行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

酮類異構物在人工濾料生物濾床之反應動力模式分析 研究成果報告(精簡版)

計	畫	類	別	:	個別型
計	畫	編	號	:	NSC 95-2221-E-216-019-
執	行	期	間	:	95年08月01日至96年07月31日
執	行	單	位	:	中華大學土木與工程資訊學系

計畫主持人: 詹武忠

計畫參與人員:碩士班研究生-兼任助理:張仕政、何淑娟、郭宏修

處 理 方 式 : 本計畫涉及專利或其他智慧財產權,2年後可公開查詢

中華民國 96年10月24日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

酮類異構物在人工濾料生物濾床之反應動力模式分析 (Studies on the kinetic model analysis of ketone compounds in the synthetic filter material biofilter)

計畫類別: 個別型計畫 計畫編號: NSC 95-2221-E-216-019 執行期間: 95年8月1日至96年7月31日

計畫主持人: 詹武忠 教授

計畫參與人員:張仕政、何淑娟、郭宏修

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交):精簡報告

執行單位:中華大學土木與工程資訊學系

中華民國 96 年 10 月 24 日

本研究探討在不同進口污染物濃度,丙酮、丁酮和甲基異丙酮等酮類化合物於對數生 長期與穩定期之反應動力行為及分子結構對於反應動力的影響。對數生長期:微生物於生 物濾床內的生長速率會有一最佳平均進口濃度,當污染物平均進口濃度小於最佳平均進口 濃度,溶入生物液相膜的污染物對微生物無明顯毒害現象。當污染物平均進口濃度大於最 佳平均進口濃度時,溶入生物液相膜的污染物會毒害、抑制微生物的生長。微生物於各物 種環境的最佳生長速率,以丁酮最快,甲基異丙酮次之,丙酮最慢。物種濃度的增加對於 微生物生長速率毒害的程度,以丁酮最大,甲基異丙酮次之,丙酮最小。穩定期:微生物 分解丙酮、丁酮和甲基異丙酮的反應動力皆屬於反應控制的零階反應。微生物於生物濾床 內的分解污染物的速率會有一最佳平均進口濃度,當污染物平均進口濃度小於最佳平均進 口濃度時,反應速率隨平均進口濃度的增加而增加。當污染物平均進口濃度大於最佳平均進 違口濃度時,反應速率隨平均進口濃度的增加而降低。微生物分解污染物的最佳反應速率, 以丙酮最快,丁酮次之,甲基異丙酮最差。物種濃度的增加對於微生物反應速率毒害的程 度,以丁酮最大,甲基異丙酮表之,丙酮最小。濾床對於丙酮、丁酮和甲基異丙酮的最大 去除能力分別為 0.157、0.127 和 0.101 g-C/hr-kg packing。

關鍵字:酮類化合物、人工濾料、生物濾床、反應動力模式、抑制現象

ABSTRACT

In this study, the biochemical kinetic behaviors of ketone compounds in a composite bead biofilter were investigated. For the microbial growth process, the relationship of microbial growth rate with inlet concentration appeared an optimal concentration. The microbial growth rate increased with increasing inlet concentration in the inlet concentration less than the optimal concentration, and it decreased with increasing inlet concentration in the inlet concentration higher than the optimal concentration. The order of microbial growth rate at the optimal concentration was methyl ethyl ketone (MEK) > methyl isopropyl ketone (MIPK) > acetone. The degree of inhibitive effect resulting from increasing inlet concentration was MEK > MIPK > acetone in the range of inlet concentration higher than the optimal concentration. Zero-order kinetic with the reaction rate limitation was the most adequate biochemical reaction model. For the biochemical reaction process, the relationship of biochemical reaction rate with inlet concentration also appeared an optimal concentration. The biochemical reaction rate increased with increasing inlet concentration in the inlet concentration less than the optimal concentration, and it decreased with increasing inlet concentration in the inlet concentration higher than the optimal concentration. The order of biochemical reaction rate at the optimal concentration was acetone > MEK > MIPK. The degree of inhibitive effect resulting from increasing inlet concentration was MEK > MIPK > acetone in the range of inlet concentration higher than the optimal concentration. The maximum elimination capacity of acetone, MEK and MIPK was 0.157、0.127 和 0.101 g-C/hr-kg packing, respectively.

keywords: ketone compounds; synthetic filter material; biofilter; reaction kinetic model; inhibitive effect

二、計劃緣由與目地

目前應用於處理揮發性有機化合物的技術包含焚化、吸附、冷凝、生物處理等,其中 以生物處理法具備操作簡單、成本低廉和無二次污染等特性,而最廣為使用。生物濾床的 作用原理為將廢氣通過多孔隙填充材料,廢氣中的揮發性有機化合物藉由擴散作用進入附 著於多孔隙填充材料的生物膜中,此時揮發性有機化合物被微生物當作碳源利用,而被分 解成二氧化碳與水後,排放至大氣中。傳統生物濾床在操作上具有高壓損、結塊、濾床酸 化、管流等現象,使得去除揮發性有機化合物的效能不易維持,因此為提升長期操作的穩 定性及高效率的去除揮發性有機化合物,本實驗室自行合成開發含營養源(KNO₃)之 PVA/ 泥炭土/活性碳複合材料做為填充濾料,實驗證實此人工濾料具備粒徑均一、高抗壓縮性、 高保水能力和高緩衝能力等特性,除可改善傳統填充濾料之缺點,且適於量產可節省成本。 (1)

隨著半導體產業的快速成長,有機溶劑的丙酮與丁酮大量的使用,這些溶劑的排放使 得鄰近區域的居民健康和生活品質受到嚴重威脅。雖然有些文獻研究以生物濾床處理丙酮 ⁽²⁻⁴⁾及丁酮⁽⁵⁻⁸⁾,然而,使用於生產農藥和染料中間體的甲基異丙酮,已被大量地排放至大氣 中,其對人體也會造成直接的吸入性傷害,但是至今,有關以生物濾床處理甲基異丙酮的 文獻寥寥無幾。因此,本研究擬探討以人工濾料處理丙酮、丁酮和甲基異丙酮等酮類化合 物的效率,並比較污染物進口濃度和分子結構對於反應動力行為的影響。

三、研究方法

本研究所採用的人工濾料為含硝酸鉀營養源之 PVA/泥炭土/活性碳人工濾料,其製作過程是採本實驗室已開發成功的製程^{(1)。}

四、結果與討論

一般細菌細胞培養增殖曲線分為適應期、對數成長期及穩定期。適應期的微生物是不 進行分裂繁殖,存活細胞的數目不增加,只在適應新的環境,此階段基質的利用是被濾料 本身及其所含水份的吸附與吸收。對數成長期的微生物逐漸適應環境,微生物開始進行快 速分裂繁殖且存活細胞的數目呈對數成長,此階段基質的利用是提供微生物分裂繁殖所需 的養份。穩定期的微生物是存活的細胞數目維持一定值,此時基質的利用是維持微生物穩 定數目所需的量。

在空氣流量為 0.102 m³/h,操作溫度為 30℃,污染物進口濃度為 50~600ppm 之酮類化 合物去除率與操作時間 t 關係,以 ln(C/C₀)對 t 作圖,如圖 1 所示(以丙酮平均進口濃度 400 ppm 為例)。由圖 1 知,ln(C/C₀)與 t 的關係曲線可依細胞增殖曲線分為適應期(I)、對數成長 期(II)及穩定期(III)等三期。本研究只探討進口平均濃度與酮類化合物等操作因子對於對數 成長期、穩定期階段和濾床去除能力的影響。

3



圖 1 丙酮平均進口濃度 400 ppmv, ln(C/C₀)與操作時間(t)關係。
I:適應期,Ⅱ:對數生長期,Ⅲ:穩定期

4.1 對數生長期

由於濾料中微生物質量難以精準量測,且微生物增殖量正比於微生物代謝基質量,故 對數生長期微生物生長速率可表示為

$$\frac{dC}{dt} = -k_g t \tag{1}$$
$$\ln(\frac{C}{C_0}) = -k_g t \tag{2}$$

式中: C_0 :污染物進口濃度(ppmv),C:污染物出口濃度(ppmv), k_g :生長速率(hr⁻¹)。由(2) 式知,以 ln(C/C₀)對操作時間 t 作圖,則 ln(C/C₀)與 t 呈現線性關係,其斜率 k_g 值可視為微 生物生長速率。由圖 1 之對數生長期(II)及(2)式,可求得微生物於各酮類化合物及污染物進 口濃度之生長速率 k_g 值。

4.1.1 對數生長期生長速率與平均進口濃度之關係

酮類化合物之生長速率 kg值與平均進口濃度之關係,如圖2所示。由圖知,丙酮、丁 酮及甲基異丙酮之生長速率 kg值與平均進口濃度之關係曲線均為有極大值的開口向下曲 線,最大值 kg所對應的平均進口濃度稱為最佳平均進口濃度,當平均進口濃度低於此最佳 平均進口濃度,微生物之生長速率 kg值隨著平均進口濃度增加而增加,高於此最佳平均進 口濃度,微生物之生長速率 kg值隨著平均進口濃度增加而降低。丙酮、丁酮及甲基異丙酮 的最大生長速率分別為 0.0709、0.348 及 0.166 hr⁻¹,其所對應的最佳平均進口濃度分別為 80、89 及 122 ppmv。已知丙酮、丁酮及和甲基異丙酮的亨利常數分別為 5.53 x10⁻⁵、6.63x10⁻⁵ 和 9.26x10⁻⁵ atm/mol-m³。⁽⁹⁾由於生物膜為液相膜,現以亨利定律計算於最佳進口濃度時, 丙酮、丁酮及和甲基異丙酮溶入液相膜中的平衡濃度 C_{eq} 值分別為 1.45、1.34 及 1.32 mol/m³。這結果顯示,丙酮、丁酮及甲基異丙酮對於微生物的毒害均有一臨界量,當污染 物平均進口濃度小於最佳平均進口濃度,溶入生物膜中污染物的量尚未超過對於微生物毒



圖 2 對數生長期,生長速率(kg)與平均進口濃度(C₀)之關係:(■)丙酮,(▲)丁酮,(◆) 甲基異丙酮

害的臨界量,所以溶入的污染物可以完全被微生物利用,因此微生物的生長速率隨著平均 進口濃度的增加而增加。當污染物平均進口濃度大於最佳平均進口濃度,溶入生物膜污染 物的量超過會毒害微生物的臨界量,使得微生物的生長受到抑制,因此微生物的生長速率 隨著平均進口濃度的增加而降低。當平均進口濃度大於 200 ppmv,由於溶入生物膜污染物 的量對於微生物的毒害維持在某一程度以上,因此,微生物的生長速率隨平均進口濃度的 增加而漸趨近於一穩定值,分別為 0.0164、0.0147 和 0.0087 hr⁻¹。

4.1.2 對數生長期生長速率與物種之關係

丙酮、丁酮及甲基異丙酮於最佳平均進口濃度之最大生長速率 kg·opt 分別為 0.0709、 0.348 及 0.166 hr⁻¹,此結果顯示,微生物於各物種環境的生長速率為丁酮 > 甲基異丙酮 > 丙酮,即丁酮最容易被微生物利用為碳源,而丙酮最不容易。在平均進口濃度範圍為 200~600 ppmv,丙酮、丁酮和甲基異丙酮之 kg·avg 分別為 0.0164、0.0147 和 0.0087 hr^{-1。}此結果顯示, 微生物於各物種環境的生長速率為丙酮 > 丁酮 > 甲基異丙酮,即在此高濃度範圍,丙酮 最容易被微生物利用為碳源,而甲基異丙酮最不容易。由丙酮、丁酮和甲基異丙酮的 kg·opt/kg·avg 比值分別為 4.32、23.67 和 19.08 知,物種濃度的增加對於微生物生長速率毒害的程度,以丙酮為最小,這結果與上一節計算出各物種對於微生物毒害的臨界量以丙酮為最高,相 符合。

4.2 穩定期

生物濾床於穩定期的反應動力,依 Ottengraf⁽¹⁰⁾所提出分別為一階反應、反應控制零階 反應及擴散控制零階反應的三種動力模式,其反應方程式分別為:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_1 \bullet \theta \qquad -\text{Pri} \mathcal{D} \mathfrak{E}$$
(3)

$$C_0 - C = k_0 \cdot \theta$$
反應控制零階反應(4) $1 - \left(\frac{C}{C_0}\right)^{1/2} = k_d \cdot \theta$ 擴散控制零階反應(5)

式中C:污染物出口濃度(ppmv), C_0 :污染物進口濃度(ppmv), k_1 , k_0 和 k_d 分別為一階反應、反應控制零階反應和擴散控制零階反應之速率常數, θ 為滯留時間。

穩定期,酮類化合物之出口濃度 C 與滯留時間 θ 之(C-C₀) v.s. θ, ln(C/C₀) v.s. θ 和 1-(C/C₀)^{0.5} v.s. θ 關係如圖 3 所示(以丙酮平均進口濃度 400 ppm 為例)。三種動力模式之相 關係數 R² 值介於 0.9309-0.9998 之間。因此可知,丙酮、丁酮及甲基異丙酮的三種動力模 式關係皆呈現高度正相關,無法判斷反應動力屬於哪一種模式。

現利用修正的 Michaelis-Menten 動力模式⁽¹¹⁾,來判斷穩定期中的微生物屬於哪一種反應動力模式。已知 Michaelis-Menten 動力關係式為:

$$r = \frac{V_{\text{max}} \bullet C}{K_{\text{s}} + C} \tag{6}$$

式中r:反應速率(ppmv/sec),C:污染物濃度(ppmv), V_{max} :最大去除速率(ppmv/sec), K_s : 飽和常數(ppmv)。當 $K_s >> C$ 時,(6)式可簡化成一階反應,方程式如下:



圖 3a 穩定期,丙酮平均進口濃度 $C_0 = 400 \text{ ppmv}$, C_0 -C 與滯留時間 θ 關係



圖 3b 穩定期,丙酮平均進口濃度 $C_0 = 400 \text{ ppmv}$, $\ln(C/C_0)$ 與滯留時間 θ 關係



圖 3c 穩定期,丙酮平均進口濃度 $C_0 = 400 \text{ ppmv}, 1 - (C/C_0)^{0.5}$ 與滯留時間 θ 關係

當 K_s << C 時,(6)式可簡化成反應控制零階反應,方程式如下: r = V_{max} (8)

當 Ks與 C 之大小關係不屬於前述兩種,則反應屬於擴散控制零階反應。 由於濾床屬於柱狀流反應器(plug flow reactor),因此(6)式可改寫為

$$-Q\frac{dC}{dV_{bed}} = \frac{V_{max} \bullet C}{K_s + C}$$
(9)

式中Q:氣體體積流率(m³/sec), V_{bed} :濾床體積(m³)。將(9)式積分,並代入邊界值:當 V_{bed} =0, C=C₀和當 V_{bed} =V, C=C, 可得

$$\frac{C_0 - C}{\ln \frac{C_0}{C}} = \frac{V_{\text{max}} \bullet V}{Q \bullet \ln \frac{C_0}{C}} - K_s$$
(10)

其中θ=V/Q,因此(10)式可簡化為

$$\frac{C_0 - C}{\ln \frac{C_0}{C}} = \frac{V_{max} \bullet \theta}{\ln \frac{C_0}{C}} - K_s$$
(11)

由(11)式知, $(C_0-C)/\ln(C_0/C)$ 與 $\theta/\ln(C_0/C)$ 呈線性關係, 斜率為 V_{max} , 截距為 K_s 。丙酮、丁酮及甲基異丙酮之(C_0-C)/ $\ln(C_0/C)$ 與 $\theta/\ln(C_0/C)$ 關係如圖 4 所示, 可由圖 4 及(11)式求得丙酮、丁酮和甲基異丙酮之 V_{max} 分別為 7.03、5.25 及 2.29 ppmv/sec, K_s 值分別為 1.06、2.13 和 1.68 ppmv。因 K_s 值遠小於三物種的平均進口濃度 50~600 ppmv, 因此, 可判斷微生物的反應動力屬於反應控制零階反應。



圖 4a 穩定期,丙酮物種之(C₀-C)/ln(C₀/C)與 θ/ln(C₀/C)的關係



圖 4b 穩定期,丁酮物種之(C₀-C)/ln(C₀/C)與 θ/ln(C₀/C)的關係



圖 4c 穩定期,甲基異丙酮物種之(C₀-C)/ln(C₀/C)與 θ/ln(C₀/C)的關係

4.2.1 穩定期反應速率與平均進口濃度之關係

丙酮、丁酮和甲基異丙酮之反應控制零階反應速率 k₀ 與平均進口濃度 C₀ 關係如圖 5 所示。由圖知,丙酮、丁酮及甲基異丙酮之反應速率 k₀ 值與平均進口濃度之關係曲線均為 有極大值的開口向下曲線,最大反應速率 k₀ 值所對應的平均進口濃度稱為最佳進口濃度, 當平均進口濃度低於此最大佳進口濃度,微生物之反應速率 k₀ 值隨著平均進口濃度增加而 增加,高於此最大佳進口濃度,微生物之反應速率 k₀ 值隨著平均進口濃度增加而降低。丙 酮、丁酮及甲基異丙酮於最佳進口濃度所對應的最大反應速率(k₀, opt)分別為 10.08、8.46 及 7.51 sec⁻¹,而所對應的最佳進口濃度分別為 397、119 及 163 ppmv。



圖 5 穩定期,反應控制零階反應速率(k₀)與平均進口濃度(C₀)之關係:
(■)丙酮,(▲)丁酮,(●)甲基異丙酮

4.2.2 穩定期反應速率與物種之關係

丙酮、丁酮和甲基異丙酮的最大反應速率值分別為 10.08、8.46 和 7.51 sec⁻¹。這些結果 顯示,微生物分解污染物的容易程度為丙酮 > 丁酮 > 甲基異丙酮。這可能是甲基異丙酮 的分子結構上有甲基的側鏈基,而丙酮和丁酮為直鏈結構,以致於有側鏈基的甲基異丙酮 較不易被微生物分解。又由上一節知,微生物分解丙酮、丁酮和甲基異丙酮的速率會因為 污染物平均進口濃度的增加而受到抑制,且丙酮、丁酮和甲基異丙酮對於微生物反應速率 受到抑制的最大進口濃度分別為 397、119 和 163 ppmv。這些結果顯示,物種濃度的增加 對於微生物反應速率毒害的程度,以丙酮最小,甲基異丙酮次之,丁酮最大,這結果與 4.1.2 節物種濃度的增加對於微生物生長速率毒害的程度,以丙酮最小,相符合。 4.3 濾床的有機負載與去除能力之關係

濾床去除能力是表示濾料所植種微生物分解利用基質的能力,當所處環境條件改變時,微生物將會因而受到影響,造成去除能力變化。濾床的有機負載與去除能力之計算式 分別為

Loading =
$$\frac{C_0 \bullet Q}{W}$$
 (12)
EC = $\frac{(C_0 - C) \bullet Q}{W}$ (13)

式中,C₀:污染物進口濃度(g-C/m³),C:污染物出口濃度(g-C/m³),Q:氣體體積流率(m³/hr), W:填充濾料乾重(kg)。濾床去除丙酮、丁酮及甲基異丙酮之 EC 與 Loading 關係,如圖 6 所示。由圖知,三種酮類化合物的濾床去除能力均隨著有機負載的增加而增加,且呈線性 關係,當去除能力達到臨界值後,去除能力與有機負載不再呈現線性增加,而逐漸達到一 最大值。這乃是因為微生物具有一定的負荷限制,當有機負載達到微生物負荷的上限時, 多出的有機負載將不被微生物利用而被排出,致使去除能力逐漸趨近於一極限值且不受有 機負載增加的影響。濾床對於丙酮、丁酮和甲基異丙酮的最大去除能力分別為0.157、0.127 和0.101 g-C/hr-kg packing,而直線部份的斜率分別為0.83、0.75 和0.66。此結果顯示,微 生物分解物種的能力和速率為丙酮 > 丁酮 > 甲基異丙酮。



圖 6a 穩定期,丙酮物種之濾床去除能力(EC)與有機負載(Load)的關係: (---)100%去除能力。



圖 6b 穩定期,丁酮物種之濾床去除能力(EC)與有機負載(Load)的關係: (---)100 去除能力。



圖 6c 穩定期,甲基異丙酮物種之濾床去除能力(EC)與有機負載(Load)的關係: (---)100%去除能力。

五、 結論

本研究探討丙酮、丁酮和甲基異丙酮等酮類化合物在不同進口污染物濃度之對數生長 期與穩定期之動力行為及分子結構對於反應動力的影響,所得之結論分述如下: (I)對數生長期

- 微生物於生物濾床內的生長速率有一最佳平均進口濃度,丙酮、丁酮和甲基異丙酮的最 佳平均進口濃度分別為80、89和122 ppmv。當污染物平均進口濃度小於最佳平均進口 濃度時,生長速率隨平均進口濃度的增加而增加。當污染物平均進口濃度大於最佳平均 進口濃度時,生長速率隨平均進口濃度的增加而降低。
- 微生物於各物種環境的最佳生長速率,以丁酮最快,甲基異丙酮次之,丙酮最慢。物種 濃度的增加對於微生物生長速率毒害的程度,以丁酮最大,甲基異丙酮次之,丙酮最小。
 (II) 穩定期

- 丙酮、丁酮和甲基異丙酮的 K_s分別為 1.06、2.13 及 1.68 ppmv, V_{max}分別為 7.03、5.25 及 2.29 ppmv/sec。微生物於濾床內分解丙酮、丁酮和甲基異丙酮的反應動力皆屬於反應 控制的零階反應。
- 2. 微生物於生物濾床內分解污染物的反應速率有一最佳平均進口濃度,其最佳進口濃度分別為397、119和163 ppmv。當污染物平均進口濃度小於最佳平均進口濃度時,反應速率隨平均進口濃度的增加而增加。當污染物平均進口濃度大於最佳平均進口濃度時,反應速率隨平均進口濃度的增加而降低。
- 微生物分解污染物的最佳反應速率,以丙酮最快,丁酮次之,甲基異丙酮最差。物種濃度的增加對於微生物反應速率毒害的程度,以丁酮最大,甲基異丙酮次之,丙酮最小。
- 4. 濾床對於丙酮、丁酮及甲基異丙酮的最大去除能力分別為 0.157、0.127 和 0.101 g-C/hr-kg packing。

六、計畫成果自評

本計畫研究內容與原計畫完全相符,且達成探討酮類異構物在人工濾料生物濾床之反 應動力模式分析之預期目標。成果將發表在國內外學術期刊及應用在有機廢氣處理技術上。

七、參考文獻

- 1. Chan, W.C. and Xiao, H.Z., "Removal ethyl acetate by composite bead biofilter ", Chung Hua J. of Science and Engineering, Vol. 4, No. 1, pp.53-62 (2006).
- Lucky, L.W., Gamble, J. R. and Holt, M.T., "Feasibility testing of biofiltration technology for Remediating air contaminated by a boat manufacturing facility", Journal of the Air & Waste Management Association, Vol. 48, pp.527-536 (1998).
- Leethochawalit, M., Bustard, M. T., and Wright, P.C., "Novel vapor phase biofiltration and catalytic combustion of volatile organic compounds" Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 40, pp.5334-5341 (2001).
- 4. Chan, W.C. and Chang, L.Y., "Kinetic behaviors between acetone and composite bead in biofilter", Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 72, No. 1, pp.190-196 (2006)
- Amanullah, M., Viswanathan, S., and Farooq, S., "Equilibrium, Kinetics, and Column Dynamics of Methyl Ethyl Ketone Biodegradation" Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 39, pp.3387-3396 (2000).
- 6. Xiaobing, L., Farooq, S., and Vismanathan, S., "Evaluation of a Novel Reactor-Biofilter System" Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 42, pp.752-763 (2003).
- 7. Chou, M.S., and Cheng, W.H., "Screening of biofiltering material for VOC treatment", Journal of the Air & Waste Management Association, Vol. 47, pp.674-681 (1997).
- 8. Deshusses, M. A., and Hammer, G., "The removal of volatile ketone mixtures from air in biofilters", Bioprocess Engineering, Vol. 9, pp. 141-146 (1993).
- 9. Yaws, C.L., Sheth, S.D., and Han M., "Using Solubility and Henry's Law constant data for ketones in water", Pollution Engineering, pp.44-46 (1998)
- Ottengraf, S.P. P., "Exhaust Gas Purification", VCH Verhagsgesellsh, Weinheim, Germany, pp.426-452 (1986)
- 11. Valsaraj, K.T., "Elements of environmental engineering: thermodynamics and kinetics", Lewis publishers, New York, pp.584-585 (1995).