katsayısı ile kontrol edilir. Pseudo-Fickian, başlangıçta kısa bir süre için Durum I difüzyonu ile aynı şekil ve düzendeki sorbsiyon-desorbsiyon eğrilerine sahip olduklarını betimlemek amacıyla kullanılmıştır.
- ii) Sigmoid: Şekil 3.3.b'nin genel eğri şekli bir çok sistemde deneysel olarak gözlemlenmiştir. Sorbsiyon eğrileri denge sorbsiyonunun %50'lik kısımlarında tek bir noktada bükülme gösteren sigmoid bir şekle sahiptir. Başlangıç desorbsiyon hızı, sorbsiyon başlangıç hızını geçer ancak bir süre sonra desorbsiyon hızı azalır ve bu iki eğri kesişir.
- iii) İki basamaklı sorbsiyon: Bagley ve Long (1955), asetonun selüloz asetatı zamanla sorbsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Polimeri, ilk olarak aseton

buharı basıncı altında dengeye getirmiş ve daha sonra sorbsiyon-(zaman)^{1/2} ilişkisini gözlemlemişlerdir. Başlangıçtaki hızlı yükselmeyi (zaman^{1/2} nin lineer bir fonksiyonu) şekil 3.3.c' deki gibi bir Kuazi-denge oluşumu izlemiş ve ardından yavaş bir biçimde son dengeye ulaşmıştır. Bagley ve Long (1955), bir Kuazi-dengeye, başlangıçta polimer yüzeyinde daha sonra da polimer plakasında meydana gelen difüzyonda hızlı bir şekilde ulaşıldığını belirttikleri açıklamalarını daha da geliştirmişlerdir. Sorbsiyonun ikinci basamağı, difüzyon işlemiyle karşılaştırıldığında daha yavaş olup, bunu yüzey konsantrasyonundaki artışa bağlamışlardır. Konsantrasyon, plaka boyunca hemen hemen aynıdır ve kalınlıktan bağımsız olarak belirli bir hıza kadar artar. Şekil 3.3.b'deki gibi bir sigmoid eğri, yüzey konsantrasyonunun değiştiği ve difüzyon akışının polimerin gevşeme hızıyla karşılaştırılabilir hızlarda olduğu özel bir durumdur.

Long ve Richmann, bir plakadaki aseton dağılımını incelemiş ve yüzey konsantrasyonunu:

$$C_s = C_i + (C_e - C_i)(1 - e^{-\beta t}) \quad (3.16)$$

ile açıklamışlardır [Crank, 1975].

C_s	: Yüzey konsantrasyonu
C_i	: Ani olarak ölçülen konsantrasyon
C_e	: Son denge konsantrasyonu
t	: Zaman
β	: Bir sabit

- iv) İlerleyen sınırlar (Durum II): Sıvı bir penetrant polimer bir tabakaya ya da tele difüze olduğunda, bir mikroskop altında genellikle keskin sınırlar görülebilir. Hartley (1946) üç tür sınıra dikkat çekmiştir. İç sınır; sıvının penetrasyonunun sınırını gösterir, dış sınır; jelin kabarma sınırını gösterir ve üçüncü olarak da orta sınır; genellikle polimer tabaka sıvı değil de

buhar ile temas ediyorsa gözlemlenir ancak çoğu durumlarda orta sınır, eğer polimer camsı durumdaysa kaybolur.

Çoğunlukla sınır pozisyonları $t^{1/2}$ ile doğru orantılıdır [Crank, 1975]. Sınır hareketlerinin hızlarının sabit olduğu durumlar Hartley (1946) ve Kwei ve Zupko (1969) tarafından gözlemlenmiştir.

Wang, Kwei ve Frisch (1969), penetrasyonun derinliği için alternatif bir tanıma dikkat çekmişlerdir. Bu tanım; $a.t + b.t^{1/2}$ şeklindedir. a ve b sabit sayılardır ve t zamanı ifade etmektedir.

4. SABİT VE DEĞİŞKEN DİFÜZYON KATSAYILARI İÇEREN KARŞIT AKIMLI SİSTEMLERDE DİFÜZYON İŞLEMİNİN MODELLENMESİ

4.1. Sabit Difüzyon Katsayısı İçeren Karşıt Akımlı Sistemlerde Difüzyon İşleminin Modellenmesi

Sadıkoğlu ve ark. (2006)'nın çalışmasında, ince düz bir yenilebilir protein filmdeki potasyum sorbatın difüzyonu incelenmiştir. Çalışmalarında, potasyum sorbat dağılımının, filmin sınırlarında (yani $x=0$ ve $x=L$ 'de) temasta olduğu çözücüden bağımsız olduğu ve film boyunca homojen olduğu kabul edilmiştir.

Çözücü absorpsiyonu ve çözünen difüzyonunun eşzamanlı olarak başladığı ve ince filmin kalınlığının yüzey alanıyla karşılaştırıldığında çok küçük olduğu için burada meydana gelen difüzyon işleminde ihmal edilebilir olduğu kabul edilmiştir. II. Fick Kanunu'ndan yola çıkılarak kurulan matematiksel model analitik olarak çözülmüştür.

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, & 0 < x < L, & \quad t > 0 \\ C &= 0, & x = 0, & \quad t > 0 \\ C &= 0, & x = L, & \quad t > 0 \\ C &= C_0, & t = 0, & \quad 0 < x < L \end{aligned} \quad (4.1)$$

C : Filmdeki çözünen madde konsantrasyonu

$D(t)$: Zamana bağlı çözünen madde difüzyon katsayısı

x : Difüzyon yönü koordinatı

t : Zaman

Çözücü absorpsiyonu, zamanla arttığı için filmde zamana bağlı çözünen difüzyon katsayısı aşağıdaki gibi ifade edilmiştir:

$$D(t) = Dp(M^* / M_\infty^*) \quad (4.2)$$

Dp : Dengedeki çözücü absorpsiyonunda, çözünen maddenin difüzyon katsayısı

M^* / M_∞^* : Çözücü absorpsiyon oranı

İnce düz polimer filmin çözücü absorpsiyonunun matematiksel modeli aşağıda verildiği gibidir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D^* \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2}, & 0 < x < L, & \quad t > 0 \\ C^* &= C_0^*, & x = 0, & \quad t > 0 \\ C^* &= C_0^*, & x = L, & \quad t > 0 \\ C^* &= 0, & t = 0, & \quad 0 < x < L \end{aligned} \quad (4.3)$$

C^* : Çözücü konsantrasyonu

C_0^* : Son çözücü konsantrasyonu

D^* : Çözücü difüzyon katsayısı

(4.3) eşitliğini analitik olarak çözmek amacıyla değişkenlerin ayrıştırılması metodu kullanılmıştır. Sonuç olarak film kalınlığı boyunca çözücü konsantrasyonu dağılımı aşağıdaki gibi ifade edilmiştir;

$$C^*(x, t) = C_0^* - \frac{4C_0^*}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)} \exp\left[-\left(\frac{2m+1}{L}\right)^2 \pi^2 D^* t\right] \sin\left(\frac{2m+1}{L} \pi x\right) \quad (4.4)$$

Bu eşitliği kullanarak, çözünen maddenin difüzyon katsayısı elde edilmiştir.

$$D(t) = D_p \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp \left[- \left(\frac{2m+1}{L} \right)^2 \pi^2 D^* t \right] \right\} \quad (4.5)$$

Zamana bağılı çözünen madde difüzyon katsayısı kullanılarak, ince film tabakasında potasyum sorbat difüzyonu için eşitlik (4.1)'de tanımlanmış matematiksel modelin çözümü aşağıdaki gibi ifade edilmiştir:

$$C(x,t) = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \exp \left[-\lambda_n D_s t + \frac{8\lambda_n D_s}{\pi^2 D^*} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{1 - \exp(-\lambda_m D^* t)}{(2m+1)^2 \lambda_m} \right) \right] \sin \sqrt{\lambda_n} x \quad (4.6)$$

burada,

$$\lambda_n = \left(\frac{(2n+1)^2 \pi}{L} \right)^2$$

$$\lambda_m = \left(\frac{(2m+1)^2 \pi}{L} \right)^2$$

olup λ_n eşitlik (4.1) ve λ_m eşitlik (4.3)'te tanımlanmış problemlere ait öz değerlerdir. Eşitlik (4.6) zaman ve konuma göre integre edilerek, ince filmde herhangi bir zamanda salınan çözünen madde oranı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left\{ -\lambda_n D_s t + \frac{8\lambda_n D_s}{\pi^2 D^*} \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{1 - \exp(-\lambda_m D^* t)}{(2m+1)^2 \lambda_m} \right] \right\} \quad (4.7)$$

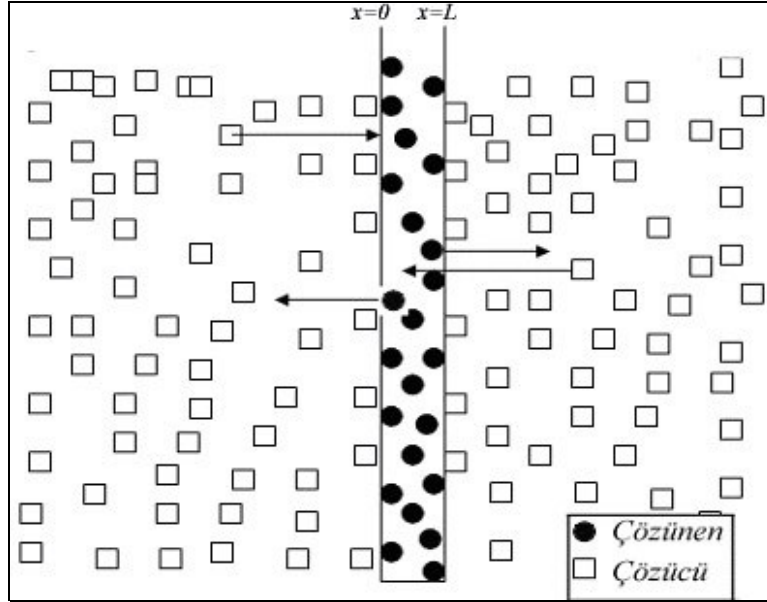
4.2. Pozisyona Bağlı Difüzyon Katsayısı İçeren Karşıt Akımlı Sistemlerde Difüzyon İşleminin Modellenmesi

Bu tezde, pozisyona bağlı difüzyon katsayısı içeren karşıt akımlı sistemlerde, difüzyon işleminin modellenmesi incelenmiştir. Bunun için lamine olarak hazırlanan ince filme, difüzyonu incelenecek olan maddenin emdirildiği ve çözücü maddenin ince filme nüfuz etmesi sonucu emdirilmiş maddenin çözülerek difüzyona uğradığı bir karşıt akımlı difüzyon sistemi düşünülmüştür. Bu sistemde katı fazdaki ince filmin gözenekleri düzensiz olduğundan, difüzyon katsayısı pozisyona bağlıdır. Pozisyona bağlı difüzyon katsayısı içeren difüzyon probleminin çözümü için yarı-analitik bir yöntem önerilmiştir.

İlk olarak, bir maddenin ince bir filmde meydana gelen karşıt akımlı difüzyonunda,

- difüzyon işlemi başlamadan önce, çözünen maddenin konsantrasyon dağılımının film içerisinde homojen ve sabit olduğu,
- çözünen maddenin difüzyonunun, film içerisine giren çözücüye bağlı olduğu,
- filmin sınırlarında ($x=0$ ve $x=L$ 'de) çözücüyle temas ettiği ve çözücü miktarının fazla olduğu,
- çözücü absorpsiyonu ile çözünen maddenin difüzyonunun eşzamanlı olarak başladığı

kabul edilir.



Şekil 4.1., İnce bir filmde gerçekleşen karşıt akımlı difüzyonun şematik gösterimi.

İnce bir filmde gerçekleşen difüzyonun matematiksel modeli Fick'in ikinci kanunundan türetilir. Film kalınlığının, filmin yüzey alanına göre çok küçük olmasından dolayı, difüzyon olayının tek boyutta gerçekleştiği varsayılır;

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, & 0 < x < L, & & t > 0 \\ C &= 0, & x &= 0, & t > 0 \\ C &= 0, & x &= L, & t > 0 \\ C &= C_0, & t &= 0, & 0 < x < L \end{aligned} \quad (4.8)$$

C : Filmdeki çözünen madde konsantrasyonu

$D(t)$: Çözünen maddenin zamana bağlı olarak değişen difüzyon katsayısı

x : Difüzyonun gerçekleştiği yöndeki koordinat

t : Zaman

Good (1978), Korsmeyer ve Peppas (1981) ve Sadıkoğlu ve ark. (2006), film kalınlığında çözücünün etkisiyle meydana gelen değişim ihmal edildiğinde, çözünen maddenin difüzyon katsayısının, çözücü absorpsiyonunun miktarı ile doğru orantılı olduğunu bildirmişlerdir. İnce filmde, çözünen maddenin difüzyon katsayısı, çözücü

absorbsiyonu ile değişir ve her zaman filmin yüzeyinde merkezinde olduğundan daha yüksektir.

Çözücü absorpsiyonu zamanla arttıkça, filmdeki çözünen maddenin difüzyon katsayısı aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$D(t) = D_p (M^* / M_\infty^*) \quad (4.9)$$

D_p : Dengedeki çözücü absorpsiyonunda çözünen maddenin difüzyon katsayısı
 M^* / M_∞^* : Çözücü absorpsiyon oranı

Çözücü absorpsiyon oranı, Fick'in ikinci kanunundan türetilen çözücü absorpsiyon eşitliğinin çözümünden hesaplanabilir. Bu çalışmada, difüzyon katsayısının pozisyona bağlı olduğü düzensiz bir yapıya sahip bir malzeme üzerinde durulmuştur. Difüzyon katsayısının pozisyona bağlı olduğü ince bir film tarafından, çözücü maddenin absorpsiyonunun matematiksel modeli aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C^*}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \frac{\partial C^*}{\partial x} \right), & 0 < x < L, & \quad t > 0 \\ C^* &= C_0^*, & x = 0, & \quad t > 0 \\ C^* &= C_0^*, & x = L, & \quad t > 0 \\ C^* &= 0, & t = 0, & \quad 0 < x < L \end{aligned} \quad (4.10)$$

C^* : Çözücü konsantrasyonu

C_0^* : Son çözücü konsantrasyonu

$D(x)$: Pozisyona bağlı çözücü difüzyon katsayısı

Genellikle pozisyona bağlı difüzyon katsayısı aşağıdaki gibi ifade edilir [Crank, 1975];

$$D(x) = D_0(1 + f(x)) \quad (4.11)$$

(4.10) eşitliği değişken katsayılı, non-homojen (sınır koşulları non-homojendir), lineer, parabolik, kısmi diferansiyel denklemdir. Difüzyon katsayısı pozisyona bağlı olduğu için, (4.10) denkleminin analitik çözümü yoktur. Bu çalışmada eşitlik (4.10)'un çözümü için yarı-analitik bir metot önerilmiştir.

Eşitlik (4.10)'da verilmiş, zamana ve pozisyona bağlı çözücü konsantrasyonu aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$C^*(x,t) = V(x,t) + K(x,t) \quad (4.12)$$

$V(x,t)$ ve $K(x,t)$ eşitlik (4.10)'un çözümünün sırasıyla homojen ve non-homojen kısımlarını temsil etmektedirler. Eğer $K(x,t)$ son çözücü konsantrasyonuna (C_0^*) eşit seçilirse, eşitlik (4.12);

$$C^*(x,t) = C_0^* + V(x,t) \quad (4.13a)$$

olarak yazılır. Eşitlik (4.13a), eşitlik (4.10)'un kendisi olup farklı bir şekilde ifade edilmiş halidir. Bu nedenle aynı sınır koşullarını sağlamalıdır.

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{\partial V}{\partial t}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \frac{\partial C^*}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \frac{\partial V}{\partial x} \right)$$

$$C^*(0,t) = C_0^* = V(0,t) + C_0^* \Rightarrow V(0,t) = 0$$

$$C^*(L,t) = C_0^* = V(L,t) + C_0^* \Rightarrow V(L,t) = 0 \quad (4.13b)$$

$$C^*(x,0) = 0 = V(x,0) + C_0^* \Rightarrow V(x,0) = -C_0^*$$

olarak yazılır. Eşitlik (4.12)'nin homojen kısmı;

$$\begin{aligned}
\frac{\partial V}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x) \frac{\partial V}{\partial x} \right), & 0 < x < L, & \quad t > 0 \\
V &= 0, & x = 0, & \quad t > 0 \\
V &= 0, & x = L, & \quad t > 0 \\
V &= -C_0^*, & t = 0, & \quad 0 < x < L
\end{aligned} \tag{4.14}$$

şeklinde ifade edilebilir. Eşitlik (4.14); pozisyona bağlı difüzyon katsayılı, değişkenlerine ayrıştırılabilir, homojen, lineer bir kısmi diferansiyel denklemdir. Değişkenlerine aşağıdaki gibi ayrılır;

$$V(x, t) = T(t)\psi(x) \tag{4.15}$$

$T(t)$ ve $\psi(x)$, $V(x, t)$ 'nin sırasıyla zamana ve pozisyona bağlı kısımlarıdır. Değişkenlerine ayırma metodu kullanıldıktan sonra, zaman ve pozisyona bağlı bu kısımlar sırasıyla birinci merteye ve ikinci merteye adi diferansiyel denklemler olarak ifade edilirler;

$$\begin{aligned}
T'(t) + \mu T(t) &= 0, & 0 < x < L \\
T(t) &= -C_0^*, & t = 0
\end{aligned} \tag{4.16}$$

$$\begin{aligned}
-D(x)\psi''(x) - D'(x)\psi'(x) &= \mu\psi(x), & 0 < x < L, & \quad t > 0 \\
\psi(x) &= 0, & x = 0, & \quad t > 0 \\
\psi(x) &= 0, & x = L, & \quad t > 0
\end{aligned} \tag{4.17}$$

Eşitlik (4.17), aşağıda gösterildiği gibi bir öz değer problemidir. Eşitlik (4.15)'in çözümü için, eşitlik (4.16) ve (4.17)'deki μ öz değerleri ve bunlara karşılık gelen öz vektörler Rayleigh-Ritz metodu kullanılarak hesaplanır (Ayrıntılı çözüm için bk. EK 1).

$$A\psi(x) = \mu\psi(x) \tag{4.18}$$

$A = -D(x)\frac{\partial^2}{\partial x^2} - D'(x)\frac{\partial}{\partial x}$ gerçək spektrumlu, diferansiyel bir operatördür.

Eşitlik (4.18)'de μ öz değerleri, $\psi(x)$ ise öz fonksiyonları ifade eder. Eşitlik (4.17)'yi çözmek için $\psi(x)$ aşağıdaki baz problemin öz fonksiyonlarının lineer bir kombinasyonu olarak ifade edilmelidir.

$$\begin{aligned}\phi''(x) + \lambda\phi(x) &= 0, & 0 < x < L, & \quad t > 0 \\ \phi(x) &= 0, & x = 0, & \quad t > 0 \\ \phi(x) &= 0, & x = L, & \quad t > 0\end{aligned}\tag{4.19}$$

$\psi(x)$ ve $\phi(x)$ aynı fonksiyonel uzaydadırlar ve her ikisi de aynı sınır koşullarını sağlar. Eşitlik (4.19)'un öz değer ve normalize öz vektörleri aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned}\lambda_n &= \left(\frac{(2n+1)\pi}{L}\right)^2 \\ \phi_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{2/L}} \sin\left(\frac{(2n+1)\pi}{L}x\right)\end{aligned}\tag{4.20}$$

Eşitlik (4.17)'yi sağlayan öz değerler eşitlik (4.20)'de verilmiş normalize baz öz fonksiyonun kullanılmasıyla aşağıdaki lineer denklem sisteminin çözümünden elde edilebilir.

$$\sum_{k=0}^{n-1} a_k \{ \langle A\phi_k, \phi_m \rangle - \mu \langle \phi_k, \phi_m \rangle \} = 0, \quad m=1, 2, 3, \dots, n\tag{4.21}$$

Eşitlik (4.21)'in çözümünden elde edilen μ_n değerleri, ilgili öz fonksiyonların ($\psi_n(x)$) değerlendirilmesi için eşitlik (4.18)'de kullanılır. $\psi_n(x)$ baz sisteminin öz vektörlerinin ($\phi_n(x)$) lineer bir kombinasyonu olarak belirtildiğinden eşitlik (4.15) seri formunda aşağıdaki gibi yazılır:

$$V(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty} T_n(t)\phi_n(x) \quad (4.22)$$

Eşitlik (4.22)'de verilen $V(x,t)$ çözücü absorpsiyon eşitliğinin homojen kısmı olup, eşitlik (4.10)'u sağlamalıdır.

$$V_t(x,t) = T'_n(t)\phi_n(x)$$

$$V_{xx}(x,t) = T_n(t)\phi_n''(x)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} T'_n(t)\phi_n(x) = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x) \sum_{n=0}^{\infty} T_n(t)\phi_n'(x) \right]$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} T'_n(t)\phi_n(x) = \left[D(x) \sum_{n=0}^{\infty} T_n(t)\phi_n''(x) + D'(x) \sum_{n=0}^{\infty} \phi_n(x)T_n(t) \right] \quad (4.23)$$

$-D(x)\phi_n''(x) - D'(x)\phi_n'(x) = \mu_n\phi_n(x)$ olduğunda, eşitlik (4.23) aşağıdaki gibi yazılır:

$$\sum_{n=0}^{\infty} [T'_n(t) + \mu_n T_n(t)] \phi_n(x) = 0 \quad (4.24)$$

Eşitlik (4.24)'te $\phi_n(x)$ baz sistemin öz fonksiyonlarıdır ve sıfır olamaz. O halde çözücü absorpsiyonu eşitliğinin zamana bağlılığını gösteren aşağıdaki eşitlik sıfıra eşit olmalıdır;

$$T'_n(t) + \mu_n T_n(t) = 0 \quad (4.25)$$

Eşitlik (4.25), birinci mertebeden bir adi diferansiyel denklemdir ve Rayleigh-Ritz metodu kullanılarak μ_n değerleri hesaplandıktan sonra, eşitlik (4.25)'in analitik çözümü aşağıdaki gibidir:

$$T_n(t) = R_n \exp(-\mu_n t) \quad (4.26)$$

Çözücü difüzyonu eşitliğinin homojen kısmı, eşitlik (4.22)'de $\phi_n(x)$ ve $T_n(t)$ 'nin yerleştirilmesi ile elde edilir.

$$V(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} R_n \exp(-\mu_n t) \phi_n(x), \quad R_n = \frac{1}{L} \int_0^L -C_0 \phi_n(x) dx \quad (4.27)$$

Eşitlik (4.10)'da verilen çözücü difüzyonu eşitliğinin genel çözümü eşitlik (4.13a) ve eşitlik (4.27)'nin birleştirilmesiyle elde edilir.

$$C^*(x, t) = C_0^* + \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{L} \int_0^L -C_0 \phi_n(x) dx \right) \exp(-\lambda_n t) \phi_n(x) \quad (4.28)$$

Eşitlik (4.28) bir maddenin, ince bir filminin kalınlığı boyunca herhangi bir zamanda çözücü konsantrasyonu dağılımını verir. Absorblanan çözücü miktarı (M^*) ve denge çözücü içeriği (M_{∞}^*) sırasıyla eşitlik (4.29) ve eşitlik (4.30)'dan hesaplanabilir.

$$M^* = A_f \int_0^L C^*(x, t) dx \quad (4.29)$$

$$M_{\infty}^* = A_f \int_0^L C^*(x, \infty) dx = A_f C_0^* L \quad (4.30)$$

A_f : İnce filmin yüzey alanı

Eşitlik (4.29)'un, eşitlik (4.30)'a bölünmesiyle, absorblama işlemi sırasında herhangi bir t zamanında absorblanan çözücünün dengedeki çözücü içeriğine oranı elde edilir.

$$\frac{M^*}{M_{\infty}^*} = \frac{\int_0^L C^*(x, t) dx}{C_0^* L} \quad (4.31)$$

Eşitlik (4.31), eşitlik (4.9)'da yerine koyulursa (M^*/M_{∞}^*)'ın bir fonksiyonu olan difüzyon katsayısı elde edilebilir.

$$D(t) = D_p \frac{\int_0^L C^*(x,t) dx}{C_0^* L} \quad (4.32)$$

Eşitlik (4.8)'de çözünen maddenin ince bir filmde difüzyonu için tanımlanmış matematiksel modelin çözümü tam olarak aşağıdaki gibidir:

$$C(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\int_0^L -C_0 \phi_n(x) dx \right) \exp(-\lambda_n \int_0^t D(t) dt) \phi_n(x) \quad (4.33)$$

λ_n ve ϕ_n eşitlik (4.20)'de tanımlanmış öz değerler ve öz fonksiyonlardır. Eşitlik (4.33)'ün uzay ve zamana göre integre edilmesiyle ince filmde salınan çözünen madde oranı aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{\int_0^L C(x,t) dx}{C_0 L} \quad (4.34)$$

5. POZİSYONA BAĞLI DİFÜZYON KATSAYISI İÇEREN KARŞIT AKIMLI SİSTEMLER İÇİN TÜRETİLEN DİFÜZYON MODELİNİN UYGULAMASI

5.1. Yenilebilir Filmlerden Potasyum Sorbat Salınımı

Yenilebilir filmler ve kaplamalar nem geçirgenliğini önlemek, başta oksijen olmak üzere, gaz geçirgenliğini sınırlamak, yağ migrasyonunu geciktirmek, uçucu bileşikleri tutmak ve gıdaların kullanımını geliştirmek amacıyla kullanılır. Bu filmlere antimikrobiyal ajanlar eklendiğinde, gıda bozulmalarında yüksek derecede etken olan gıda yüzeyindeki mikroorganizmaların gelişimi yavaşlatılabilir. Antimikrobiyal ajan katkılı yenilebilir filmler ve kaplamalar, gıda yüzeyi boyunca dağılarak mikroorganizmaların gelişimini engeller ve gıdanın içerisine nüfuz etmelerini sınırlar. Potasyum sorbat, mikroorganizma gelişimini sınırlamak amacıyla kullanılan bir ajandır [Sadikoglu et al., 2006].

Yenilebilir protein filme katkılılandırdıktan sonra bu ajanın filminden salınımı karşıt akımlı bir difüzyon sistemiyle meydana gelir. Çözücüsü olan suyun, filme absorblanmasıyla birlikte çözünerek dış ortama yayılmaya başlar. Bu yayınmanın mekanizmasının anlaşılması besinlerin raf ömürlerinin uzatılması açısından önemlidir.

Yenilebilir protein filmlerin fonksiyonel özellikleri çok iyi ve besin değeri yüksektir. Gıda sanayisinde, sıvı halde büyük miktarlarda üretilmekte ve bunların çoğu değerlendirilmemektedir. Bu durum, çevre ve atık problemlerine neden olmaktadır. Bu proteinlerin gıdaların raf ömürlerinin uzatılması amacıyla film haline getirilmesi, hem çevre probleminde bir çözüm olmakta hem de proteinler için yeni kullanım alanları oluşturmaktadır [Sadikoglu et. al., 2006].

Bu çalışmada, ince filmler tarafından çözücü maddenin absorblanması sonucu, çözünen maddenin salınımı mekanizması incelenmiştir. Pozisyona bağlı difüzyon katsayısı içeren karşıt akımlı bu sistemde difüzyon işleminin matematiksel modelinin çözümünde yarı-analitik bir çözüm yöntemi önerilmiştir. Model, Sadıkoğlu ve ark. (2006)'nın çalışmasında irdelenen problem göz önünde bulundurularak, hesaplatılmış ve elde edilen sonuçlar, difüzyon katsayısını sabit kabul ederek analitik metotla çözüm yapan Sadıkoğlu ve ark. (2006)'nın sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

Katı bir matriste, eş zamanlı olarak meydana gelen potasyum sorbatın difüzyonu ve suyun absorpsiyonunu belirlemek için zamana bağlı difüzyon katsayısının fonksiyonel biçimi hesaplanır. 10×10 'luk bir lineer diferansiyel denklem sistemi çözümlenerek, eşitlik (4.17)'nin öz değerlerini hesaplamak amacıyla eşitlik (4.20)'de verilmiş baz fonksiyonun, ilk on öz fonksiyonu eşitlik (4.21)'de kullanılır. Eşitlik (4.17)'nin öz değer ve öz fonksiyonları hesaplanarak (su konsantrasyon dağılımının fonksiyonel şekli) eşitlik (4.28)'deki gibi elde edilir. Eşitlik (4.28), katı matris içerisinde herhangi bir zamandaki su konsantrasyonu dağılımını verir. Absorblanan su miktarı (M^*), istenen herhangi bir zamanda eşitlik (4.28)'in film kalınlığı boyunca integre edilmesiyle hesaplanır. Dengedeki su içeriği ise zamanın sonsuz olması durumunda, yine eşitlik (4.28)'in film kalınlığı boyunca integre edilmesiyle hesaplanır.

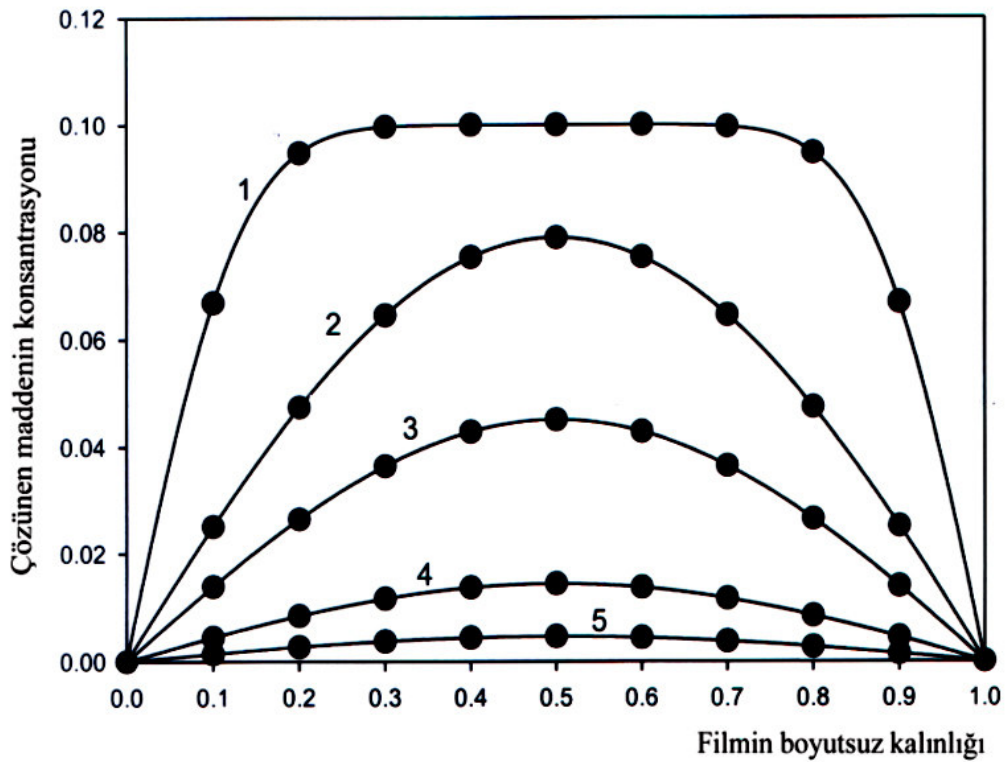
Absorblanan su miktarının, dengedeki su miktarına oranını gösteren eşitlik (4.34), potasyum sorbatın zamana bağlı difüzyon katsayısını hesaplamak için eşitlik (4.9)'da yerine koyulur. İnce filmde, potasyum sorbat konsantrasyon dağılımı baz problemin öz fonksiyonları, öz değerleri ve potasyum sorbatın zamana bağlı difüzyon katsayısı kullanılarak hesaplanır. Son olarak katı matristen salınan potasyum sorbat miktarı, eşitlik (4.33)'ün (potasyum sorbat konsantrasyonu) ince film kalınlığı boyunca integre edilmesiyle eşitlik (4.34)'te hesaplanır.

Eşitlik (4.11)'deki $f(x)$ fonksiyonu sıfır olarak kabul edildiğinde difüzyon katsayısı sabit olur. Bu çalışmada geliştirilen modeller Sadıkoğlu ve ark. (2006)'nın çalışmasında verilen modeller ile uyumludur. Matematiksel modelleri çözmek amacıyla aşağıdaki parametreler kullanılmıştır:

Çözücü (su) difüzyon katsayısı	: $7.604 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
Dengede çözünen madde (potasyum sorbat) difüzyon katsayısı	: $9.337 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
Çözünen maddenin başlangıç konsantrasyonu	: %10

6. SONUÇLAR

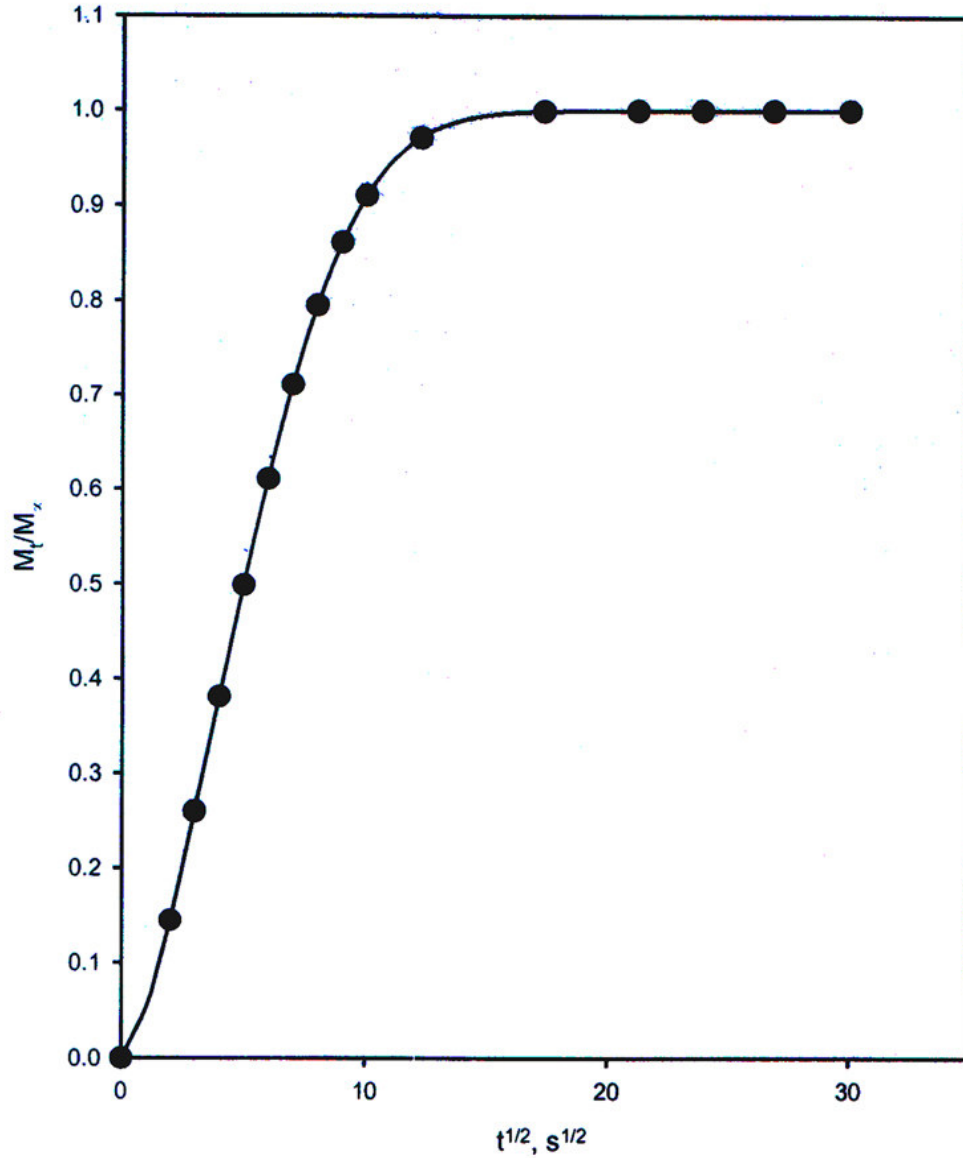
Şekil 6.1.'de, farklı zamanlarda katı matriste çözünen madde konsantrasyon dağılımı gösterilmiştir. Çizgiler, bu çalışmada sunulan matematiksel modellerin çözümünden elde edilen sonuçları, noktalar ise Sadıkoğlu ve ark. (2006)'nın çalışmasından elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekil 6.1.'de açıkça görülmektedir ki, elde edilen çözüm Sadıkoğlu ve ark. (2006)'nın çalışmasındaki sonuçlarla uyumludur.



Şekil 6.1., Bu çalışmadaki çözüm ve Sadıkoğlu ve ark. (2006)'nın çözümünün karşılaştırılması. Farklı zamanlarda, boyutsuz film kalınlığıyla değişen çözünen madde konsantrasyonu (— mevcut çözüm, • Sadıkoğlu ve ark. (2006): (1) t=5 sn; (2) t=25 sn; (3) t=50 sn; (4) t=100 sn; (5) t=150 sn.).

Şekil 6.2.'de, katı matristen salınan çözünen madde oranı için bu çalışmadan elde edilen sonuçların zamanın kareköküne karşı grafiği gösterilmiştir. Çizgi ile gösterilen veriler mevcut çözümün, noktalar ile gösterilen sonuçlar ise Sadıkoğlu ve ark. (2006)'nın çalışmasından elde edilen çözümün verilerine aittir. Yine açıkça

görülmektedir ki, bu çalışmada kullanılan yarı-analitik metot ile Sadıkoğlu ve ark. (2006)'nın çalışmasında verilen analitik çözüm sonuçları örtüşmektedir.



Şekil 6.2., Sadıkoğlu ve ark. (2006)'nın çözümü ile mevcut çalışmanın çözümünün karşılaştırılması. Çözünen maddenin başlangıçta %10'luk konsantrasyonu için oransal çözünen madde salınımına karşı (M_t/M_∞) zamanın karekökü (\sqrt{t}); — mevcut çözüm, • Sadıkoğlu ve ark. (2006).

Çözüm metodunun güvenilirliği test edildikten sonra matematiksel modeller farklı film kalınlıkları ve eşitlik (4.11)'in farklı fonksiyonel şekilleri ile çözüldü. Böylece çözücü difüzyon katsayısının pozisyona bağlı olma durumu gösterilmiş oldu. Düzenli bir yapısı olmayan katı bir matriste, zamana bağlı difüzyon katsayılı çözünen madde ve pozisyona bağlı difüzyon katsayılı bir difüzyon mekanizmasına sahip olan çözücünün rol oynadığı karşıt akımlı difüzyon mekanizmasını incelemek için çeşitli fonksiyonel formlarda pozisyona bağlı difüzyon katsayıları tahmin edilmiştir. Oransal çözünen madde salınımı (M_t/M_∞) verileri, ince film boyunca çözünen maddenin difüzyon mekanizmasını belirlemek amacıyla kullanılmıştır.

Genelde, bir polimer boyunca difüzyon olayı söz konusu olduğunda üç tip difüzyon modeli göz önünde bulundurulur. Durum I ya da Fickian difüzyon; difüzyon hızı polimerin gevşeme hızından daha düşük olduğunda, Durum II difüzyonu; difüzyon kontrolünde gevşeme hızının difüzyon hızından daha düşük olduğunda ve non-Fickian ya da anormal difüzyon ise; polimerin gevşeme hızı ile difüzyon hızı birbirine yakın olduğu durumda meydana gelir [Crank, 1975; Sadikoglu et al., 2006].

Difüzyon mekanizması, çözünen maddenin salınım oranının (M_t/M_∞), t anında Kt^m (K : Makromoleküler ağ sistemi karakteristik sabitidir, m : Salınım mekanizması için karakteristik bir sabittir) fonksiyonuna karşı çizilen grafikte tespit edilebilir. Durum I'de $m=0.2$ ve Durum II'de $m=1$ 'dir. Non-Fickian ya da anormal difüzyonda $0.5 < m < 1$ değerlerini alır. Difüzyon mekanizması tahmininin diğer bir yolu da t anında M_t/M_∞ salınım oranına karşılık \sqrt{t} grafiğinin çizilmesidir. Bu durumda difüzyon işleminin ilk basamaklarında Fickian difüzyon lineer, non-Fickian difüzyon ise non-lineer bir eğri oluşturur ($M_t/M_\infty < 0.6$) [Crank, 1975; Sadikoglu et al., 2006; Walker and Peppas, 1990].

Bu çalışmada zamana bağlı difüzyon katsayılı çözünen madde ve pozisyona bağlı difüzyon katsayılı çözücü bazında, $M_t/M_\infty - \sqrt{t}$ grafiği çeşitli film kalınlıkları ve pozisyona bağlı çözücü difüzyon katsayısının çeşitli fonksiyonları için çizilmiştir.

Eşitlik (4.11)'de $f(x) = 9x$ fonksiyonuna karşılık 0.02 cm, 0.05 cm ve 0.1 cm film kalınlıkları için $M_t / M_\infty - \sqrt{t}$ grafiği Şekil 6.3.'te görülebilir. Benzer şekilde;

Şekil 6.4. için; $f(x) = -x$

Şekil 6.5. için; $f(x) = x^2 + x$

Şekil 6.6. için; $f(x) = e^x$

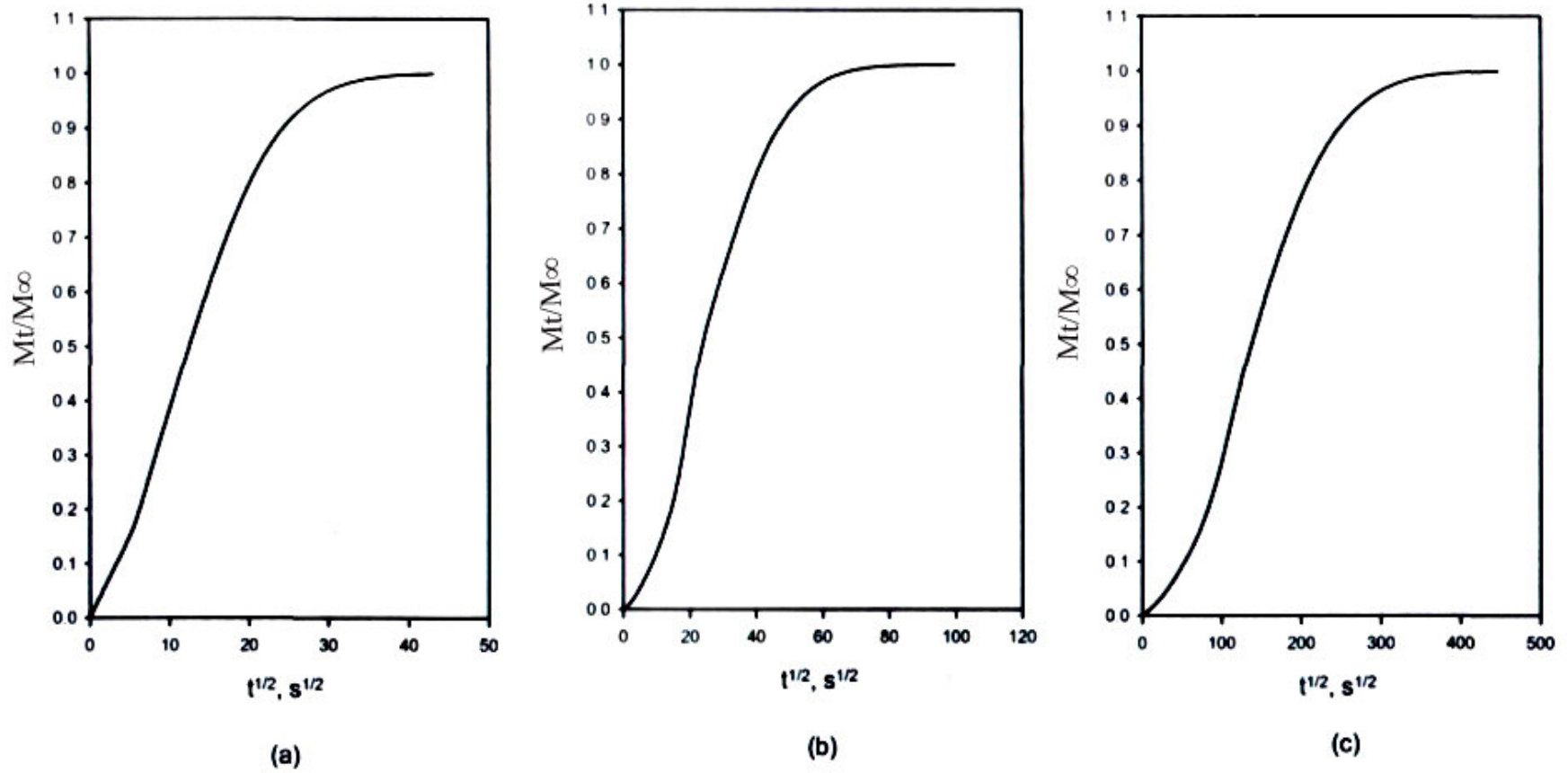
Şekil 6.7. için; $f(x) = e^{-x}$

fonksiyonları seçilerek çeşitli kalınlıklar için $M_t / M_\infty - \sqrt{t}$ grafikleri çizilmiştir.

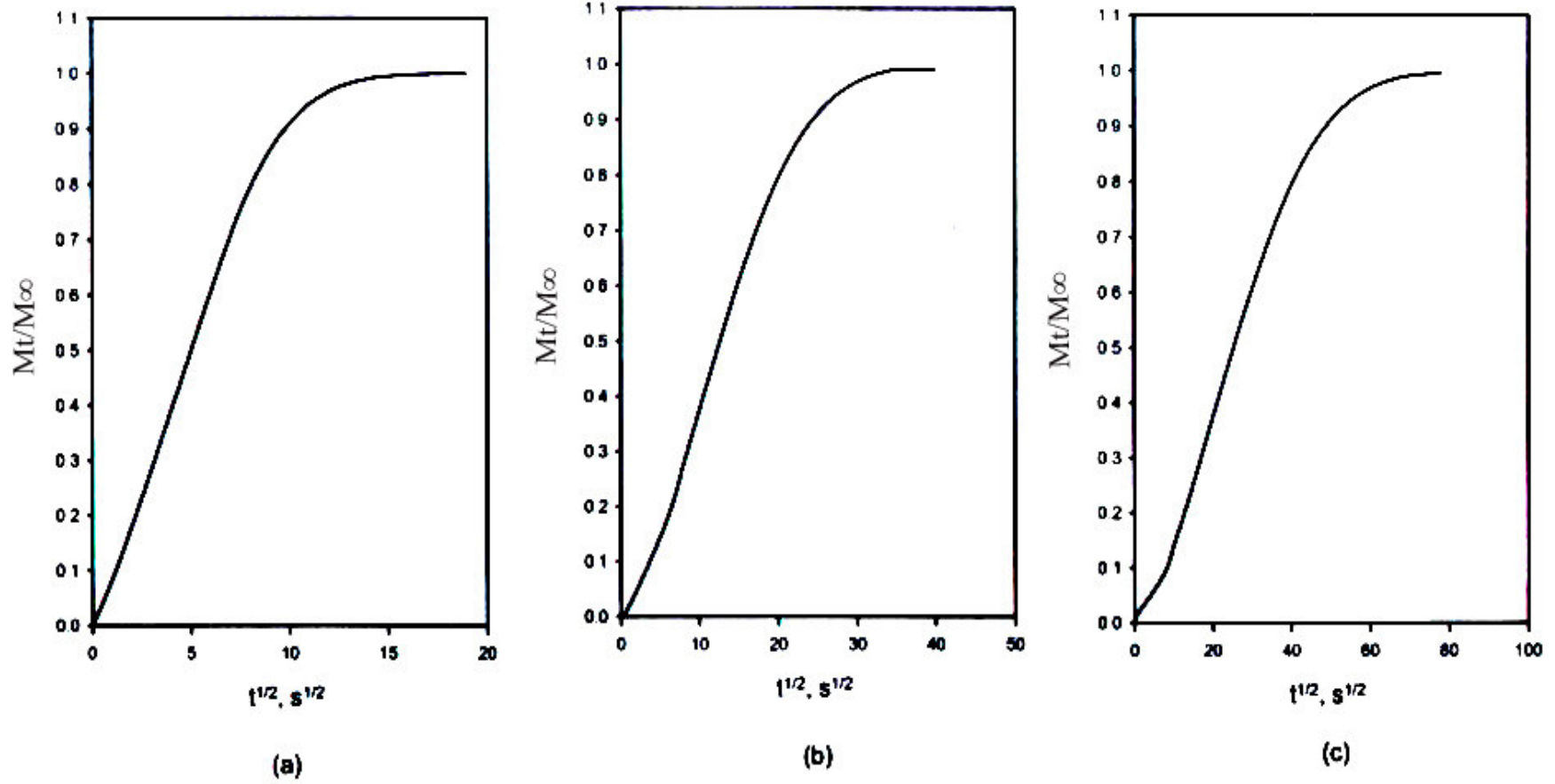
Şekil 6.3.-6.7.'de gösterilen grafiklerden farklı kalınlıklardaki filmlerin hepsinde de non-Fickian ya da anormal difüzyonu ifade eden sigmoid eğriler elde edilmiştir. Fickian difüzyondan sapma, difüzyonu kontrol eden film gevşemesi olayından kaynaklanmaktadır.

Difüzyon fonksiyonunun çeşitli fonksiyonel şekilleri için daha çok kalın filmlerde belirgin olarak görülen sigmoid (non-linear) davranış saptanmıştır. Bir çok araştırmacı da benzer non-Fickian davranışı, polimerik sistemlerde ilaç salınımı ve kimyasal maddelerin difüzyonunda gözlemlemiştir [Korsmeyer and Peppas, 1981; Sadikoglu et al., 2006; Walker and Peppas, 1990]. Film kalınlaştıkça gevşemenin artması beklenen bir sonuçtur. Filmlerdeki gevşeme, çözünen maddenin film tarafından absorblanmış çözücü içerisindeki çözünürlüğünün artmasına neden olarak, çözünen maddenin salınım hızında bir artış meydana getirir.

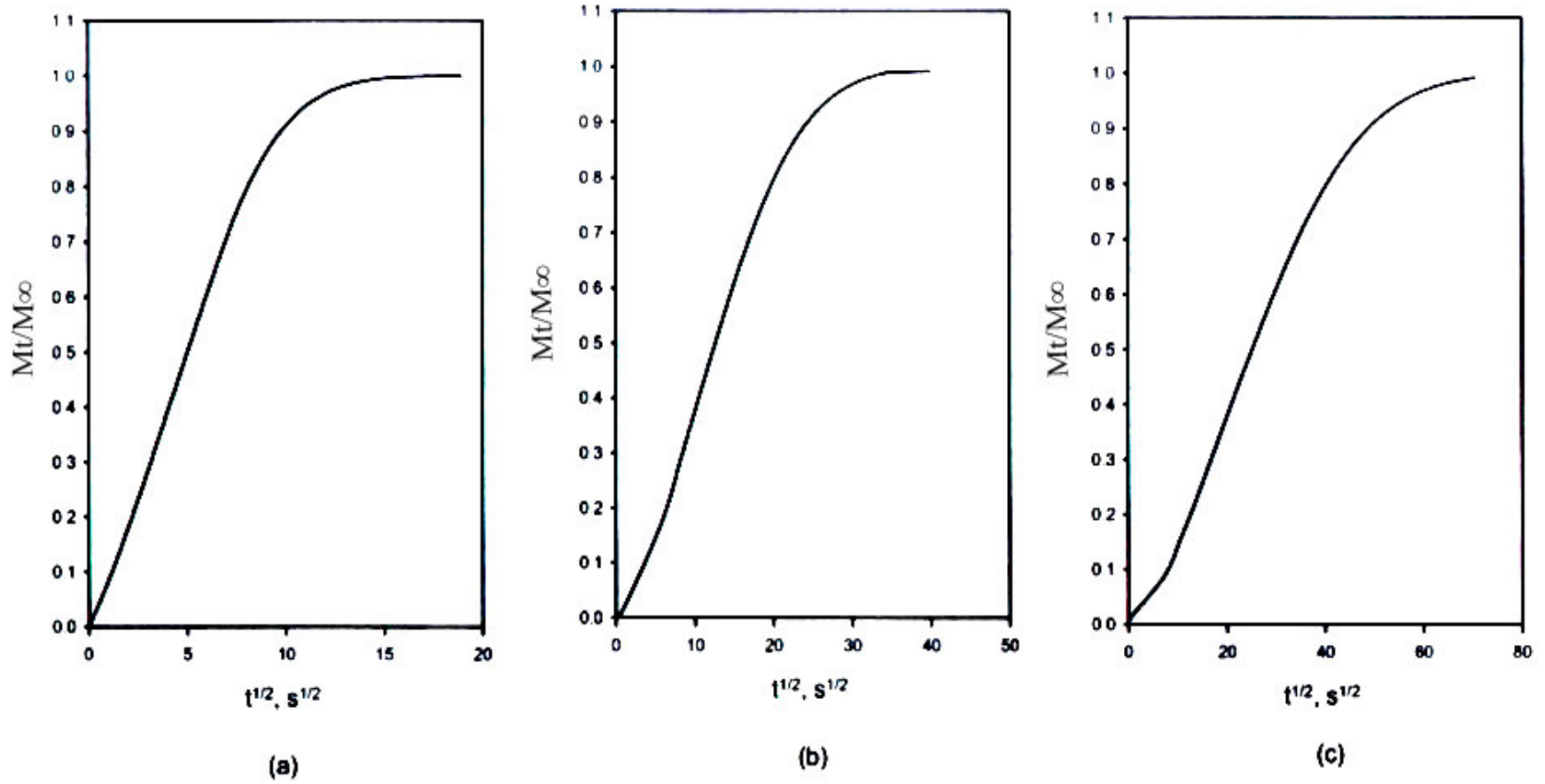
Ayrıca matematiksel modellerin, farklı film kalınlıkları ve farklı difüzyon katsayısı fonksiyonları için çözülmesi sonucu, difüzyonun gerçekleştiği filmin kalınlığının çok ince olduğu durumda difüzyon işleminin pozisyona bağlılığının ihmal edilebileceği saptanmıştır.



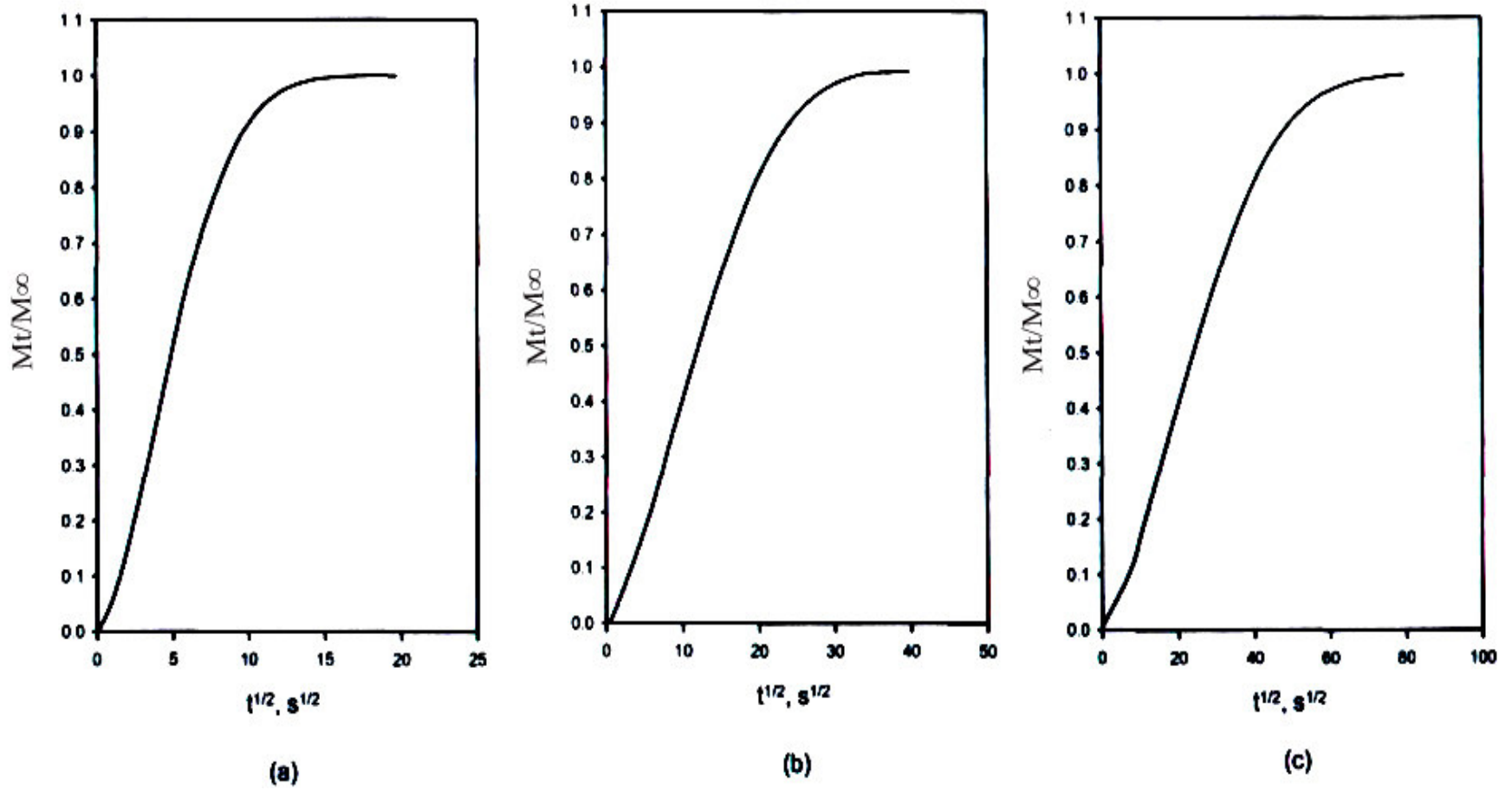
Şekil 6.3., Farklı film kalınlıklarında, $f(x) = 9x$ için teorik çözünen madde salınımına (M_t/M_∞) karşı zamanın karekökü (\sqrt{t}): (a) $L=0.02$ cm; (b) $L=0.05$ cm; (c) $L=0.1$ cm.



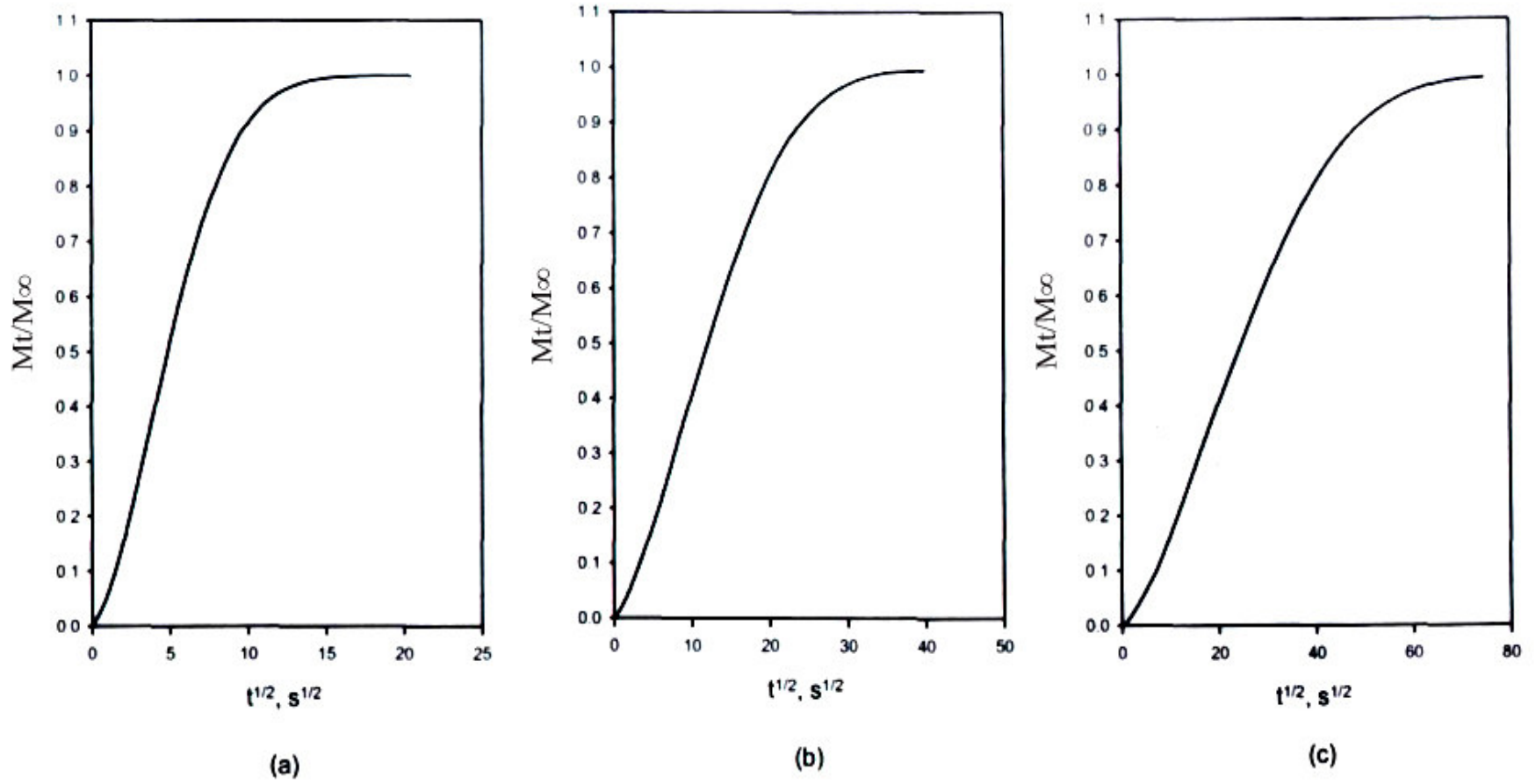
Şekil 6.4., Farklı film kalınlıklarında, $f(x) = -x$ için teorik çözünen madde salınımına (M_t/M_∞) karşı zamanın karekökü (\sqrt{t}): (a) $L=0.02$ cm; (b) $L=0.05$ cm; (c) $L=0.1$ cm.



Şekil 6.5., Farklı film kalınlıklarında, $f(x)=x^2 + x$ için teorik çözünen madde salınımına (M_t/M_∞) karşı zamanın karekökü (\sqrt{t}): (a) $L=0.02$ cm; (b) $L=0.05$ cm; (c) $L=0.1$ cm.



Şekil 6.6., Farklı film kalınlıklarında, $f(x) = e^{-x}$ için teorik çözünen madde salınımına (M_t/M_∞) karşı zamanın karekökü (\sqrt{t}): (a) $L=0.02$ cm; (b) $L=0.05$ cm; (c) $L=0.1$ cm.



Şekil 6.7., Farklı film kalınlıklarında, $f(x) = e^{-x}$ için teorik çözünen madde salınımına (M_t/M_∞) karşı zamanın karekökü (\sqrt{t}): (a) $L=0.02$ cm; (b) $L=0.05$ cm; (c) $L=0.1$ cm.

ÖZGEÇMİŞ

Yeliz Koca, 1984 Alucra doğumludur. 2002-2003 öğretim yılında Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimine başladı ve 2003-2004 öğretim yılında Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümüne yatay geçiş yaptı. 2005-2006 öğretim döneminde mezun oldu ve bir sonraki öğretim döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrencisidir.

KAYNAKLAR

1. Mc Cabe-Smith, “Kimya Mühendisliği Ünit Operasyonları”, Cilt III, Matbaa Teknisyenleri Koll. Şti., İstanbul, 1981.
2. S. Aydın, ”Metalurji Kinetiği Ders Notları”, İstanbul, 1994.
3. J. Crank , “The Mathematics of Diffusion”, Second Edition, Clarendon Press, Oxford, 1975.
4. Christie J. Geankoplis, “Transport Processes and Unit Operations”, Second Edition, Allyn and Bacon Inc., Massachusetts, 1983.
5. I. Kerti, “Malzeme Mühendisliği Ders Notları”, Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 2003.
6. Chung-Yau Lam, “Applied Numerical Methods for Partial Differential Equations: An Introduction with Spreadsheet Programs”, Prentice Hall, New York, 1994.
7. Joel L. Plawsky, “Transport Phenomena Fundamentals”, New York: Marcel Dekker, 2001.
8. C. O. Bennet ve J. E. Myers, “Momentum, Heat and Mass Transfer”, 3rd Edition, McGraw-Hill International Editions, Chemical Engineerin Series, Singapore, 1982.
9. M.B. Abd-el-Malek, M.M. Helal, Semi-analytical method for solving nonlinear heat diffusion problems in spherical medium, Journal of Computational and Applied Mathematics 193 (2006) 10-21.
10. M.B. Abd-el-Malek, M.M. Kassem, M.L.M. Meko, Group theoretic approach for solving the problem of diffusion of a drug through a thin membrane, Journal of Computational and Applied Mathematics 140 (2002) 1-11.

11. G. Elbert, M.P. Tolaba, R.J. Aguerre, C.A. Suarez, A diffusion model with a moisture dependent diffusion coefficient for parboiled rice, *Drying Technology* 19 (1), (2001) 155-166.
12. F.J. Francis, *Encyclopedia of Food Science and Technology*, 2 nd edition, John Wiley & Sons, New York, 2000.
13. W.R. Good, Diffusion of water soluble drugs from initially dry hydrogels in R. J. Kostelnik (ed), *Polymeric Delivery Systems*, Gordon and Breach, New York, 1978 pp. 139-153.
14. S.H. Gould, *Variational Methods for Eigenvalue Problems: An Introduction the Methods of Rayleigh, Ritz, Weinstein, and Aronszajn*, Dover Publications Inc. New York 1976.
15. M.R. Islam, J.C. Ho, A.S. Mujumdar, Simulation of liquid diffusion-controlled drying of shrinking thin slabs subjected to multiple heat source, *Drying Technology* 21(3), (2003)413-438.
16. R. W. Kormsmeier, N.A. Peppas, Effect of the morphology of hydrophilic polymeric matrices on the diffusion and release of water soluble drugs, *Journal of Membrane Science* 9 (1981) 211-227.
17. Z. Li, N. Kobayashi, M. Hasatani, Modelling of diffusion in ellipsoidal solids: A comparative study, *Drying Technology* 22 (4) (2004) 649-675.
18. J. Y. Liu, W. T. Simpson, Mathematical relationship between surface emission and diffusion coefficients, *Drying Technology* 14 (3&4) (1996) 677-699.
19. L. Masaro, X.X. Zhu, Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids, *Progress in Polymer Science* 24 (1999) 731-755.
20. H. Sadikoglu, D. Sen, M. Ozdemir, A mathematical model for potassium sorbate diffusion through whey protein films, *Drying Technology* 24 (2006) 21-29.

21. S. Yamamoto, A short-cut method for determining concentration dependent diffusivity in liquid foods and polymer solutions from regular regime drying curves, *Drying Technology* 19 (7) (2001) 1479-1490.
22. J. Y. Liu, Derivation of surface emission coefficient in isothermal diffusion analyses, *Drying 94: Proceedings of 9th International drying symposium (IDS '94)*, Vol. A (1994)141-148.
23. C. S. Brazel and N. A. Peppas, Modeling of drug release from swellable polymers, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 49 (2000) 47-58.
24. R. Langer, N. Peppas, Chemical and physical structure of polymers as carriers for controlled release for bioactive agents: A review, *Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* C 23 (1) (1983) 61-126.
25. <http://www.asuka.com.tr>
26. <http://www.egelimkimya.com>
27. <http://en.wikipedia.org>
28. <http://herrman.en.alibaba.com>

EKLER

EK 1: Rayleigh-Ritz Metodu'nun Problemin Çözümünde Kullanılması

$$A\psi(x) = \mu(x) \quad (1)$$

Burada A, diferansiyel bir operatördür.

$$A = -D(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} - D'(x) \frac{\partial}{\partial x} \quad (2)$$

Eşitlik (1)'de, $\mu(x)$ öz değerleri ve $\psi(x)$ öz fonksiyonları belirtmektedir. $\psi(x)$ öz fonksiyonları, aşağıdaki baz problemin öz fonksiyonlarının lineer bir kombinasyonu olarak yazılabilir;

$$\begin{aligned} \phi''(x) + \lambda\phi(x) &= 0, & 0 < x < L, & \quad t > 0 \\ \phi(x) &= 0, & x = 0, & \quad t > 0 \\ \phi(x) &= 0, & x = L, & \quad t > 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Çünkü $\psi(x)$ ve $\phi(x)$ aynı fonksiyonel uzaydadırlar ve aynı sınır koşullarını sağlarlar.

Eşitlik (1)'in öz değerleri;

$$\mu_0 = \frac{\langle A\phi_0, \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0, \phi_0 \rangle} = \frac{\|\phi_0\|_A^2}{\|\phi_0\|^2} \quad (4)$$

olmak üzere gerçekte ve pozitiflerdir [Gould, 1976]. Eşitliğin farklı öz değerlere sahip öz fonksiyonları ortogondur. Böylece μ_1 ve μ_2 , (1) eşitliğinin farklı öz değerleridir ve ϕ_1 ve ϕ_2 bunların ilgili öz fonksiyonlarıdır.

$$\langle u_1, u_2 \rangle = 0 \quad (5)$$

olduğundan, eşitlik (1)' in bütün öz fonksiyonları ortonormaldir. Eşitlik (1)' in reel ve pozitif olmak üzere sonsuz tane öz değeri vardır;

$$0 < \mu_1 \leq \mu_2 \leq \mu_3 \dots \leq \mu_n, \quad n \rightarrow \infty \quad (6)$$

Tamamlayıcı olarak (4) fonksiyonunu minimize eden bir ϕ_{n+1} öz fonksiyonu daha olduğu düşünülürse;

$$\langle A\phi_1, \phi_1 \rangle = \langle A\phi_2, \phi_2 \rangle = \langle A\phi_3, \phi_3 \rangle = \dots = \langle A\phi_n, \phi_n \rangle = 0 \quad (7)$$

durumunda, ϕ_{n+1} , (1) eşitliğinin öz fonksiyonu ve;

$$\mu_{n+1} = \frac{\langle A\phi_{n+1}, \phi_{n+1} \rangle}{\langle \phi_{n+1}, \phi_{n+1} \rangle} \quad (8)$$

olmak üzere, μ_{n+1} ise öz değeridir. (8) aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$\sum_{k=1}^n a_k [\langle A\phi_k, \phi_m \rangle - \mu \langle \phi_k, \phi_m \rangle] = 0, \quad m = 1, 2, 3, \dots, n \quad (9)$$

Burada a_k katsayısı sıfır olamaz. Bunun yerine denklemi sağlayacak şekilde determinant sıfırdır;

$$\begin{vmatrix} [A\phi_1, \phi_1] - \mu[\phi_1, \phi_1] & [A\phi_2, \phi_1] - \mu[\phi_2, \phi_1] & \dots & [A\phi_n, \phi_1] - \mu[\phi_n, \phi_1] \\ [A\phi_1, \phi_2] - \mu[\phi_1, \phi_2] & [A\phi_2, \phi_2] - \mu[\phi_2, \phi_2] & \dots & [A\phi_n, \phi_2] - \mu[\phi_n, \phi_2] \\ [A\phi_1, \phi_3] - \mu[\phi_1, \phi_3] & [A\phi_2, \phi_3] - \mu[\phi_2, \phi_3] & \dots & [A\phi_n, \phi_3] - \mu[\phi_n, \phi_3] \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ [A\phi_1, \phi_n] - \mu[\phi_1, \phi_n] & [A\phi_2, \phi_n] - \mu[\phi_2, \phi_n] & \dots & [A\phi_n, \phi_n] - \mu[\phi_n, \phi_n] \end{vmatrix} = 0 \quad (10)$$

$$\begin{vmatrix}
 [A\phi_1, \phi_1] - \mu[\phi_1, \phi_1] & 0 & \dots & 0 \\
 0 & [A\phi_2, \phi_2] - \mu[\phi_2, \phi_2] & \dots & 0 \\
 0 & 0 & \dots & 0 \\
 \cdot & \cdot & & \cdot \\
 \cdot & \cdot & & \cdot \\
 0 & 0 & \dots & [A\phi_n, \phi_n] - \mu[\phi_n, \phi_n]
 \end{vmatrix} = 0$$

Burada sonsuz eleman mevcuttur ancak işlemi daha basit ve hızlı hesaplanabilir hale getirmek amacıyla $n = 10$ 'a kadar olan değerler alınabilir. Yukarıdaki determinantın çözümünden μ_n öz değerleri saptanır.

Bu μ_n öz değerlerine karşılık gelen ve $\phi_n(x)$ öz fonksiyonlarının lineer kombinasyonu $\psi_n(x)$ öz fonksiyonlarını verir. Öz fonksiyonlar, yukarıda elde edilen öz değerlerin $A\phi(x) = \mu\phi(x)$ eşitliğinde yerine koyulmasıyla elde edilirler.

EK 2: Pozisyona Bağlı Difüzyon Katsayısı İçeren Karşıt Akımlı Sistemler İçin Geliştirilen Difüzyon Modeli ile Hesaplanmış Sonuçlar

$$L := 0.0200 \text{ cm}$$

$$DP := 9.337 \cdot 10^{-7}$$

$$D0 := 7.604 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sn}$$

$$D(x) := D0 \cdot (1 + f(x))$$

$$f(x) := 9x$$

$$C0 := 0.10$$

$$CY0 := 1.0$$

Sırasıyla; baz sistemin öz değerleri, problemin öz değerleri ve problemin öz fonksiyonları aşağıdaki gibi elde edilmiştir:

$$\lambda =$$

	0
0	2.4674·10 ⁴
1	2.22066·10 ⁵
2	6.1685·10 ⁵
3	1.20903·10 ⁶
4	1.99859·10 ⁶
5	2.98556·10 ⁶
6	4.16991·10 ⁶
7	5.55165·10 ⁶
8	7.13079·10 ⁶
9	8.90732·10 ⁶
10	1.08812·10 ⁷

$$\text{EVAL} =$$

	0
0	0.18762
1	1.68859
2	4.69053
3	9.19344
4	15.19732
5	22.70216
6	31.70798
7	42.21477
8	54.22252
9	67.73125
10	82.74094

$$\text{EVEQ}(0) =$$

	0
0	1
1	-5.32859·10 ⁻¹⁴
2	2.98235·10 ⁻¹⁴
3	-3.48612·10 ⁻¹⁴
4	3.36864·10 ⁻¹⁴
5	4.81032·10 ⁻¹⁴
6	4.10975·10 ⁻¹⁴
7	-2.6883·10 ⁻¹¹
8	4.46237·10 ⁻¹¹
9	-3.93068·10 ⁻¹⁰
10	1.42294·10 ⁻¹⁰

Çözücü maddenin film içerisine difüze olma oranı hesaplanmış ve zamanın kareköküne karşı grafiği aşağıdaki gibi elde edilmiştir:

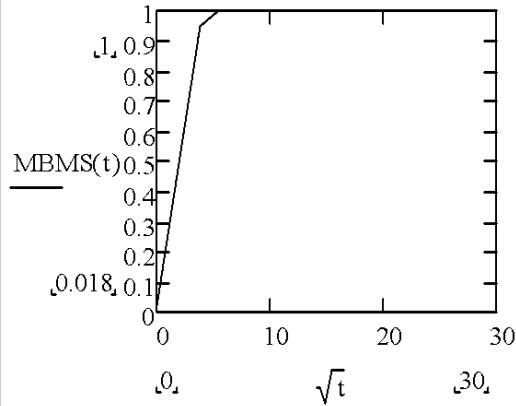
$$\text{MBMS}(t) := \frac{\int_0^L \text{CY}(x, t) \, dx}{\int_0^L \text{CY}(x, \infty) \, dx}$$

$$\text{MBMS}(t) := \frac{\int_0^L \text{CY}(x, t) \, dx}{0.02}$$

$$a(x, t) := \int_0^L \text{CY}(x, t) \, dx$$

a(x, t) =

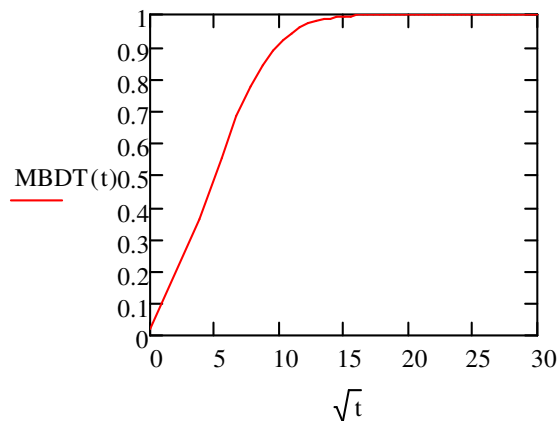
3.68188·10 ⁻⁴
0.01903
0.01994
0.02
0.02
0.02
0.02
0.02
0.02
0.02
0.02
0.02
0.02
0.02
0.02
0.02
...



Çözücü maddenin difüzyon oranı, çözünen maddenin difüzyon katsayısının hesaplanmasında kullanılmıştır. Sonuçta, çözünen maddenin film içerisinde, pozisyona ve zaman bağlı konsantrasyon dağılımı elde edilmiştir. Aşağıda, filmde salınan çözünen madde oranına karşılık zamanın karekökü grafiği verilmiştir.

$$\text{HSBt}(t) := \int_0^L \text{CC}(x, t) \, dx$$

$$\text{MBDT}(t) := 1 - 1 \frac{\text{HSBt}(t)}{C_0 \cdot L}$$



EK 3: Öz Değer ve Öz Vektörler

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{bmatrix}, \quad X = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ x_n \end{bmatrix} \text{ olmak üzere, } A X = \lambda X$$

denklemini sağlayan λ 'ya A matrisinin öz değeri veya karakteristik değeri denir.

A $X = \lambda X$ denkleminde;

$$(A X - \lambda X) = 0 \longrightarrow (A - \lambda I) X = 0$$

denklemini elde edilir. Bu denklem bir lineer homojen denklem sistemini verir. Bu sistemin sıfırdan farklı çözümünün olması için katsayılar matrisinin determinanı sıfıra eşit olmalıdır. Yani;

$$|A - \lambda I| = \begin{vmatrix} (a_{11} - \lambda) & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & (a_{22} - \lambda) & \dots & a_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & (a_{nn} - \lambda) \end{vmatrix} = 0$$

olmalıdır. $|A - \lambda I|$ ifadesi λ 'ya göre n. dereceden bir polinom olup bu polinoma A matrisinin karakteristik polinomu denir.

$|A - \lambda I| = 0$ denklemine de A matrisinin karakteristik denklemi denir.

Karakteristik polinom,

$$P(\lambda) = \lambda^n + a_1 \lambda^{n-1} + \dots + a_n$$

şeklinde bir polinomdur. Bu polinomun n tane gerçel ya da karmaşık kökü vardır. $P(x)$ polinomunda $a_1 = -izA$ ve $a_n = (-1)^n |A|$ dır.

Örnek 1: $A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 5 \\ -2 & -4 & -3 \\ 3 & 6 & 0 \end{bmatrix}$ matrisine karşılık gelen öz değerleri ve karakteristik denklemleri bulunacak olursa;

$$|A - \lambda I| = \begin{vmatrix} (1-\lambda) & 0 & 5 \\ -2 & (-4-\lambda) & -3 \\ 3 & 6 & -\lambda \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (2-\lambda) & (2-\lambda) & (2-\lambda) \\ -2 & (-4-\lambda) & -3 \\ 3 & 6 & -\lambda \end{vmatrix}$$

$$= (2-\lambda)[(-2-\lambda)(-\lambda-3)+3] = (2-\lambda)(\lambda^2 + 5\lambda + 9) = 0$$

denklemden, $\lambda_{1,2} = \frac{-5 \pm i\sqrt{11}}{2}$, $\lambda_3 = 2$ bulunur. Ayrıca A matrisinin karakteristik

denklemini; $(2-\lambda)(\lambda^2 + 5\lambda + 9) = 0$ dan $-\lambda^3 - 3\lambda^2 + \lambda + 18 = 0$ olarak elde edilir.

A bir kare matris ve λ , A'nın bir öz değeri olmak üzere $A X = \lambda X$ denklemini sağlayan X vektörüne λ öz değerine karşılık gelen öz vektör ya da karakteristik vektör denir.

Örnek 2: $A = \begin{bmatrix} 3 & 2 \\ 3 & -2 \end{bmatrix}$ matrisinin öz değerlerini ve bunlara karşılık gelen öz vektörleri bulunacak olursa;

$$|A - \lambda I| = \begin{vmatrix} (3-\lambda) & 2 \\ 3 & (-2-\lambda) \end{vmatrix} = (3-\lambda)(-2-\lambda) - 6 = \lambda^2 - \lambda - 12 = 0 \text{ bulunur.}$$

Buradan, $\lambda_1 = -3$, $\lambda_2 = 4$ öz değerleri elde edilir.

$\lambda_1 = -3$ için,

$A - \lambda_1 I = \begin{bmatrix} 6 & 2 \\ 1 & 3 \end{bmatrix}$ dir. $X = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$ için $(A - \lambda_1 I) X = 0$ dan bir homojen denklem sistemi elde edilir.

$$\begin{bmatrix} 6 & 2 \\ 3 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \text{ ifadesinden,}$$

$$\left. \begin{array}{l} 6x_1 + 2x_2 = 0 \\ 3x_1 + x_2 = 0 \end{array} \right\} x_2 = -3x_1 \text{ bulunur. Keyfi değişken olarak } x_1 = 1 \text{ seçilirse,}$$

$$x_2 = -3 \text{ bulunur.}$$

$$\lambda_1 = -3 \text{ öz değerine karşılık gelen öz vektör } X_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ -3 \end{bmatrix} \text{ olur.}$$

$\lambda_2 = 4$ için,

$A - \lambda_2 I = \begin{bmatrix} -1 & 2 \\ 3 & -6 \end{bmatrix}$ dir. $X = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$ için $(A - \lambda_2 I) X = 0$ dan bir homojen denklem

$$\text{sistemi elde edilir. } \begin{bmatrix} -1 & 2 \\ 3 & -6 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \text{ ifadesinden,}$$

$$\left. \begin{array}{l} -x_1 + 2x_2 = 0 \\ 3x_1 - 6x_2 = 0 \end{array} \right\} x_1 = 2x_2 \text{ bulunur. Keyfi değişken olarak } x_2 = 1 \text{ seçilirse } x_1 = 2$$

bulunur.

$$\lambda_2 = 4 \text{ öz değerine karşılık gelen öz vektör } X_2 = \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \end{bmatrix} \text{ olur.}$$

EK 4: Değişkenlerine Ayırma Metodu

Bir kısmi diferansiyel denklemin çözümünü elde etmek amacıyla en çok kullanılan standart metotlardan biri değişkenlerine ayırma metodudur. Bu metotta değişkenlerin ayrıştırılabilir olduğu kabul edilir.

$$C = X(x)T(t) \quad (1)$$

X ve T sırasıyla x ve t 'nin fonksiyonlarıdır. (1) eşitliği

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

denkliğinde yerine koyulursa,

$$X \frac{dT}{dt} = DT \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad \text{ve} \quad \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{D}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad (3)$$

yazılabilir. Böylece eşitliğin sol tarafı sadece t 'ye, sağ tarafı ise sadece x 'e bağlı olacak şekilde bir ifade elde edilir. Her iki taraf da aynı sabit değere eşit olmalıdır. Bu değer $-\lambda^2 D$ olarak seçilmesi uygundur. Eşitliğin her iki tarafı da bu sabit değere eşitlendiğinde iki ayrı adi diferansiyel denklem elde edilir:

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -\lambda^2 D \quad (4)$$

ve

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\lambda^2 \quad (5)$$

Bu iki adi diferansiyel denklem çözüldüğünde;

$$T = e^{-\lambda^2 Dt} \quad (6)$$

ve

$$X = A \sin \lambda x + B \cos \lambda x \quad (7)$$

elde edilir. Bu sonuçlar, (1) ana denkleminde yerlerine koyulurlarsa;

$$C = (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (8)$$

eşitliği elde edilir. Burada A ve B integrasyon sabitleridir. (1) lineer bir eşitlik olduğundan en genel çözüm, (8) tipindeki çözümlerin toplamıyla aşağıdaki gibi elde edilir:

$$C = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \sin \lambda_m x + B_m \cos \lambda_m x) \exp(-\lambda_m^2 Dt) \quad (9)$$

A_m , B_m ve λ_m değerleri herhangi bir problem için, o probleme ait sınır koşulları ve başlangıç koşulları kullanılarak saptanırlar. Bu yüzden eğer l kalınlığında bir düzlem tabaka boyunca gerçekleşen bir difüzyon olayı ile ilgileniyorsak, difüze olan madde başlangıçta düzgün olarak dağılmıştır. Yüzeylerindeki konsantrasyonun sıfır olduğu durumda;

$$C = C_0, \quad 0 < x < l, \quad t = 0 \quad (10)$$

$$C = 0, \quad x = 0 \text{ ve } x = l \quad t > 0 \quad (11)$$

(11)'deki sınır koşulları (9)'da yerine koyulduğunda

$$B_m = 0, \quad \lambda_m = m\pi / l \quad (12)$$

olarak bulunur. Böylece (10)'daki başlangıç koşulu;

$$C_0 = \sum_1^{\infty} A_m \sin(m\pi x/l), \quad 0 < x < l \quad (13)$$

şeklini alır. A_m katsayısını bulmak için sinüs fonksiyonunun ortogonal olmasından yararlanır.

$$\int_0^l \sin\left(\frac{p\pi x}{l}\right) \sin\left(\frac{m\pi x}{l}\right) dx = 0, \quad (m \neq p) \quad (14)$$

$$\int_0^l \sin\left(\frac{p\pi x}{l}\right) \sin\left(\frac{m\pi x}{l}\right) dx = \frac{1}{2}l, \quad (m = p) \quad (15)$$

(13) eşitliğinin her iki tarafı $\sin\left(\frac{p\pi x}{l}\right)$ ile çarpılır ve $0-l$ aralığında integre edilirse;

$$\int_0^l C_0 \sin\left(\frac{p\pi x}{l}\right) dx = A_m \int_0^l \sin\left(\frac{p\pi x}{l}\right) \sin\left(\frac{m\pi x}{l}\right) dx \quad (16)$$

($m \neq p$) iken;

$$0 = 0 \quad (p = 0, 2, 4, \dots) \quad (17)$$

($m = p$) iken;

$$A_m = \frac{4C_0}{m\pi}, \quad (m = 1, 3, 5, \dots) \quad (18)$$

elde edilir. Son çözüm aşağıdaki gibi elde edilir [Crank, 1975] :

$$C = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \exp\{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / l^2\} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} \quad (19)$$

EK 5: Non-Homojen Sturm-Liouville Problemi

Non-homojen diferansiyel denklem içeren sınır değer problemi göz önünde bulundurulduğunda,

$$L[y] = -[p(x)y']' + q(x)y = \mu r(x)y + f(x) \quad (1)$$

μ : Verilen bir sabit

f : $0 \leq x \leq 1$ aralığı için verilmiş bir fonksiyon

sınır koşulları:

$$a_1y(0) + a_2y'(0) = 0, \quad b_1y(1) + b_2y'(1) = 0 \quad (2)$$

p, p', q ve r 'nin $0 \leq x \leq 1$ aralığında sürekli ve $p(x) > 0$ ve $r(x) > 0$ olduğu kabul edilir. Eşitlik (1) ve eşitlik (2) de belirtilen problem aşağıdaki homojen diferansiyel denklemin öz fonksiyonları kullanılarak çözülür.

$$L[y] = \lambda r(x)y \quad (3)$$

Problemin öz değerleri;

$$\lambda_1 < \lambda_2 < \dots < \lambda_n < \dots$$

ve öz fonksiyonları;

$$\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n, \dots$$

şeklinde olur. (1) ve (2) non-homojen probleminin çözümünün $y = \phi(x)$ olduğu ve bu çözümün,

$$\phi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \phi_n(x) \quad (4)$$

şeklinde seri olarak ifade edildiği kabul edilirse;

$$b_n = \int_0^1 r(x) \phi(x) \phi_n(x) dx, \quad n = 1, 2, \dots \quad (5)$$

olur. Ancak, $\phi(x)$ bilinmediğinden eşitlik (5) kullanılarak, b_n bulunur. b_n eşitlik (1) ve (2)'yi sağlayacak şekilde belirlenir ve $\phi(x)$ 'i bulmak için eşitlik (4)'te yerine koyulur. Her bir $\phi_n(x)$ sınır koşullarını sağladığından, eşitlik (1)'de y yerine ϕ yazılırsa, ϕ diferansiyel eşitliği sağlar.

$$L[\phi](x) = \mu r(x) \phi(x) + f(x) \quad (6)$$

Seri şeklindeki eşitlik (4), eşitlik (6)'da yerine koyulursa b_n saptanır ve böylece diferansiyel eşitlik sağlanır. Eşitlik (6)'nın sol tarafındaki terim,

$$L[\phi](x) = L\left[\sum_{n=1}^{\infty} b_n \phi_n\right](x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n L[\phi_n](x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \lambda_n r(x) \phi_n(x) \quad (7)$$

Eşitlik (7)'deki $r(x)$ fonksiyonu ve eşitlik (6) 'daki $\mu r(x) \phi(x)$ ifadesine dikkat

edilirse, eşitlik (6)'daki non-homojen terim, $r(x) \left[\frac{f(x)}{r(x)} \right]$ şeklinde yeniden

yazılmıştır. Böylece $r(x)$ bu terimde de çarpan olarak görülür.

$$\frac{f(x)}{r(x)} = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \phi_n(x) \quad (8)$$

Eşitlik (5) kullanılarak;

$$c_n = \int_0^1 r(x) \frac{f(x)}{r(x)} \phi_n(x) dx = \int_0^1 f(x) \phi_n(x) dx, \quad n = 1, 2, \dots \quad (9)$$

Eşitlik (4), (7) ve (8)'de tanımlanmış $\phi(x)$, $L[\phi](x)$ ve $f(x)$ terimleri, eşitlik (6)'da yerlerine koyulursa;

$$\sum_{n=1}^{\infty} b_n \lambda_n r(x) \phi_n(x) = \mu r(x) \sum_{n=1}^{\infty} b_n \phi_n(x) + r(x) \sum_{n=1}^{\infty} c_n \phi_n(x) \text{ olur.}$$

Terimler toplanıp, $r(x)$ faktörü iptal edildiğinde,

$$\sum_{n=1}^{\infty} [(\lambda_n - \mu) b_n - c_n] \phi_n(x) = 0 \quad (10)$$

şeklinde yazılır.

EK 6: Sıvılar İçin Normal Kaynama Noktasında Atomik ve Molar Hacimler *

Madde	Atomik hacim (m ³ /kg mol)x10 ⁻³
C	14,8
H	3,7
O	7,4
karbonil olarak çift bağlı	7,4
aldehid ve ketonlarda	7,4
metil esterlerde	9,1
metil eterlerde	9,9
etil esterlerde	9,9
etil eterlerde	9,9
yüksek esterlerde	11,0
yüksek eterlerde	11,0
asitlerde (—OH)	12,0
S, P ve N 'a bağlı olarak	8,3
N	
çift bağlı	15,6
birincil aminlerde	10,5
ikincil aminlerde	12,0
Br	27,0
Cl	
RCHClR' 'de	24,6
RCl 'de	21,6
F	8,7
I	37,0
S	25,6
P	27,0
Hava	29,9
O ₂	25,6
N ₂	31,2
Br ₂	53,2
Cl ₂	48,4
CO	30,7
CO ₂	34,0
H ₂	14,3
H ₂ O	18,8
H ₂ S	32,9
NH ₃	25,8
NO	23,6
N ₂ O	36,4
SO ₂	44,8

*bk. [4]

EK 7: Gazlarda Difüzyon Katsayıları (1 atm)*

Sistem	Sıcaklık (°C)	Difüzivite ((m ² /sn)x10 ⁴)
Hava—NH ₃	0	0,198
Hava—H ₂ O	0	0,22
	25	0,26
	42	0,288
Hava—CO ₂	3	0,142
	44	0,177
Hava—H ₂	0	0,611
Hava—C ₂ H ₅ OH	25	0,135
	42	0,145
Hava—CH ₃ COOH	0	0,106
Hava—n-hegzan	21	0,08
Hava—benzen	25	0,0962
Hava—toluen	25,9	0,086
Hava—n-bütanol	0	0,07
	25,9	0,087
H ₂ —CH ₄	25	0,726
H ₂ —N ₂	25	0,784
	85	1,052
H ₂ —benzen	38,1	0,404
H ₂ —Ar	22,4	0,83
H ₂ —NH ₃	25	0,783
H ₂ —SO ₂	50	0,61
H ₂ —C ₂ H ₅ OH	67	0,586
He—Ar	25	0,729
He—n-bütanol	150	0,587
He—Hava	44	0,765
He—CH ₄	25	0,675
He—N ₂	25	0,687
He—O ₂	25	0,729
Ar—CH ₄	25	0,202
CO ₂ —N ₂	25	0,167
CO ₂ —O ₂	20	0,153
N ₂ —n-bütan	25	0,096
H ₂ O—CO ₂	34,3	0,202
CO—N ₂	100	0,318
CH ₃ Cl—SO ₂	30	0,069
(C ₂ H ₅) ₂ O—NH ₃	26,5	0,108

*bk. [4]

EK 8: Sıvılarda Seyreltik Çözeltiler İçin Difüzyon Katsayıları*

Çözünen	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Difüzyon Katsayısı ((m ² /sn)x10 ⁴)
NH ₃	Su	12	1,64
		15	1,77
O ₂	Su	18	1,98
		25	2,41
CO ₂	Su	25	2
H ₂	Su	25	4,8
Metil alkol	Su	15	1,26
Etil alkol	Su	10	0,84
		25	1,24
n-propil alkol	Su	15	0,87
Formik asit	Su	25	1,52
Asetik asit	Su	9,7	0,769
		25	1,26
Propiyonik asit	Su	25	1,01
HCl (9 gr mol/l)	Su	10	3,3
HCl (2,5 gr mol/l)	Su	10	2,5
Benzoik asit	Su	25	1,21
Aseton	Su	25	1,28
Asetik asit	Benzen	25	2,09
Üre	Etanol	12	0,54
Su	Etanol	25	1,13
KCl	Su	25	1,87
KCl	Etilen glikol	25	0,119

*bk. [4]

EK 9: Potasyum Sorbat



- Kimyasal adı : Potasyum (E, E)-2,4-hekzadienoat Trans, trans-2,4-hekzadienoik asidin potasyum tuzu.
- Kimyasal formül : C₆H₇O₂K
- Molekül ağırlığı :150.22
- Tanımlama :105 C'de 90 dakika ısıtıldıktan sonra renkte hiçbir değişim göstermeyen beyaz kristal toz.
- Erime Noktası : 132-135 °C
- Kullanım Alanları : Tüm gıda proseslerinde koruyucu olarak kullanılmaktadır. Küf ve maya önleyici olarak gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakterilere karşı kısmen de olsa etkilidir. Ortamda pH düştükçe aktivitesi artar.
- Kullanım miktarları : Alkol içermeyen aromalı içecekler : 0.3 g/kg

Çökelek, lor, süzme yoğurt : 2 g/kg

Krem peynir ve çeşnili peynir: 1 g/kg

Kurutulmuş meyveler: 1 g/kg

Kurtulmuş veya dondurulmuş yumurta: 1 g/kg

Sofralık zeytinler: 0.5 g/kg

Sütlü, yumurtalı, sulu hamurlar: 2 g/kg

Şarap: 0.2 g/kg

Zeytin ve zeytin bazlı ürünler: 1 g/kg

Makarna ve mantı üretiminde kullanılan dolgularda : 1g/kg

[25, 26, 27, 28].