

83622

JURİ ÜYELERİ

Prof.Dr.Şahin GÜLABOĞLU

..Ş. Güler..

Yrd.Doç.Dr.Nuhi DEMİRCİOĞLU

..N. Demircioğlu..

Yrd.Doç.Dr.İsak KOTCİOĞLU

..İ. Kotcioğlu..

03/09/1999 tarihinde 15/143 kararla kurulan jürimiz iş bu Yüksek Lisans tezini 30.09.1999 tarihinde kabul etmiştir.

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

SO₂ HABBELERİNİN SUDAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN
İNCELENMESİ

Necia BARLIK

83632

Yönetici: Yrd. Doç. Dr. İsak KOTÇIOĞLU

Yrd. Doç. Dr. İsak KOTÇIOĞLU
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

SO₂-saf su absorpsiyon sistemleri için SO₂ habbelerinin doymamış sudaki çözünürlüğü incelenmiştir. Bunun için bir su kolonundan habbecikler halinde SO₂ gazı geçirilmiş ve suya geçen SO₂ miktarı belli zamanlarda kimyasal analizle tespit edilmiştir. Farklı gaz hacmi ve absorbent miktarları için molar akı ve kütle transfer katsayıları hesaplanmıştır. Sistemden geçen SO₂ habbelerinin çapları bir kamera yardımıyla ölçülerek belirlenmiştir. Absorbent miktarı arttıkça absorblanan gaz miktarının da arttığı gözlenmiştir.



SUMMARY

It has been investigated the analysis of bubbles of SO_2 dissolution in undersaturated liquid for SO_2 - distilled water system. Therefore, SO_2 bubbles has been given in water column and measured by chemical analyses as periodic. It been calculated molar fluxes and mass transfer coefficients at varied gas and absorbent volume. When absorbent volume is increasing, absorbed gas volume is increasing.



TEŞEKKÜR

Çalışma süresince ilgisini esirgemeyen tez yöneticim Sayın Yrd.Doç.Dr. İsak KOTCIOĞLU'na, bilgi ve deneyim dağarcığından istifade etme imkanı bulduğum hocam Sayın Prof.Dr.M.Şahin GÜLABAOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca Çevre ve Kimya Mühendisliği Bölümlerinin değerli çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ediyorum.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER	v
1.GİRİŞ	1
2.MATERYAL VE METOD	20
2.1.Deneysel Çalışmalar	20
2.1.1.Deney Düzeneği	20
2.1.2.Kimyasal Reaktifler	20
2.2.Absorpsiyon İşleminin Yürütülmesi	20
2.3.Kimyasal Analiz	22
2.4.Hesaplama	23
3.SONUÇ	25
4.TARTIŞMA	29
5.KAYNAKLAR	31

SİMGELER

A	Gaz cinsi	
a	Birim temas hacmi başına gaz, sıvı ara yüzey alanı	m^2/m^3
[A*]	Arayüzeydeki A konsantrasyonu	mol/m^3
[A ₀]	Sıvı fazı içerisinde A'nın başlangıç konsantrasyonu	mol/m^3
B	Sıvı cinsi	
[B ₀]	B fazındaki B konsantrasyonu	mol/m^3
C*	Arayüzey konsantrasyonu	mol/m^3
C ₀	Ana sıvı içindeki gaz konsantrasyonu	mol/m^3
D	Difüzyon katsayısı	m^2/s
f	Frekans	s^{-1}
k _L	Sıvı tarafı kütle transfer kat sayısı	m/s
k _G	Gaz tarafı kütle transfer kat sayısı	m/s
k _{mn}	m.n. dereceden reaksiyon hız sabiti	s^{-1}
M	Hatta sayısı	
N	Molar akı	mol/m^3s
N _A	A gazının molar akısı	mol/m^3s
N _{AR}	A gazının spesifik absorpsiyon hızı	mol/m^3s
n	Habbe adedi	
r _B	Sıvı tarafı difüzyon katsayısının gaz tarafı difüzyon katsayısına oranı	
S	Alan	m^2
S _T	Toplam alan	m^2
t	Temas süresi	s
t _T	Geçiş süresi	s
Z	Stokiyometrik katsayı	
X	Arayüzeyden faz içine mesafe	m
δ	Film kalınlığı	m
λ	Reaksiyon düzlemi ile arayüzey arasındaki mesafe	
α	Boyutsuz bir sayı	
ι	B fazının tuttuğu fraksiyonel sıvı hacmi	
Ø	Artış faktörü	

1.GİRİŞ

Yaşantının her alanında yoğun bir şekilde kullanılan enerjinin büyük bir kısmının fosil kökenli yakıtlardan sağlanmaya başlandığı günden beri atmosfere SO₂ gazı yayılmaktadır. Bu gaz canlı ve cansız bütün varlıklar üzerinde tahrip edici etkiye sahiptir (1).

20.yüzyılın ilk yarısında lokal düzeyde hissedilmeye başlanan hava kirliliğinin en önemli parametrelerinden birisi olan SO₂ gazı, ilerleyen yıllarda kirlenmenin global ölçeğe taşınmaya başlanması ile birlikte pek çok araştırmaya konu olmuş ve farklı yönleriyle irdelenmeye başlanmıştır.

Çevreye yayılan SO₂ miktarını azaltmak için uygulanan; yakma öncesi, yakma esnasında ve yakma sonrası desülfürizasyon tekniklerinden pratik ve ekonomik olma avantajından dolayı yakma sonrası desülfürizasyon daha geniş bir uygulama alanı bulmuştur (2).

Yakma sonrası desülfürizasyon (baca gazı desülfürizasyonu) ıslak, yarı kuru ve kuru olmak üzere üç grubu ayrılır (3).

Islak desülfürizasyon prosesleri gazın sulu çamur veya çözeltilerine absorpsiyonu esasına dayanır. Sulu bir çamura kimyasal absorpsiyonda gereken temel prosesler: (i) gaz filmde çözünen gazın difüzyonu, (ii) likit filmde difüzyon, (iii) kimyasal reaksiyon, (iv) katıların çözünmesi. Esas proses (ii) ile (iii)'ün birleştirilmesiyle kimyasal absorpsiyon veya kimyasal reaksiyonlu gaz absorpsiyonu olarak adlandırılır (4).

Özellikle; Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, CaSO₃, CaCO₃ ve Na₂SO₃ çamurlarına SO₂ gazının kimyasal absorpsiyonu üzerine, literatürde verilen birçok çalışmada

kompleks absorpsiyon mekanizması ele alınmış, modeller geliştirilmiş, absorpsiyon oranları ve artış faktörleri hesaplanmıştır (5, 6, 7, 8, 9) .

Karmaşık kimyasını mümkün olduğu kadar basitleştirmek için sulu sistemlerde SO_2 absorpsiyonu modellemesi de yaygın ve başarılı bir uygulamadır (10). Broeke et al., (1984) tarafından yapılan böyle bir çalışmada SO_2 gazının distile suya ve deniz suyuna absorpsiyonu araştırılmış ve deneysel datalarla teorik öngörüler kıyaslanmıştır.

Yine, atmosferik ve endüstriyel proseslerdeki öneminden dolayı su damlalarına SO_2 ve diğer gazların absorpsiyonu bu konuyla ilgili olarak birçok araştırmacı tarafından ele alınan başlıklar arasındadır (12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21).

Asit yağışlarıyla da ilgilendirilmek üzere bu zeminde yapılan çalışmalarda pH'nın bir fonksiyonu olarak SO_2 absorpsiyonunun kinetiği (12, 13, 14, 15) veya damlaların doğal boyutundaki değişimler ve gaz absorpsiyonunun karşılıklı etkileşimleri (16, 17, 18, 19, 20, 21) incelenmiştir.

Öte yandan gaz habbelerinin sıvılarda ki hareketleri Newton zamanından beri bir çok çalışmaya konu olmuş ve önceleri sabit bir cismin yanından akan akışkanın akış hızını belirlemeyi amaçlayan genel bir hidrodinamik probleminin özel bir başlığı olarak ele alınmıştır (22).

Gelişen üretim ve arıtım teknolojileri ile birlikte gazlarla sıvıları bir araya getiren SO_x ve NO_x 'lerin ıslak arıtım proseslerinin yanında fermentasyon, çamur işleme, köpük ayrımı, havalandırma ve saf oksijen akımı gibi yeni bir çok temel işlem ve prosesin uygulanmaya başlanması, habbeler ile onları çevreleyen sıvılar arasındaki geçiş fenomenleri üzerine (23) ve sıvı-gaz reaksiyonları üzerine (24) araştırmacıların ilgisinin yoğunluk kazanmasına sebep olmuştur.

Bu tür pek çok çalışma ya gaz habbelerinin uzaklaştırılma hızında olduğu gibi habbe davranışıyla doğrudan ilgilendiği için (örneğin cam yapımında) (25) ya da habbe çözünmesinin ölçümü sıvılarda çözünen gazların belirlenmesinde kullanışlı bir yöntem olarak uygulanabildiği için (26, 27, 28) doymamış sıvılarda habbe çözünürlüğünü ele almıştır.

Sıvılarda habbe çözünürlüğü, sıvı faz içerisinde gazların kütle transferini veren iki teori ile açıklanır:

1.İki Film Teorisi (29)

2.Penetrasyon (Nüfuz) Teorisi (30)

Bu iki teori temelde birbirinden farklı olmakla beraber her ikisinde de aşağıdaki basamaklar geçerlidir:

1.Değişik gaz cinsleri gaz fazın derinliklerinden gaz-sıvı faz sınır yüzeyine taşınırlar.

2.Sıvı faz içine gaz fazın taşınımı : Buradaki termodinamik dengede her iki faz arasındaki dağılımı tam olarak belirlenmiştir.

3.Sıvının iç taraflarına doğru gaz molekülleri taşınarak uzaklaşırlar.

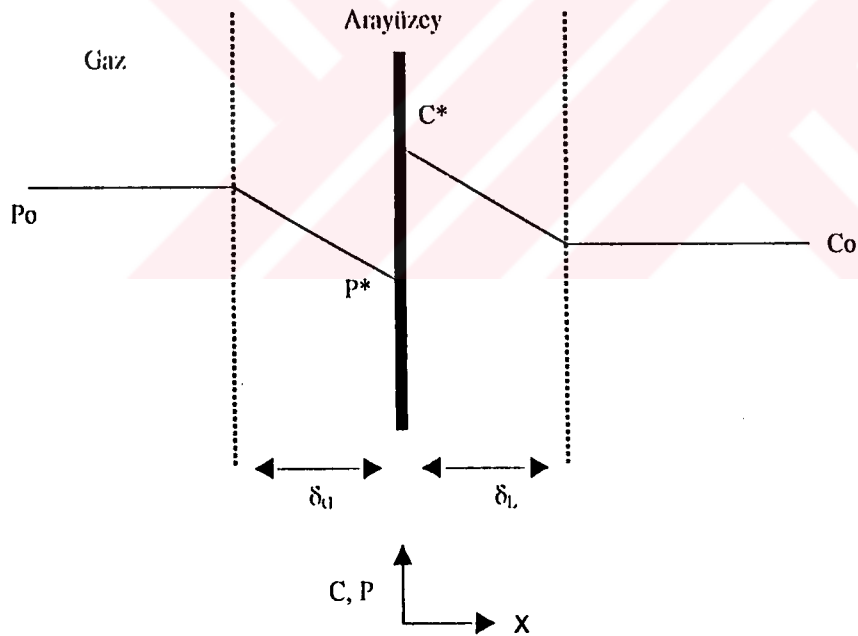
Bu üç adımdan oluşan mekanizma aynı zamanda fiziksel absorpsiyondur. Eğer absorplanmış cinsin sıvıda ki bir reaksiyon partneri ile ilave bir reaksiyonu söz konusu ise o zaman kimyasal absorpsiyondan bahsedilir ki, bunun için aşağıdaki adımları ilavesi gerekir.

4.Bir veya birçok reaktanla gaz cinsinin reaksiyonu

5.Reaksiyon ara yüzeyinden reaksiyon ürününün uzaklaşacak şekilde difüzyonu ve reaksiyon partnerlerinin yaklaşacak şekilde difüzyonu.

Saf fiziksel absorpsiyon durumunda yukarıda bahsedilen iki film ve penetrasyon teorileri kullanılır . Her durum için her fazda ideal bir karışma olduğu kabul edilmiştir.

İlk model olarak, 1920'den bu yana geliştirilen iki film teorisine göre faz sınır yüzeyinin (arayüzey) her iki tarafında laminar sınır filmlerinin olduğu kabul edilmiştir (Şekil 1.1.). Her iki tarafta da faz sınır yüzeyi ve ilgili faz derinliği arasında bir konsantrasyon düşüşü olmalıdır. Faz sınır yüzeyinde yalnızca termodinamik denge etkindir.



Şekil 1.1. İki Film Teorisi'ne Göre Konsantrasyon Profili

x yönünde filmin akış hızı sıfır olursa, bu yöndeki kütle transferi sadece moleküler difüzyonla başarılır. Böylece birim zaman ve birim yüzey alanında

sıvı içine taşınan madde miktarı Fick'in 1.Kanununa göre hesaplanır. Buna göre 1.Fick Kanunu;

$$N = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} \quad (1.1.)$$

eşitliği ile ifade edilir.

Bu ifadedeki,

N : Molar akı (mol/m²s)

D :Difüzyon katsayısı (m²/s)

C : Konsantrasyon (mol/m³)

X : Arayüzeyden faz içine doğru mesafe (m)

Film içinde lineer bir konsantrasyon gradyenti kabulü altında bu ifade integre edilerek;

$$N = D \frac{C^* - C_o}{\delta_L} \quad (1.2)$$

eşitliği elde edilir. Bu ifadedeki,

C* : Arayüzey konsantrasyonu (mol/m³)

C_o : Ana sıvı içinde ki gaz konsantrasyonu (mol/m³)

δ_L : Sıvı film kalınlığı (m)

şeklinde ifade edilir. Buna göre (1.2.) eşitliği konsantrasyon gradyenti ve kütle transfer katsayısı dikkate alınarak yazılırsa,

$$N = k_L (C^* - C_o) \quad (1.3)$$

eşitliği elde edilir. Bu ifadedeki k_L , sıvı tarafı kütle transfer katsayısı,

$$k_L = \frac{D}{\delta_L} \quad (1.4)$$

eşitliği ile yazılır.

Higbie'nin öne sürdüğü penetrasyon teorisine göre sıvı fazın derinliklerinden hareket eden türbülans topları (eddy) faz yüzeyine ulaştıktan sonra orada belli bir temas zamanı içinde gaz ile yüklenirler ve sonra tekrar fazın içine geri

Bu modelde kütle bilançosu 2.Fick Kanunu'na göre hesaplanır. Buna göre II.Fick Kanunu;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.5)$$

eşitliği ile verilmiştir. Bu ifadedeki
t : Zaman (s) ifade etmektedir.

Bu denklemin uygun sınır şartlarında çözümü ile t anına ait sıvı faz elemanı içine madde akısı;

$$N_t = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = (C^* - C_o) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (1.6.)$$

eşitliği ile verilmiştir.

Bu denklemdaki toplam temas zamanı süresince ortalama kütle akı yoğunluğu iki takdime göre hesaplanır.

1.Higbie'ye göre; Bütün elemanlar eşit temas zamanına sahip olmalılar. Buna göre kütle akı;

$$N_t = (C^* - C_o) \sqrt{\frac{4D}{\pi \tau}} \quad (1.7.)$$

eşitliği ile verilmiştir. Bu eşitlikteki,
 τ : Temas zamanı (s) ' nı ifade eder.

2.Danckwerts'e göre;Ortalama temas zamanlı bir kalma zamanı dağılımı kabul edilir. Buna göre kütleli akı;

$$N_t = (C^* - C_o) \sqrt{D \cdot S} \quad (1.8)$$

eşitliği ile verilmiştir. Bu eşitlikteki

S : Ortalama temas zamanı (s) 'nı ifade eder.

(1.7) ve (1.8) eşitlikleri, eşitlik (1.4)'e benzer bir şekilde ifade edilirse ,

$$N_t = k'_L (C^* - C_o) \quad (1.9)$$

şeklinde elde edilmiş olur. Bu eşitlikteki k'_L Higbie modeline göre;

$$k'_L = \sqrt{\frac{4D}{\pi\tau}} \quad (1.10)$$

Danckwerts modeline göre;

$$k'_L = \sqrt{D \cdot S} \quad (1.11)$$

şeklinde belirlenmiştir.

Kimyasal reaksiyonlu gaz absorpsiyonu için spesifik absorpsiyon hız ifadesi türetilirken, difüzyon ve kimyasal reaksiyon hızları birlikte ele alınır. Bu ikisinin nisbi büyüklüklerinin oldukça farklı olabilmelerinden kaynaklanan ve herbirisinin kendi özel analizini gerektiren birçok ihmal söz konusudur.

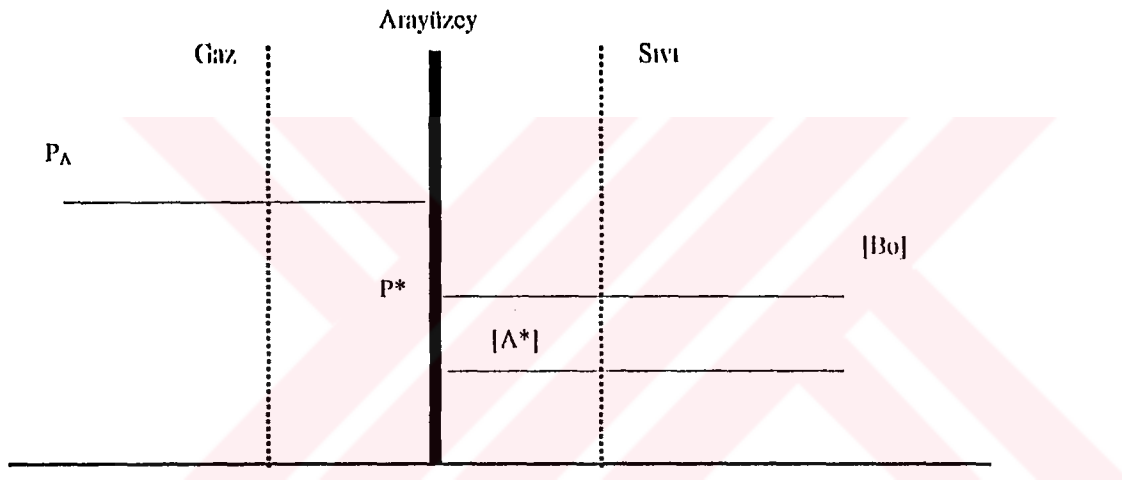
A gazı ile içinde çözünmediği B sıvısı arasındaki bağlantı,



ile verilmiştir. Bu ifadedeki $A(g)$ gaz türünü, Z stokiyometrik kat sayısı, $B (s)$ sıvı türünü ifade eder.

Bu reaksiyon için bu ihtimaller şöyle sıralanabilir:

1. A ile B arasındaki reaksiyon hızı, B fazına A'nın transfer hızından çok daha yavaştır. Bu sebeple reaksiyonun meydana geldiği B fazı çözünen A ile doygundur (Şekil 1.3.).



Şekil 1.3. Çok Yavaş Reaksiyonlar için A ve B'nin Konsantrasyon Profilleri

Difüzyonal faktörlerin önemsiz olduğu bu reaksiyonlar için ürünlerin oluşum hızı homojen kimyasal reaksiyon kinetikleri ile belirlenir. Buna göre spesifik absorpsiyon hızı;

$$N_{AR} a = \ell k_{mn} [A^*]^m [B_0]^n \quad (1.13)$$

eşitliği ile verilmiştir. Bu eşitlikteki

N_{AR} : A'nın spesifik absorpsiyon hızı ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ sn}$)

a : Birim temas hacmi başına gaz-sıvı arayüzey alanı (cm^2/cm^3)

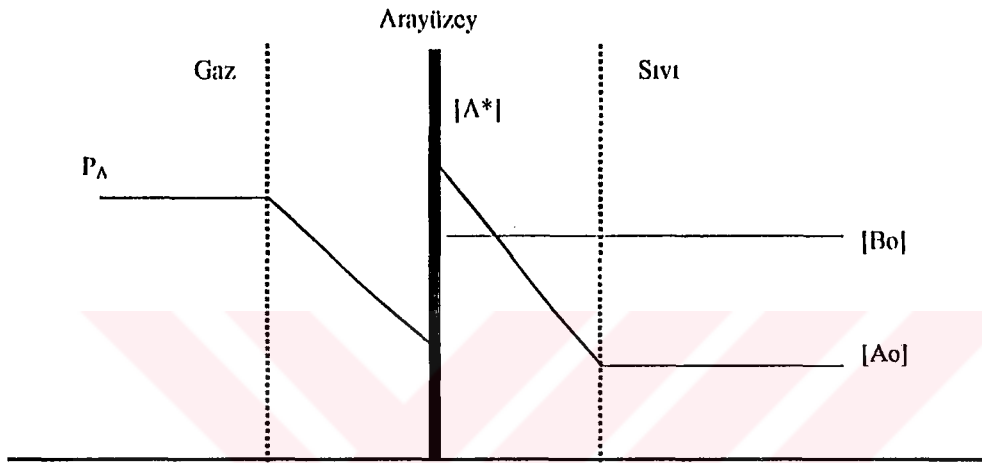
ℓ : B fazının tuttuğu fraksiyonel sıvı hacmi

k_{mn} : m.n mertebeden reaksiyon hız sabiti

$[A^*]$: Arayüzeydeki A konsantrasyonu (mol/cm^3)

$[B_o]$: B fazındaki B konsantrasyonu (mol/cm^3), olarak dikkate alınmıştır.

2. Yavaş reaksiyon durumunda, reaksiyon sıvı fazın derinliklerinde meydana gelir. Ancak, A gazı bulkta sabit bir $[A_o]$ konsantrasyonuna sahiptir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Yavaş Reaksiyonlar İçin A ve B'nin Konsantrasyon Profili

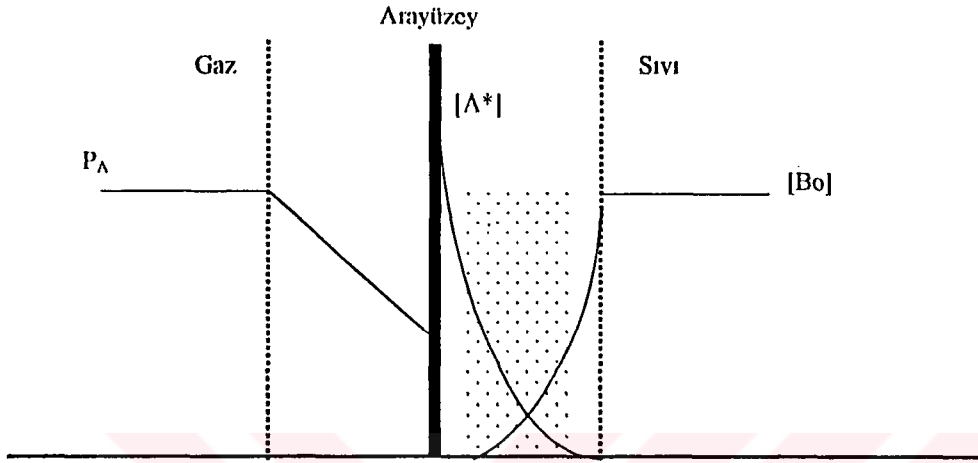
Reaksiyon yavaştır fakat filmde de kütle transferine karşı ciddi bir direnç vardır. Difüzyon hızının reaksiyon hızından küçük olduğu bazı özel durumları için A'nın bulkteki konsantrasyonu, $[A_o]$, 0'a eşit olabilir.

Arayüzeydeki kimyasal reaksiyon hızı ile, A'nın arayüzeye difüzyon hızı birbirine eşitlenerek yavaş reaksiyonlar için bir hız ifadesi türetilebilir. Buna göre;

$$\frac{[A^*]}{N_{Ar} a} = \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{k_{mn} [B_o]^n} \quad (1.14)$$

eşitliği elde edilir. Burada, k_L ; kimyasal reaksiyonun olmadığı durumlarda sıvı tarafındaki kütle transfer katsayısıdır.

3. Hızlı reaksiyon halinde reaksiyon tamamen sıvı film içinde gerçekleşecek kadar hızlıdır. Sıvı film içinde A ve B'nin birlikte bulunduğu bir reaksiyon bölgesinden bahsedilir (Şekil 1.5.).



Şekil 1.5. Hızlı Reaksiyonlar için A ve B' nin Konsantrasyon Profilleri

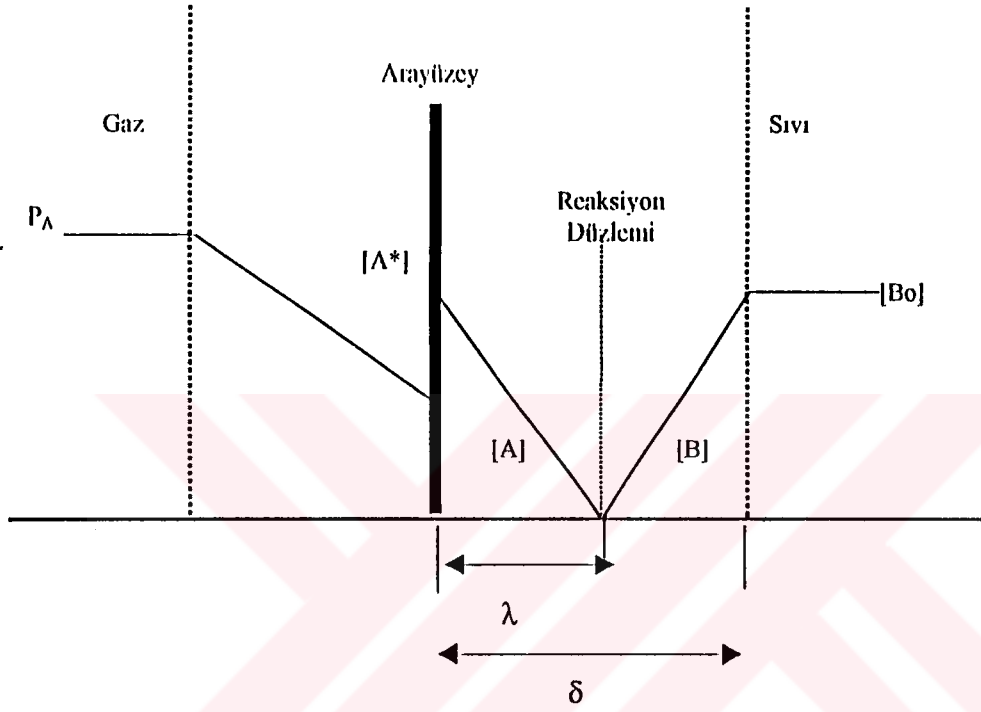
Bu reaksiyon için spesifik kütle transfer hızı ifadesi; A'nın filmdeki eş zamanlı difüzyonu ve reaksiyonu için oluşturulacak olan diferansiyel denklemden yola çıkarak elde edilir. Ayrıca $[B_0]$ konsantrasyonunun çok büyük olduğu ve sıvı film içinde belirgin bir düşüşe uğramadığı hallerde yalancı m. derece reaksiyon mekanizması sözkonusudur.

Bu koşullarda hızlı reaksiyonlar için spesifik absorpsiyon hızı;

$$N_{AR} = [A^*] \sqrt{\frac{2}{m+1}} D_A k_{mn} [A^*]^{m-1} [B_0]^n \quad (1.15)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada D_A , A'nın difüzyon katsayısıdır.

4. Ani Reaksiyonlar; SO_2 gazının, doymunluk altında, sudaki çözünürlüğünü de içeren bu reaksiyonlar o kadar hızlı olur ki A ile B bir arada bulunamaz Arayüzeyden belli bir mesafede bir reaksiyon düzlemi oluşur (Şekil 1.6.). A ve B'nin konsantrasyonlarındaki artışlar bu düzlemin sağa veya sola kaymasına sebep olur.



Şekil 1.6. Ana Reaksiyonlar için A ve B'nin Konsantrasyon Profilleri

$[\text{Bo}]$ konsantrasyonunun çok yüksek olduğu durumlar için reaksiyon düzlemi ve arayüzey çakışmıştır. Hızlı reaksiyonlarda olduğu gibi yalancı m. derece reaksiyondan bahsedilir.

Bu durumda kütle transfer hızı, A ve B'nin sırasıyla arayüzeyden ve bulk fazdan reaksiyon düzlemine difüzyon hızları ile belirlenir.

Yukarıda maddeler halinde (1,2,3,4) sunulan reaksiyonlar için spesifik absorpsiyon hız ifadeleri iki film teorisi baz alınarak geliştirilmiş olan eşitliklerdir.

Bu çalışmaya da esas alınan ani reaksiyonlu kütle transferi için spesifik kütle transfer hız ifadesinin her iki teoriye göre ayrı ayrı çıkarılışları gereği vardır:

İki Film Teorisine Göre:

Bu reaksiyonun iki film Teorisi çözümü nispeten basittir. Kararlı halde çözünen A'nın arayüzey ve reaksiyon düzlemi arasındaki bölgeden ($0 < x < \lambda$) difüzyon hızı, B'nin bulk sıvı faz sınırı ile reaksiyon düzlemi arasındaki bölgeden ($\lambda < x < \delta$) olan difüzyon hızına eşittir (Şekil 1.6). D_B , B'nin difüzyon katsayısı olmak üzere;

$$N_{Ar} = \frac{D_A [A^*]}{\lambda} = \frac{D_B [B_o]}{Z(\delta - \lambda)} \quad (1.16)$$

eşitliği elde edilir. Gerekli düzeltmeler yapılarak bu eşitlik ;

$$\frac{\delta}{\lambda} = \frac{Z D_A [A^*] + D_B [B_o]}{Z D_A [A^*]} \quad (1.17)$$

şekline dönüştürülür. Bu eşitlikte λ reaksiyon düzlemi ile ara yüzey arasındaki mesafedir. δ ise sınır tabaka kalınlığını ifade etmektedir.

(1.16) ve (1.17) denklemlerinden λ elimine edilerek ani reaksiyonlar için spesifik kütle transfer hız eşitliği aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$N_{Ar} = k_L [A^*] \left(1 + \frac{[B_o]}{Z [A^*]} \frac{D_B}{D_A} \right) \quad (1.18)$$

Bu çalışmaya da esas alınan ani reaksiyonlu kütle transferi için spesifik kütle transfer hız ifadesinin her iki teoriye göre ayrı ayrı çıkarılışları gereği vardır:

İki Film Teorisine Göre:

Bu reaksiyonun iki film Teorisi çözümü nispeten basittir. Kararlı halde çözünen A'nın arayüzey ve reaksiyon düzlemi arasındaki bölgeden ($0 < x < \lambda$) difüzyon hızı, B'nin bulk sıvı faz sınırı ile reaksiyon düzlemi arasındaki bölgeden ($\lambda < x < \delta$) olan difüzyon hızına eşittir (Şekil 1.6). D_B , B'nin difüzyon katsayısı olmak üzere;

$$N_{AR} = \frac{D_A [A^*]}{\lambda} = \frac{D_B [B_o]}{Z(\delta - \lambda)} \quad (1.16)$$

eşitliği elde edilir. Gerekli düzeltmeler yapılarak bu eşitlik ;

$$\frac{\delta}{\lambda} = \frac{Z D_A [A^*] + D_B [B_o]}{Z D_A [A^*]} \quad (1.17)$$

şekline dönüştürülür. Bu eşitlikte λ reaksiyon düzlemi ile ara yüzey arasındaki mesafedir. δ ise sınır tabaka kalınlığını ifade etmektedir.

(1.16) ve (1.17) denklemlerinden λ elimine edilerek ani reaksiyonlar için spesifik kütle transfer hız eşitliği aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$N_{AR} = k_L [A^*] \left(1 + \frac{[B_o]}{Z [A^*]} \frac{D_B}{D_A} \right) \quad (1.18)$$

Bu eşitlikteki parantez içindeki ifade yüksek $[B_0]$ konsantrasyonları için;

$$\frac{[B_0]}{Z[A^*]} \frac{D_B}{D_A} \gg 1 \quad (1.19)$$

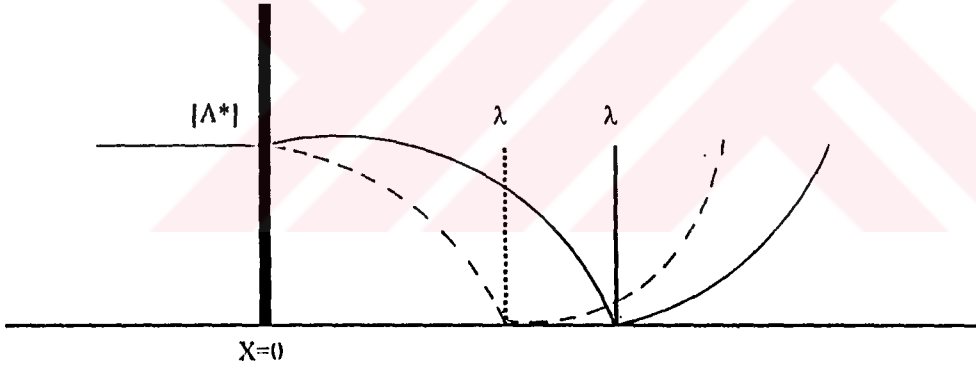
olduğuna göre (1.18) ifadesi;

$$N_{AR} \approx k_L \frac{[B_0]}{Z} = \frac{D_B}{D_A} \quad (1.20)$$

şekline dönüştürülerek yeniden ifade edilmiştir.

Penetrasyon Teorisine göre;

Bu teoriye göre difüzyon prosesinin geçiş doğasından reaksiyon düzleminin konumu zamanla değişir. Reaksiyon ile B tüketildikçe devamlı olarak reaksiyon düzlemi arayüzeyin ilerisine doğru hareket eder (Şekil 1.7.).



Şekil 1.7. Ani Bir Reaksiyon İçin Penetrasyon Teorisinin Öngördüğü Tipik Konsantrasyon Profilleri.

II.Fick Kanunu'na dayanan bu mekanizma A için;

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2[A]}{\partial x^2}, \quad 0 < x < \lambda(t) \quad (1.21)$$

matematiksel bağıntı verilmiştir. Aynı bağıntı B için,

$$\frac{\partial[B]}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2[B]}{\partial x^2}, \lambda(t) < x \quad (1.22)$$

bağıntısı yazılmıştır. Bu diferansiyel denklemler t ve x bağılı olarak ;

$$t=0, \quad x=x, [B] = [B_0], [A]=0 \quad (1.23)$$

$$t>0, \quad x=0, [A]= [A^*] \quad (1.24)$$

$$t>0, \quad x= \lambda(t), [A]= [B]=0 \quad (1.25)$$

ifadeleri yazılırsa,

$$ZD_A \frac{\partial[A]}{\partial x} = D_B \frac{\partial[A]}{\partial x}, x = \lambda(t) \quad (1.26)$$

eşitliği yeniden verilmiştir. Bu ifadenin başlangıç ve sınır şartları için çözülerek arayüzeydeki kütle transfer hızı;

$$N_{A(0)} = -D_A \left(\frac{\partial[A]}{\partial x} \right) = \frac{[A^*]}{\operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{\alpha}{D_A}} \right)} \frac{D_A}{\pi t} \quad (1.27)$$

eşitliği ile verilmiştir. Burada α şöyle verilir:

$$1 - \operatorname{erf} \sqrt{\frac{\alpha}{D_B}} = \frac{[B_0]}{Z[A^*]} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \operatorname{erf} \sqrt{\frac{\alpha}{D_A}} \exp \left(\frac{\alpha}{D_A} - \frac{\alpha}{D_B} \right) \quad (1.28)$$

Eşitliği ile verilmiştir. Aynı şekilde bir t_E , ortalama temas zamanı üzerinden spesifik kütle transfer hızı;

$$N_{AR} = \frac{1}{t_E} \int_0^{t_E} N_{AR}(t) dt = 2 \frac{[A^*]}{\text{erf} \left(\sqrt{\frac{\alpha}{D_A}} \right)} \frac{D_A}{\pi t_E} \quad (1.29)$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklem;

$$\frac{[B_0]}{Z[A^*]} > 3 \quad (1.30)$$

değerleri için şöyle verilebilir:

$$N_{AR} = k_L [A^*] \sqrt{\frac{D_A}{D_B}} \left(1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{[B_0]}{Z[A^*]} \right) \quad (1.31)$$

Yüksek $[B_0]$ konsantrasyonları için (1.19) ifadesiyle verilen koşula göre (1.31) eşitliği;

$$N_{AR} = k_L \frac{[B_0]}{Z} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \quad (1.32)$$

şeklinde kısaltılarak yeni bir eşitlik halinde yazılmıştır.

Difüzyon ve kimyasal reaksiyonun kütle transferine katılımına ait ilişki "Hatta" sayısı ile belirlenir. Hatta sayısı kimyasal reaksiyonlu absorpsiyonda reaksiyon mekanizmasının ve dolayısıyla prosesi tanımlayıcı denklemlerin seçiminde kullanılan bir faktördür. Bu boyutsuz sayı; sınır tabakasında A'nın maksimum

dönüşümünün difüzyon ile arayüzeye taşınan A'nın miktarına oranıdır ve M ile gösterilir. Buna göre;

$$\sqrt{M} = \frac{\left(\frac{2}{m+1} D_A k_{mn} [A^*]^{m-1} [B_o]^n \right)^{1/2}}{k_L} \quad (1.33)$$

eşitliği ile verilir.

$M < 1$ ise, çok yavaş reaksiyonlarda olduğu gibi reaksiyon sıvı fazın derinliklerinde olur.

$M < 1$ ise; yavaş reaksiyonlarda olduğu gibi reaksiyon sıvı faz sınırının gerisinde gerçekleşir.

$M > 3$ ise; oluşan reaksiyon çok hızlı veya ani reaksiyondur.

Bu tür proseslerde kimyasal reaksiyonun absorplanma potansiyeline olan katkısını belirlemek için ise bir "artış faktörü" tanımlanır. Artış faktörü kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon hızının, saf difüzyonal hıza oranıdır ve özellikle hem difüzyon hem kimyasal reaksiyon hızının yüksek olduğu hızlı ve ani reaksiyonlarda önemli bir parametredir. ϕ ile gösterilen bu faktör;

$$\phi = \frac{N_{Ar}}{k_L [A^*]} \quad (1.34)$$

eşitliği ile verilmiştir.

Bu ifade ani ve irreversibl bir kütle transferi prosesi için artış faktörleri (1.18) deki iki film teorisine göre yazılırsa,

$$\phi = 1 + \frac{[B_0]}{Z[A^*]} \frac{D_B}{D_A} \quad (1.35)$$

eşitliği ile ifade edilmiştir. Yüksek $[B_0]$ konsantrasyonları için (1.19) denklemiyle verilen koşula göre;

$$\phi = \frac{[B_0]}{Z[A^*]} \frac{D_B}{D_A} \quad (1.36)$$

eşitliği ile verilmiştir.

Karlson ve Bjerle (1980 a) nin Penetrasyon Teorisi esası üzerine irreversibl ve ani bir reaksiyon için geliştirdikleri artış faktörü ifadesi ise;

$$\phi = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \sin(\sin(\sigma))} \quad (1.36)$$

şeklinde verilmiştir. Burada σ ;

$$\sigma = \frac{\pi r_B}{4} \left\{ \sqrt{-1 + \left(\frac{4}{qr_B} \right)} / \exp \left(\frac{\pi}{2(1+q) r_B} \right)^2} \right\} \quad (1.37)$$

eşitliği ile verilmiştir. Bu eşitlikte

$$r_B = \frac{D_B}{D_A}, \quad q = \frac{[B_0]}{Z[A^*]}$$

şeklinde ifade edilmiştir.

(1.20) veya (1.32) denklemlerinden kütle transfer hızının A konsantrasyonundan bağımsız olduğu görülür. Gaz absorpsiyonu için A'nın konsantrasyonundan olan bağımsızlık spesifik absorpsiyon hızının A'nın kısmi basıncından olan bağımsızlığına işaret eder.

(1.20) ve (1.32) denklemlerine göre iki film Teorisi'nde hız, doğrudan difüzivite oranlarına bağlı iken Penetrasyon Teorisi'nde bu oranların karaköküne bağlıdır. Dolayısıyla herhangi bir sistemde iki denklem arasındaki fark pratik amaçlar için küçüktür (32).



2.MATERYAL VE METOD

2.1.Deneysel Çalışmalar

SO₂ gazının doygunluk altındaki habbesel çözünürlüğünün ele alındığı çalışma için Şekil 3.1'de verilen deney dizayn edilerek kurulmuştur. Ayrıca habbe çaplarının belirlenmesi amacıyla yapılan kayıt işlemlerinde Sony marka bir video kamera kullanılmıştır.

2.1.1.Deney Düzeneği

Şeffaf plastik malzemeden yapılan gaz habbe kolonu 200 cm boyunda ve 8,5 cm çapında dairesel kesitli olan bir borudan ibarettir. Bu boru distile edilmiş suyla her bir deney özelliğine göre doldurulmuştur. Hacim ve basınç değerlerinin belirlenmesi amacıyla sırasıyla düzenekte bir düz ve bir U civa manometresi monte edilmiştir, ortam sıcaklığını ölçmek içinde bir civa termometresi kullanılmıştır. Habbesel akışı sağlayabilmek için tıbbi amaçla kullanılan infüzyon setlerinden yapılan bir akış borusu ve bunun uç kısmına 1,6 mm çaplı çelik iğne takılarak deney tüpünden gelen SO₂ gazının sıvı kolonunun alt ucundan sıvı içerisine gönderilmesi için düzenlenmiştir,

2.1.2.Kimyasal Reaktifler

SO₂ gazı ve absorbent olarak seçilen distile suyun yanında kimyasal analiz için Merck kalitesinde NaOH, fenolftaleyn ve H₂O₂ çözeltileri kullanılmıştır.

2.2.Absorpsiyon İşleminin Yürütülmesi

İlk adımı da gaz geçiş hortumu üzerindeki 1 ve 2 vanaları ile gaz tüpünün vanası açılarak bir süre hortumlardan gaz geçişi yapılır ve gazla dolmaları sağlanır. Bu

işlem sırasında düz manometreye bağlı civa dolu huni yardımıyla manometre içindeki hava da boşaltılır. SO_2 tüpünün vanası kapatılır. İkinci adım da vanalar kapatılarak düz manometre yine huni yardımıyla (0) düzeyine kalibre edilir. Daha sonra gaz tüpü vanası açılır ve manometreye istenen hacimde yapılacak deneyin özelliğine göre gaz alınır. Son adımda ise düz manometre ile gaz habbe kolonu arasında gaz geçiş hortumu olarak kullanılan infüzyon setinin ucundaki iğne, belli bir düzeye kadar distile suyla doldurulmuş olan gaz habbe kolonunun taban merkezinden içeriye verilir. Bu esnada mevcut basınç ve sıcaklık değerleri okunur. Ardından 1 ve 2 vanaları kullanılarak belli frekansta gaz habbeleri kolona gönderilir. Her deney sırasında gönderilen gaz miktarı, habbecik sayısı, habbecik çapı ayrı ayrı gözlenmeye çalışılmıştır.

Bu işlemler yapılırken, kolona gaz vermeden hem önce ve gaz geçişi durdurulduktan hemen sonra basınç farkları ve sıcaklık değerleri belirlenir. Gaz habbelerinin kolondan geçişi yapılırken de su ile temas zamanları ve frekansları ölçülür.

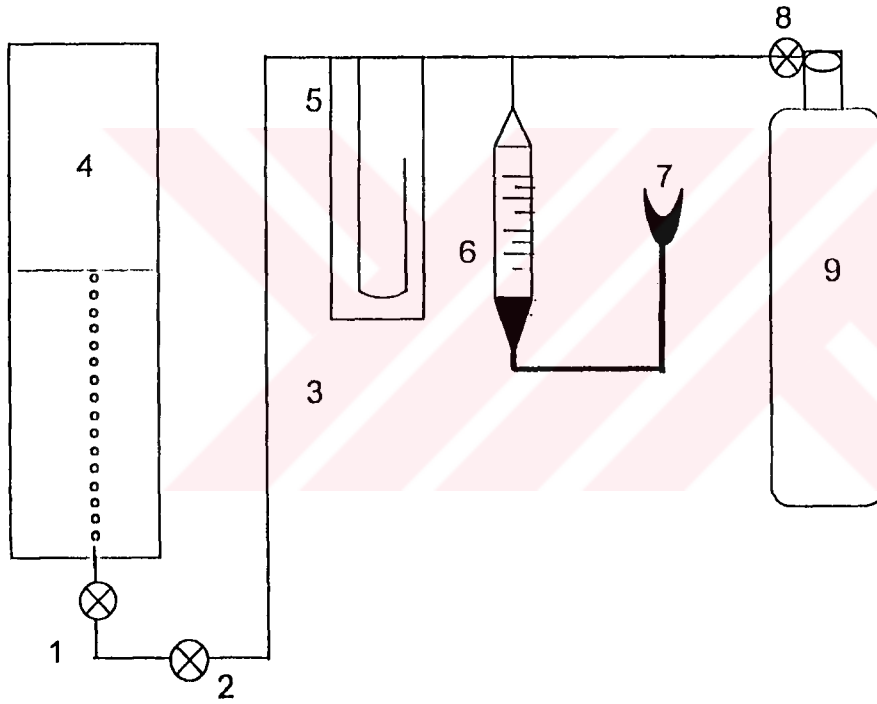
Bu çalışmalar aşağıdaki şartlarda;

<u>Su düzeyi</u>	<u>Gaz hacimleri</u>
25 cm	10 cc
50 cm	20 cc
75 cm	40 cc
	80 cc
	160 cc
	320 cc

Her bir deney yukarıda verilen her bir şarta göre yapılmış ve ayrı ayrı ölçümler yapılmıştır.

2.3.Kimyasal Analiz

Volumetrik titrasyon esasına dayanan kimyasal analiz için gaz habbe kolonunun altındaki bir musluk yardımıyla gaz geçişi durdurulduktan hemen sonra kolondaki su kapalı bir kaba alınıp karışması için iyice çalkalanmıştır. Buradan tartılarak alınan belli hacimde bir numune 1 ml derişik H_2O_2 çözeltisine ilave edilerek yaklaşık 5 dk kadar karıştırılmış ve ardından 10 dk kadar kaynatılmıştır. Aşırı H_2O_2 'nin uzaklaştırılması amacıyla yapılan bu işlemden sonra numune, fenolfitaleyn indikatörlüğünde 0.1 N'lik NaOH ile titre edilmiştir. Sarfedilen NaOH miktarı absorplanan SO_2 gazının miktarının belirlenmesinde kullanılmıştır.



Şekil 2.1.Deney Düzenegi

- | | |
|------|--|
| 1, 2 | : Gaz geçiş hortumu (infüzyon seti) üzerindeki vanalar |
| 3 | : Gaz geçiş hortumu |
| 4 | : Gaz habbe kolonu |
| 5 | : U manometresi |
| 6 | : Düz manometre |
| 7 | : Düz manometreye bağlı civa hunisi |
| 8 | : Gaz tüpünün vanası |
| 9 | : SO_2 deney tüpü |

2.4.Hesaplama

Normalitenin tanımından ve kimyasal kinetik yardımıyla titrasyon sarfiyatından yola çıkılarak absorplanan SO₂ gazının miktarı buna göre;

$$SO_2 \text{ (mol)} = \frac{N.V.10^{-3}}{2 V_N} V_T \quad (2.1)$$

N: NaOH'in normalitesi

V: NaOH sarfiyatı (ml)

V_T: Gaz habbe kolonundaki toplam su hacmi (ml)

V_N: Numune hacmi (ml)

Yine akı tanımından ve (2.1) ifadesinden yararlanarak;

$$N_A = \frac{\text{Absorplanan SO}_2 \text{ (mol)}}{S_T.t} \quad (2.2)$$

eşitliği elde edilir. Burada;

S_T: Habbelerin toplam yüzey alanı (m²)

t: Temas süresi (s)

Diğer taraftan akı;

$$N_A = k_L ([A^*] - [A_0]) \quad (2.3)$$

İfadesine eşittir. Ve çok küçük t değerleri için;

$$[A_0] = 0 \quad (2.4)$$

alınarak k_L değeri (2.2) ve (2.3) eşitliğinden faydalanılarak bulunmuştur. Burada [A*], SO₂'nin sudaki çözünürlüğüdür ve literatürden bulunmuştur (33).

<u>Basınç</u>	<u>SO₂ gazının sudaki çözünürlüğü</u>
664 mmHg	1,075 mol/m ³
646 mmHg	1,046 mol/m ³
628 mmHg	1,016 mol/m ³

olarak bulunmuştur.



3.SONUÇ

Kolondan geçen habbelerin frekansları, 2 s^{-1} olacak şekilde ayarlanmıştır ve her bir habbe için ölçülen ortalama temas süreleri şöyledir:

<u>Su düzeyi</u>	<u>Temas süresi</u>
25 cm	3,7 s
50 cm	8,3 s
75 cm	11,7 s

Her bir gaz hacmi için ortalama geçiş süreleri;

<u>Gaz hacmi</u>	<u>Geçiş süresi</u>
10 cc	1,5 dk
20 cc	2,7 dk
40 cc	7 dk
80 cc	15 dk
160 cc	30 dk
320 cc	60 dk

olarak ayrı ayrı ölçülmüştür.

Buna göre her bir gaz hacminde kolona verilen ortalama habbe sayısı, n ;

$$n = t_r \cdot f \cdot 60 \quad (3.1)$$

f : Kolondan geçen habbelerin frekansları (s^{-1})

t_r : Geçiş süresi (dk)

eşitliğinden yararlanılarak her bir deneydeki habbe sayısı gaz hacmine göre aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

<u>Gaz Hacmi</u>	<u>n</u>
10 cc	180 Adet
20 cc	324 Adet
40 cc	840 Adet
80 cc	1800 Adet
160 cc	3600 Adet
320 cc	7200 Adet

Ayrıca SO₂ habbelerinin kolon içerisindeki hareketleri incelenmiştir. SO₂ habbelerinin çapı bir kamera yardımıyla kaydedilmiştir. Alınan kayıtlardan habbeler küresel olarak gözlendi ve yarı çapları yaklaşık 1 mm civarında olduğu belirlenmiştir. Buradan bir habbenin yüzey alanı;

$$S=4\pi r^2= 12,57 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \quad (3.2)$$

olarak hesaplanmıştır.

Habbe adedi dikkate alınarak toplam yüzey alanı S_T;

<u>Habbe</u>	<u>S_T · 10⁻²</u>
180 Adet	0,23 m ²
324 Adet	0,41 m ²
840 Adet	1,06 m ²
1800 Adet	2,26 m ²
3600 Adet	4,53 m ²
7200 Adet	9,05 m ²

şeklinde ayrı ayrı hesaplanmıştır.

DeneySEL sonuçlardan absorplanan gaz miktarı (2.1) eşitliği kullanılarak belirlenmiştir ve buradan yola çıkılarak (2.2), (2.3) ve (2.4) ifadeleri yardımıyla akı ve kütle transfer katsayıları hesaplanmıştır.

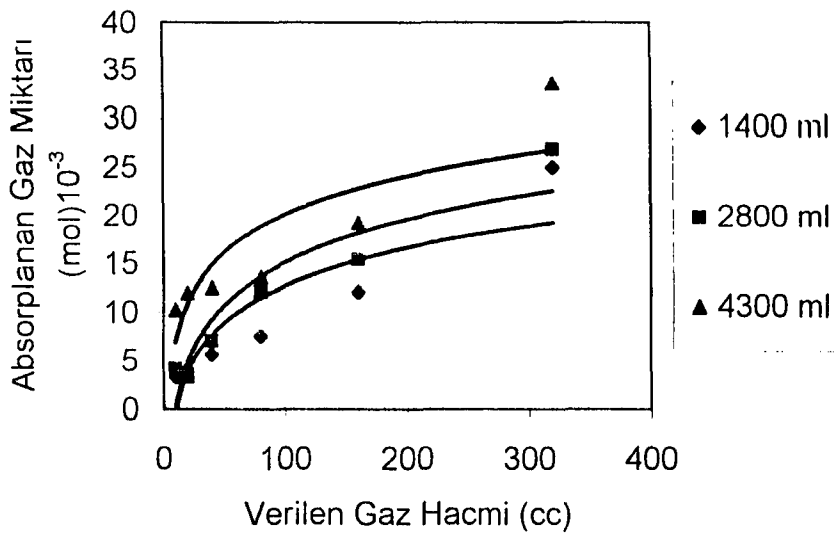
Deneysel çalışmalardan ve hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ayrı ayrı ölçülerek her bir deneye ait titrasyon sonuçları, tutulan gaz miktarları, kütle transfer akısı ve kütle transfer katsayısı ile ilgili hesaplamalar tablo halinde Tablo 1’de verilmiştir.

Ayrıca hesaplamalar sonucu verilen gaz hacmi ve tutulan gaz miktarı arasındaki değişim grafiki olarak şekil 3.1’de verilmiştir.



Tablo 1. Deney Sonuçları

Su Hacmi (ml)	Gaz Hacmi (cc)	ΔP_1 (cmHg)	T_1 (oC) (Hava)	ΔP_2 (cmHg)	T_2 (oC) (Su)	Numune (ml)	NaOH (ml)	Tutulan gaz (mol) 10^{-3}	N_A (mol/m ² s)	k_L (m/s) 10^{-3}
1400	10	50,8	22,5	46,1	22,5	60,03	2,8	3,27	0,38	0,37
	20	50,8	22,5	39,8	22,5	62,12	3,6	4,06	0,27	0,27
	40	50,8	22,5	29,5	22,5	63,53	5,1	5,62	0,14	0,14
	80	50,8	22,5	10,1	22,5	63,21	6,8	7,53	0,09	0,09
	160	50,8	22,5	10,1	22,5	66,8	11,5	12,05	0,07	0,07
	320	50,8	22,5	10,8	22,5	63,33	22,6	24,98	0,07	0,07
2800	10	51,8	22	46,1	22	64,42	1,9	4,13	0,22	0,21
	20	54,1	21	42,4	21	68,64	1,6	3,26	0,10	0,10
	40	54,1	21	32	21	67,90	3,4	7,01	0,08	0,08
	80	50,8	22	10,1	22	64,78	5,6	12,10	0,06	0,06
	160	50,8	22	10,1	22	63,66	7,0	15,39	0,04	0,04
	320	50,8	22	10,1	22	65,61	12,6	26,89	0,04	0,04
4300	10	49,9	20	44,5	20	65,10	3,1	10,24	0,38	0,35
	20	49,9	20	39,3	20	70,11	3,9	11,96	0,25	0,23
	40	49,9	20	8,3	20	63,74	3,7	12,48	0,10	0,09
	80	49,9	22,5	10,1	22,5	68,09	4,3	13,58	0,05	0,05
	160	49,9	22,5	10,1	22,5	65,14	5,8	19,14	0,04	0,04
	320	49,9	22,5	10,1	22,5	69,19	10,8	33,56	0,03	0,03



Şekil 4.1. Verilen Gaz Hacmine Karşı Tutulan Gaz Miktarı

4.TARTIŞMA

Hava kirliliğinin en önemli ve en yaygın kaynaklarından biri şüphesiz SO_2 'dir. Çeşitli yakma sistemlerindeki kükürt içeren yakıtların kullanımı yüzünden SO_2 fazla miktarda atmosfere atılmaktadır. Bunun önüne geçmek için çeşitli baca gazı desülfürizasyon usulleri çalışılmış ve hâlâ da geliştirme devam etmektedir.

Desülfürizasyon usullerinden biri de sulu yıkama metodudur. Bu metotta su veya sulu çözelti baca gazları ile uygun bir şekilde temas ettirmekte ve suda çözünürlüğü fazla olan kükürtdioksit ortamdaki diğer gazlardan suda çözülerek ayrılmaktadır. Ayrıca bu usul sınav ölçüde suyun SO_2 ile doyurulması, sülfat asidi üretimi işleminde de kullanılmaktadır.

Bu çalışmada çözündürmenin ilk basamağı olarak tek tek habbelerin su ile temasında suya geçiş hızlarının ölçülmesi amaçlanmıştır. Bunun için ince bir uçtan sulu ortama habbeler halinde beslenen saf SO_2 gazının belli su seviyelerindeki hızları, su ile temas süreleri, frekansları, çapları ve bunlara bağlı olarak suya transfer olan kükürtdioksit miktarları ölçülmüştür.

SO_2 gazı içeren habbeciklerden suya bu gazın transferi tabii ki habbeciğin su ile temas yüzeyinden olmaktadır. Bütün şartların sabit olduğu durumda habbeciklerin herbirinden birim yüzey alanından (su ile temas yüzeyindeki) birim zamanda transfer olan miktar aynı olacaktır.

Halbuki burada çalışılan usulde en azından zamanla sudaki çözünen gaz miktarı arttığından itici güç de; (A_0) arttığından) azalmaktadır.

Ayrıca N_{AR} birim zamanda birim transfer yüzeyinden geçen gazın miktarıdır. Bu çalışmada ölçülen miktarlar belli bir zaman aralığında toplam transfer alanı miktarlarıdır.

Habbeciğin çapının (toplam yüzey alanının) değişmesi durumunda toplam transfer olan miktar da buna bağlı olarak değişmelidir. Habbecik hem transfer olan gaz miktarı yüzünden küçülmekte hem de yukarı doğru çıktıkça üstündeki hidrostatik basıncın azalması sonucunda şişmektedir. Ayrıca habbecik içindeki basıncın azalması da yine beklenmelidir. Zira habbeciğin dağılmadan su yüzeyine kadar çıkabilmesi için iç ve dış basınçlarının birbirine eşit olması gereği vardır. Kolonun en altından çıkan habbecik üzerindeki basınç atmosfer basıncı ile hidrostatik basıncın toplamına eşit olacaktır. Habbeciğin su yüzeyine doğru olan hareketi üzerindeki hidrostatik basıncın giderek azalmasına neden olacağından içindeki toplam basınç da giderek azalacaktır.

Habbelerin kolondaki hareketleri esnasında alınan kayıtlardan SO_2 gaz habbeleri iğne ucunda yaklaşık 5 mm çapa kadar büyüdüğü halde uçtan ayrılır ayrılmaz hızla küçülmekte ve yaklaşık 2 mm'lik çapa inmektedir. Kayıt için kullanılan kamera gerek bu hızlı düşüşün daha yakından ve detaylı gözlenmesine gerekse su yüzeyine doğru hareketi esnasında habbede olması beklenen çap değişikliklerinin gözlenmesine ve ölçülmesine teknik olarak imkan vermemiştir.

Çıkan sonuçlar tek tek habbeciklerin temas sürelerinin uzaması halinde suda çözünen kısmının yavaşlayarak ta olsa arttığını göstermektedir. Su seviyesinin artması halinde de suya geçen kısmının arttığı tespit edilmiştir. Çünkü aynı hacimler için su seviyesinin artışı her bir habbeciğin temas süresini arttırmaktadır.

Bulunan rakamsal sonuçlar; yukarıda izah edilen olaylardan beklenenlerle uyum içinde olduğu söylenebilir. Habbecik çaplarının daha hassas bir şekilde ölçülmesi halinde çözünürlük ile habbe geometrisi arasındaki ilişkinin net bir şekilde belirlenebileceği kanaatindeyim.

KAYNAKLAR

1. Flagan, R.L. and Seinfeld, J.H., 1988, Fundamentals of air pollution engineering. Prentice-Hall, New Jersey, p 3.
2. Roy, G.K. and Weisweiler, W., 1982, Absorption of sulfur dioxide by limestone in a high temperature fluidized-Bed. Chem. Eng. Division, 62, 33-36
3. Özer, A.K., Gülaboğlu, M.Ş., Bayrakçeken, S. and Weisweiler, W., 1998, Fosfat kayası ile baca gazı desülfürizasyonu. III. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Erzurum.
4. Sada, E., Kumazawa, H. and Nishimura, H., 1983, Absorption of sulfur dioxide into aqueous double slurries containing limestone and magnesium hydroxide. AIChE Journal, 29, 60-65.
5. Karlsson, H.T., Bengtsson, S., Bjerle, J., Klingspor, J., Nilsson, L.J. and Strömberg, A.M., 1985, Oxidation of sulfite to sulfate in flue gas desulfurization system in processing and utilization of high sulfur coals. Coal Science and Technology Series No. 9, Elsevier, Amsterdam.
6. Wang, J.C. and Himmelblau, D.M., 1964, A kinetic study of sulfur dioxide in aqueous solution with radioactive tracers. AIChE Journal, 574-580.
7. Sada, E., Kamazawa, H. and Hashizume, I., 1981, Further consideration on chemical absorption mechanism by aqueous slurries of sparingly soluble fine particles. Chem. Eng. Sci., 36, 639-642.
8. Sada, E., Kamazawa, H., Hashizume, I. and Nishimura, H., 1982, absorption of dilute SO₂ into aqueous slurries of Ca SO₃, Chem. Eng. Sci., 37, 9, 1432-1435.
9. Sada, E., Kumazawa, H. and Yoshikawa, Y., 1988, Simultaneous removal of NO and SO₂ by absorption into aqueous mixed solutions. AIChE Journal, 34, 7, 1215-1220.
10. Bronikowska, W.P. and Rudzinski, K.J., 1991, Absorption of SO₂ into aqueous systems, Chem. Eng. Sci., 46, 9, 2281-2291.

11. Broeke, W. and Lefers, J., 1984, Absorption and desorption of SO₂ into/from aqueous solutions, *Chem. Eng. Tech.*, 10, 792-830.
12. Schwartz, S.E. 1986, In *Mass-Transport considerations pertinent to multiphase atmospheric systems*; NATO ASI Series, G6, p 415.
13. Gardner, S.A. Watson, L.R., Adewuyi Y.G., Davidovits, P., Zahniser, M.S., Worsnop, D.R. and Kolb, C.E., 1978, *J. Geophys. Res.*, 92, 10887.
14. Worsnop, D.R., Zahniser, M.S., Kolb, C.E., Gardner, J.A., Watson, L.R., Van Doren, J.M., Jayne, J.T. and Davidovits, P., 1989, *J. Phys. Chem.*, 93, 1159.
15. Worsnop, D.R., Zahniser, M.S. and Kolb, C.E., 1990, Uptake of SO₂ (g) by aqueous surfaces as a function of pH: The Effect of chemical reaction at the interface, *J. Phys. Chem.*, 94, 6041-6048.
16. Smolik, J. and Vitovec, J., 1984, Quasistationary evaporation of a droplet into a multicomponent gaseous mixture, *J. Aerosol Sci.*, 15, 545-552.
17. Huckaby, J.L. and Ray, A.K., 1989, Absorption of sulfur dioxide by growing and evaporating water droplets, *Chem. Eng. Sci.*, 44, 12, 2797-2808.
18. Karamchandani, P., Ray, A.K. and Das, N., 1984, Absorption of gases in growing droplets, *Chem. Engng. Commun.*, 30, 67-81.
19. Huckaby, J.L., Ray, A.K. and Stevens, M.M., 1984, Absorption of reactive gases in growing aerosols, *Particle Sci. Technol.* 2, 211-213.
20. Walcek, C., Wang P.K., Topalian, J.H., Mitra S.K. and Pruppacher H.R., 1981, An experimental test of a theoretical model to determine the rate at which freely falling water drops scavenge SO₂ in air, *J. Atmos. Sci.* 38, 871-876.

21. Baboolal, L.B., Pruppacher, H.R. and Topalian, J.H., 1981, A sensitivity study of a theoretical model of SO₂ scavenging by water drops in air., J., Atmos. Sci. 38, 856-870.
22. Green, S.L., Hydro-and Aero-dynamics, 1938, Sir Isaac Pitman and Co., Ltd., London.
23. Yamamoto, T. and Ishii, T., 1987, Effect of surface active materials on the drag coefficients and shapes of single large gas bubbles, Chem. Eng. Sci., 42, 1297-1303.
24. Ishii, T. and Pei, D.C.T., 1980, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 58, 25.
25. Greene, C.H. and Gaffney, R.F. 1959, J. Am. Ceram. Soc., 42, 271.
26. Krieger, I.M., Mullolland, G.W. and Dickey 1967, J. Phys. Chem., 71, 1123.
27. Duda, J.L. and Urentas J.S., 1969, Mathematical analysis of bubble dissolution, AIChE Journal, 15, 351-356.
28. Aris, R., 1997, Mass transfer from small ascending bubbles, Chem. Eng. Sci., 52, 4439-4446.
29. Lewis, W.K. and Whitman, W.G., 1924, Principles of Gas Absorption, Ind. Eng. Chem., 16, 1215.
30. Higbie, R., 1935, The Rate of Absorption of pure gas into a still liquid during short periods of exposure, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 31, 365.
31. Danckwerts, P.V., 1951, Significance of liquid film coefficients in gas absorption, Ind. Eng. Chem., 43, 1460.
32. Doraiswamy, L.K. and Sharma. M.M., 1983, Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples, and Reaktör Design, p 17-42.
33. Golderberg, R.N., and Purker, V.B., 1985, Thermodynamics of solution of SO₂ in water and of aqueous sulfur dioxide solution. A.I. Ch. E.J. 23, 538544.