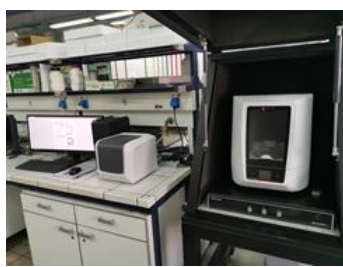
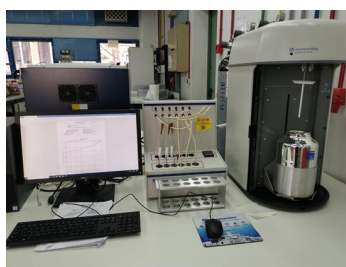


ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ



Δημήτριος Σιδηράς

2023

Περιεχόμενα	
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ.....	8
Κεφάλαιο 1. Αντιδραστήρας Διαλείποντος Έργου: Η Περίπτωση της Προκατεργασίας Λιγνοκυτταρινούχου Βιομάζας.....	9
Κεφάλαιο 2. Ομοιογενής Αντιδραστήρας: Η περίπτωση της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	14
Κεφάλαιο 3. Συστήματα Ομοιογενών Αντιδραστήρων.....	18
Παράδειγμα 1. Σύγκριση Αποδόσεων Συστημάτων δυο Βιοαντιδραστήρων CFSTR σε σειρά με έναν CFSTR	18
Παράδειγμα 2. Σύγκριση Αποδόσεων Συστημάτων τριών Βιοαντιδραστήρων CFSTR σε σειρά με δυο CFSTR σε σειρά.....	21
Κεφάλαιο 4. Αυλωτός Αντιδραστήρας: Η περίπτωση της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	23
Κεφάλαιο 5. Στήλη προσρόφησης: Η περίπτωση της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	27
Κεφάλαιο 6. Προσομοίωση συστήματος υδάτινων αποδεκτών (ποτάμι -λίμνη)	32
ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ : ΑΣΚΗΣΕΙΣ.....	50
1. Αξιοποίηση Βιομάζας.	51
2. Σύγκριση εγκατάστασης δυο CFSTR συνδεδεμένων στη σειρά με εγκατάσταση δυο CFSTR συνδεδεμένων παράλληλα.....	54
3. Σύγκριση εγκαταστάσεων CFSTR συνδεδεμένων παράλληλα.....	57
4. Υπολογισμός συγκέντρωσης ρυπαντή σε σχέση με περιβαλλοντικό πρότυπο. ..	58
5. Σύγκριση εγκαταστάσεων CFSTR συνδεδεμένων παράλληλα.....	61
6. Προσδιορισμός ελάχιστης παροχής ποταμού.	62
7. Προσδιορισμός κόστους με βάση την εργαστηριακή προσομοίωση διεργασίας.....	65
8. Ρύπανση σε φυσικούς αποδέκτες που προσομοιάζονται με PFR και CFSTR.....	66
9. Αξιοποίηση Βιομάζας.....	68
10. Σχεδιασμός αντιδραστήρα CFSTR σε βιομηχανική μονάδα	69
11. Αξιοποίηση Βιομάζας.....	72
12. Προσδιορισμός κόστους με βάση την εργαστηριακή προσομοίωση διεργασίας.	81
13. Ανασχεδιασμός (Re-engineering) εγκατάστασης CFSTR συνδεδεμένων στη σειρά και αντικατάστασή τους με ένα νέο PFR μεγαλύτερης απόδοσης.	86
14. Προσδιορισμός απαιτούμενης ηλεκτρικής ισχύος σε μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ώστε να επιτυγχάνεται ανακύκλωση του νερού και αξιοποίηση φυσικού αποδέκτη.....	89
15. Αύξηση λειτουργικού κόστους στήλης προσρόφησης λόγω εφαρμογής αυστηρότερου περιβαλλοντικού προτύπου	92

16. Αξιοποίηση βιομάζας για παραγωγή βιοαιθανόλης.....	95
17. Προσδιορισμός του βέλτιστου αριθμού αντιδραστήρων που συνδέονται στη σειρά.....	99
18. Κατασκευή βιοαντιδραστήρα τύπου CFSTR	109
19. Λήψη απόφασης για την εγκατάσταση / χωροθέτηση βιομηχανικής μονάδας με περιβαλλοντικά κριτήρια.	112
20. Προσδιορισμός ελάχιστης παροχής ποταμού.	116
21. Σύγκριση εγκατάστασης δυο CFSTR συνδεόμενων στη σειρά με εγκατάσταση δυο CFSTR συνδεόμενων παράλληλα.....	119
22. Σύγκριση εγκατάστασης CFSTR συνδεόμενων στη σειρά με PFR.....	121
23 - Ελαχιστοποίηση δαπάνης κατασκευής μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ώστε να επιτυγχάνεται ανακύκλωση του νερού και αξιοποίηση φυσικού αποδέκτη.....	123
24 -Προσδιορισμός ποιότητας νερού φυσικού αποδέκτη επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων	125
25. Κατασκευή και λειτουργία μεγάλης κλίμακας εγκατάστασης βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	132
26. Παραγωγή κελλοβιόξης από άμορφη κυτταρίνη σε Αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου (Batch Reactor).....	133
27. Παραγωγή γλυκόζης από κελλοβιόξη σε Αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου (Batch Reactor)	139
28. Προσδιορισμός ελάχιστης παροχής ποταμού.	143
29. Σύγκριση εγκατάστασης δυο CFSTR συνδεόμενων στη σειρά με εγκατάσταση δυο CFSTR συνδεόμενων παράλληλα.....	145
Παράρτημα.....	147
ΜΕΡΟΣ ΤΡΙΤΟ: ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ.....	149
Εργαστηριακή Άσκηση 1 ^η . Βελτιστοποίηση Αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου (Batch Reactor) για την Αξιοποίηση Βιομάζας	150
Εξοπλισμός και υλικά	150
Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	152
Οδηγίες χρήσης αυτοκλείστου PARR 4553	154
Προσδιορισμός Σακχάρων.....	156
Ποσοτική Σακχαροποίηση	156
Συμπληρωματική Υδρόλυση	158
Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων	160
Συμπεράσματα	172
Παράρτημα.....	172
Όξινη υδρόλυση πολυσακχαριτών.....	176
Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης - High-performance liquid chromatography (HPLC)	182

Διαδικασία έναρξης του χρωματογράφου	186
Διαδικασία μέτρησης	189
Παρακολούθηση αποτελεσμάτων	191
Μικροσκόπιο με παρελκόμενα για την αποθήκευση και επεξεργασία εικόνων με τη βοήθεια H/Y.....	193
Επιτραπέζιο Περιθλασίμετρο Ακτίνων -X (XRD)	198
Αποτελέσματα - Ανάλυση	200
Καθορισμός των λειτουργικών ορίων, περιοριστικών επιπέδων δόσης και συνθηκών λειτουργίας.	202
Κίνδυνοι και προφυλάξεις κατά τη χρήση ακτίνων X.....	202
Πρόγραμμα συντήρησης, δοκιμών και τακτικών ελέγχων του εξοπλισμού και εν γένει των συνθηκών λειτουργίας	202
Μικροσκοπία ακίδας -Atomic Force Microscope (AFM)	204
Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας πορωδών υλικών με τη μέθοδο Brunauer–Emmett–Teller (BET)	208
Μέθοδοι μέτρησης	208
Προσρόφηση.....	209
Ποροσίμετρο αζώτου για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας πορωδών υλικών με τη μέθοδο Brunauer–Emmett–Teller (BET).....	209
Αποξέσματα	212
Εργαστηριακή Άσκηση 2η. Μελέτη Ομοιογενούς Αντιδραστήρα (CFSTR)	213
Εξοπλισμός και υλικά	213
Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	214
Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων	215
Συμπεράσματα	226
Παράρτημα 1.....	227
Παράρτημα 2. Απόδειξη τύπου CFSTR	229
Παράρτημα 3. Μέτρηση Βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Biochemical Oxygen Demand - BOD).....	230
Εργαστηριακή Άσκηση 3 ^η . Μελέτη Αυλωτού Αντιδραστήρα (PFR). Εφαρμογή στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων	233
Εξοπλισμός και υλικά	233
Πειραματική Διαδικασία.....	234
Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων	236
Παράρτημα 1.....	255
Παράρτημα 2. Εφαρμογές στην Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων	259
Εργαστηριακή Άσκηση 4η. Βελτιστοποίηση στήλης προσρόφησης.....	260
Εξοπλισμός – υλικά	260
Πειραματική διαδικασία	262

Επεξεργασία των Πειραματικών Αποτελεσμάτων	263
Συμπεράσματα	270
Παράρτημα 1.....	271
Παράρτημα 2. Προσδιορισμός συγκέντρωσης διαλύματος με τη βοήθεια φασματοφωτομέτρου	272
Εργαστηριακή Άσκηση 5 ^η . Οικονομοτεχνική Βελτιστοποίηση Συστήματος Ομοιογενών Αντιδραστήρων	276
Εξοπλισμός και υλικά	276
Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	276
Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων	277
Συμπεράσματα	282
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	288

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το βιβλίο αυτό γράφτηκε για να βοηθήσει τους φοιτητές στην παρακολούθηση και μελέτη του προπτυχιακού - υποχρεωτικού μαθήματος «ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ Ι» το οποίο διδάσκω στο Β' εξάμηνο του Τμήματος Βιομηχανικής Διοίκησης & Τεχνολογίας, της Σχολής Ναυτιλίας & Βιομηχανίας, του Πανεπιστημίου Πειραιώς. Προϋποθέτει βασικές γνώσεις φυσικής και χημείας. Το αντικείμενο του μαθήματος είναι:

- Βασικές χημικές διεργασίες και σύνθεση αυτών σε διαγράμματα ροής της παραγωγικής διαδικασίας αντιπροσωπευτικών βιομηχανικών μονάδων.
- Μεταφορά της χημικής μετατροπής της ύλης από μικρή σε μεσαία και μεγάλη βιομηχανική κλίμακα.
- Σύνδεση με οικονομίες κλίμακας και εξωτερικές οικονομίες σε περιπτώσεις συνδυασμού βιομηχανικών μονάδων.
- Ισοζύγια υλικών και ενέργειας σε συνθήκες σταθεροποιημένης και μη σταθεροποιημένης κατάστασης.
- Χημικές και βιοχημικές διεργασίες προστασίας περιβάλλοντος.
- Υποσυστήματα εξοικονόμησης υλικών με ανακύκλωση.
- Υποσυστήματα θερμοχημικά, ηλεκτροχημικά, εξοικονόμησης και υποκατάστασης ενέργειας στις διεργασίες.
- Δυναμικά φυσικοχημικά συστήματα στην παραγωγική διαδικασία, ευστάθεια, ευαισθησία, επικινδυνότητα, συνδυασμός και έλεγχος βιομηχανικών φυσικών και χημικών διεργασιών με νέες τεχνολογίες, βελτιστοποίηση με τεχνικά και οικονομικά κριτήρια.
- Σχέσεις συνθηκών διεργασιών παραγωγής και ποιότητας ενδιάμεσων/ τελικών προϊόντων.
- Μέθοδοι προσδιορισμού της βέλτιστης δυναμικότητας εγκατάστασης.
- Εργαστηριακές και υπολογιστικές εφαρμογές.

Οι στόχοι του μαθήματος είναι να αποκτήσουν οι φοιτητές/τριες βασικές γνώσεις που θα τους βοηθήσουν να αναπτύξουν δεξιότητες στην:

- Επίλυση προβλημάτων ισοζυγίων υλικών και ενέργειας σε συνθήκες σταθεροποιημένης και μη σταθεροποιημένης κατάστασης.
- Σύνθεση βασικών χημικών διεργασιών σε διαγράμματα ροής της παραγωγικής διαδικασίας αντιπροσωπευτικών βιομηχανικών μονάδων.
- Επίλυση προβλημάτων προσδιορισμού της βέλτιστης δυναμικότητας εγκατάστασης.
- Επίλυση προβλημάτων με χημικές και βιοχημικές διεργασίες προστασίας περιβάλλοντος.

Το περιεχόμενο του μαθήματος είναι βασικές χημικές διεργασίες, διαγράμματα ροής της παραγωγικής διαδικασίας αντιπροσωπευτικών βιομηχανικών μονάδων, μεταφορά από μικρή σε μεσαία και μεγάλη βιομηχανική κλίμακα, σύνδεση με οικονομίες κλίμακας και εξωτερικές οικονομίες, ισοζύγια υλικών και ενέργειας,

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

χημικές και βιοχημικές διεργασίες προστασίας περιβάλλοντος, υποσυστήματα εξοικονόμησης υλικών με ανακύκλωση, βελτιστοποίηση με τεχνικά και οικονομικά κριτήρια, σχέσεις συνθηκών διεργασιών παραγωγής και ποιότητας προϊόντων, μέθοδοι προσδιορισμού της βέλτιστης δυναμικότητας εγκατάστασης, και εργαστηριακές & υπολογιστικές εφαρμογές.

Δημήτριος Σιδηράς

Καθηγητής

Εργαστήριο Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών,

Τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης & Τεχνολογίας,

Σχολή Ναυτιλίας & Βιομηχανίας,

Πανεπιστήμιο Πειραιώς

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

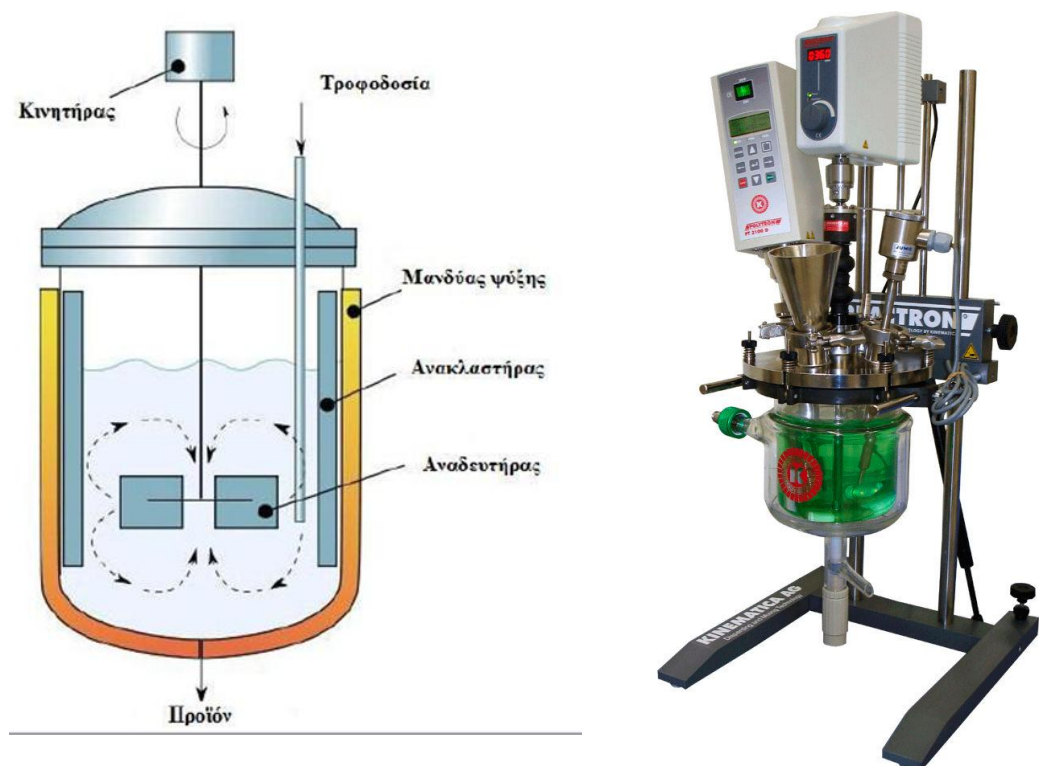
Κεφάλαιο 1. Αντιδραστήρας Διαλείποντος Έργου: Η Περίπτωση της Προκατεργασίας Λιγνοκυτταρινούχου Βιομάζας

Ο αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (batch reactor) είναι ένα δοχείο στο οποίο τοποθετούνται οι πρώτες ύλες για τη διεξαγωγή χημικών αντιδράσεων και την παραγωγή χημικών προϊόντων και παραπροϊόντων. Λέγεται διαλείποντος έργου διότι είναι μη συνεχούς (ασυνεχούς) ροής. Στην αρχή κάνουμε πλήρωση του δοχείου (κάδο) του αντιδραστήρα με τα χημικά αντιδραστήρια, στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η αντίδραση σε ορισμένες συνθήκες και για ορισμένο χρόνο και στο τέλος αδειάζουμε τον κάδο. Λέγεται και ασυνεχής αντιδραστήρας και είναι ο αντιδραστήρας τον οποίο γεμίζουμε με τις χημικές πρώτες ύλες, ρυθμίζουμε τις συνθήκες της διεργασίας όπως η θερμοκρασία, η πίεση, και η ταχύτητα ανάδευσης, και μετά αφήνουμε να προχωρήσει η χημική αντίδραση για τον επιθυμητό χρόνο. Όταν ολοκληρωθεί η διεργασία, αδειάζουμε τον αντιδραστήρα, τον καθαρίζουμε, και αρχίζουμε ένα νέο κύκλο γεμίσματος, αντίδρασης, και εκκένωσης.

Οι αντιδραστήρες αυτού το τύπου θεωρούνται κλειστά συστήματα, γιατί κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους δεν υπάρχουν εισερχόμενες και εξερχόμενες ροές. Ονομάζονται και αυτόκλειστα (autoclave). Όταν λειτουργούν σε ατμοσφαιρική πίεση στη θερμοκρασία βρασμού της υδατικής φάσης, οι απώλειες λόγω εξάτμισης ανακυκλώνονται με κάθετο ψυκτήρα. Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου χρησιμοποιούνται συνήθως για την παραγωγή σχετικά μικρών ποσοτήτων προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας.



Σχήμα 1.1. Βιομηχανικοί αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (ασυνεχής - batch).



Σχήμα 1.2. Εργαστηριακός αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (ασυνεχής - batch).



Σχήμα 1.3. Εργαστηριακός αντιδραστήρας διαλείποντος έργου 2 L (ασυνεχής - batch).

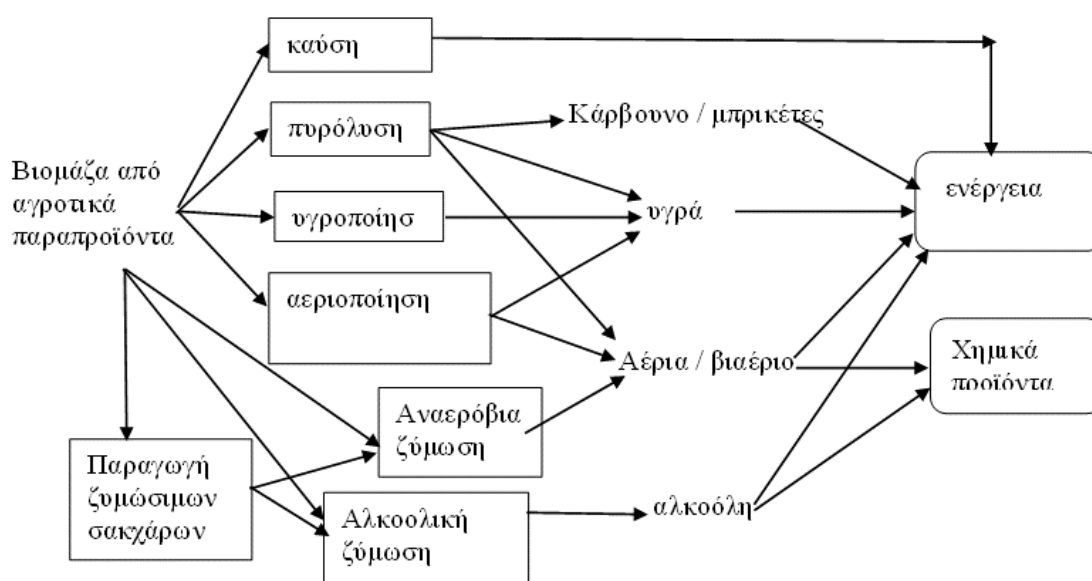
Τις τελευταίες δεκαετίες εμφανίζεται ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις τεχνολογίες των ανανεώσιμων πηγών υλικών και ενέργειας. Γίνονται σημαντικές προσπάθειες για την έρευνα, ανάπτυξη και βιομηχανική εφαρμογή τεχνολογιών κλασμάτωσης των συστατικών των βιολογικών πόρων, καθώς και προκατεργασίας τους που να αντιμετωπίζει τα προβλήματα χημικής ή/και βιολογικής τους μετατροπής σε χρήσιμα προϊόντα. Έμφαση δίνεται στην επεξεργασία των λιγνοκυτταρινούχων υλικών (άχυρα, ξύλο κτλ.) με στόχο την αξιοποίηση των τριών βασικών συστατικών (κυτταρίνη, ημικυτταρίνες, λιγνίνη). Βιομηχανικές διεργασίες επεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών, που αποτελούν αντικείμενο έντονων ερευνητικών προσπαθειών και εκτεταμένων βιομηχανικών εφαρμογών σε διεθνές επίπεδο είναι η όξινη υδρόλυση, η απολιγνίνωση, η άλεση και η χρήση διαλυτών.

Η κυτταρίνη είναι η πιο διαδεδομένη από τις υπάρχουσες στη φύση οργανικές ενώσεις, ανέρχεται τουλάχιστον στο 1/3 της συνολικής φυτικής ύλης στον κόσμο, και είναι το κύριο συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των ανώτερων φυτών. Οι συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες της σύγχρονης βιομηχανίας για μεγάλες ποσότητες κυτταρίνης την φέρνει αντιμέτωπη με υλικά που προέρχονται από πολλές διαφορετικές φυτικές πηγές. Η ετήσια παραγωγή γεωργικών υπολειμμάτων, άχυρου κυρίως, αποτελεί σημαντική πηγή κυτταρίνης η οποία δεν έχει αξιοποιηθεί επαρκώς στην Ελλάδα. Ειδικότερα τα άχυρα των δημητριακών χρησιμοποιούνται από καιρό στη βιομηχανία χαρτιού.

Από το 1918 που πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά η υδρόλυση της κυτταρίνης με πυκνό θειικό οξύ, πολυάριθμοι ερευνητές ασχολήθηκαν με την χημεία και την βιομηχανική αξιοποίηση της όξινης υδρόλυσης. Σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές των κυτταρινούχων υλικών λαμβάνει χώρα όξινη υδρόλυση. Η ετερογενής σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών, που αποτελούνται από κυτταρίνη, ημικυτταρίνες και λιγνίνη, και η μερικώς κρυσταλλική και μερικώς άμορφη δομή της κυτταρίνης, επιτρέπουν αναρίθμητες πιθανότητες χημικής αντίδρασης. Η όξινη

υδρόλυση των κυτταρινούχων υλικών (κυρίως ξύλου) έχει εφαρμοστεί εκτεταμένα σε βιομηχανική κλίμακα για την βιομηχανική παραγωγή της εμπορικής αιθανόλης από βιομάζα (βιοαιθανόλης). Πολλές βιομηχανικές εγκαταστάσεις λειτουργούν στην πρώην Σοβιετική Ένωση. Στην Βραζιλία γίνεται βιομηχανική παραγωγή βιοαιθανόλης από παραπροϊόντα της βιομηχανίας ζάχαρης, και χρησιμοποιείται σε μίγμα με την βενζίνη στις μηχανές εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων. Υπάρχει μεγάλο διεθνές ενδιαφέρον για την όξινη υδρόλυση αγροτικών παραπροϊόντων και στερεών αποβλήτων, με σκοπό την παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας και πολύτιμων ή / και ανανεώσιμων χημικών προϊόντων.

Η φυσικοχημική και βιοχημική διεργασία αποικοδόμησης της κυτταρίνης είναι το κυριότερο εμπόδιο για την οικονομικά βελτιστοποιημένη βιομηχανική μετατροπή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών σε χρήσιμα προϊόντα. Για αξιοποίηση των υδατανθράκων που περιέχονται στο ξύλο και στα αγροτικά παραπροϊόντα, με την βιομηχανική διεργασία «σακχαροποίησης - ζύμωσης», η νέα βιομηχανία βιοαιθανόλης πρέπει να χρησιμοποιήσει κάποιες κατεργασίες που να καταστρέφουν την δομή των κυτταρινούχων συστατικών. Από τις πολλές φυσικές και χημικές βιομηχανικές διεργασίες που έχουν μελετηθεί για την βελτίωση της σακχαροποίησης των λιγνοκυτταρινούχων, είτε με ένζυμα είτε με οξέα, η άλεση σε σφαιρόμυλο είναι η πλέον υποσχόμενη άμεση δομική μετατροπή της κυτταρίνης.



Σχήμα 1.4. Βιομηχανική μετατροπή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών (βιομάζα) σε χρήσιμα προϊόντα.

Η υδρόλυση λιγνοκυτταρινούχου υλικού με αραιό οξύ, είναι ετερογενής αντίδραση και η προσομοίωσή της έχει απασχολήσει πάρα πολλούς ερευνητές. Στο Εργαστήριο είναι εφικτή η πειραματική προσομοίωση της βιομηχανικής χημικής διεργασίας της όξινα καταλυόμενης υδρόλυσης μονοσακχαριτών, ολιγοσακχαριτών, κυτταρίνης, ξυλάνης, ημικυτταρινών, άχυρου σιταριού και πολλών άλλων λιγνοκυτταρινούχων υλικών σε εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (αυτόκλειστο). Η ανάγκη βελτιστοποίησης της απόδοσης της όξινης υδρόλυσης λιγνοκυτταρινούχων υλικών εντάσσεται στο γενικότερο πλαίσιο της αξιοποίησης της βιομάζας για την παραγωγή βιοαιθανόλης, δηλαδή ως Ήπιας Ανανεώσιμης Πηγής Ενέργειας.

Στα πλαίσια μιας εργαστηριακής άσκησης μπορεί να γίνει βελτιστοποίηση της βιομηχανικής διεργασίας της όξινης υδρόλυσης της D-γλυκόζης σε 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη. Η 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη είναι ανεπιθύμητη στο υδρόλυμα στην περίπτωση της ζύμωσης αυτού με σκοπό την παραγωγή βιοαιθανόλης. Είναι όμως δυνατό το επιθυμητό προϊόν να είναι η ίδια η 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη ως χημική πρώτη ύλη (διαλύτης, καύσιμο κτλ.), οπότε είναι επιθυμητή η μεγιστοποίηση της συγκέντρωσης της στο υδρόλυμα.

Κεφάλαιο 2. Ομοιογενής Αντιδραστήρας: Η περίπτωση της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Πολλές βιομηχανικές μετατροπές της ύλης γίνονται σε ομοιογενείς αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας. Η ομοιογένεια επιτυγχάνεται με πλήρη ανάμιξη του διαλύματος, έτσι ώστε η συγκέντρωση πρώτης ύλης και προϊόντων να είναι ίδια σε ολόκληρη τη μάζα του διαλύματος. Για το λόγο αυτό, ο αντιδραστήρας καλείται και αναδευόμενος, δηλαδή, αντιδραστήρας συνεχούς ροής αναδευόμενης δεξαμενής (Continuous Flow Stirred Tank Reactor – CFSTR).

Ο CFSTR λέγεται και αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR), ή αντιδραστήρας vat- ή backmix, ή αντιδραστήρας μικτής ροής (Mixed Flow Reactor, MFR). Είναι ένα κοινό μοντέλο για έναν χημικό αντιδραστήρα στο πεδίο της χημικής μηχανικής και της περιβαλλοντικής μηχανικής.

Η συμπεριφορά ενός πραγματικού CFSTR συχνά προσεγγίζεται ή μοντελοποιείται με αυτήν ενός ιδανικού CFSTR, το οποίο προϋποθέτει πλήρη ανάμιξη. Σε έναν αντιδραστήρα ιδανικής ανάμιξης, κάθε αντιδραστήριο αναμιγνύεται στιγμιαία και ομοιόμορφα σε όλο τον αντιδραστήρα κατά την είσοδο. Κατά συνέπεια, η σύνθεση της εξόδου είναι πανομοιότυπη με τη σύνθεση του υλικού μέσα στον αντιδραστήρα, η οποία είναι συνάρτηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής και του ρυθμού αντίδρασης. Ο CFSTR είναι το ιδανικό όριο πλήρους ανάμιξης του αντιδραστήρα, ο οποίος είναι το αντίθετο από έναν ιδανικό αντιδραστήρα στρωτής ροής (Plug Flow Reactor, PFR). Στην πράξη, κανένας αντιδραστήρας δεν συμπεριφέρεται ιδανικά, αλλά αντίθετα βρίσκεται κάπου ανάμεσα στα όρια ανάμιξης ενός ιδανικού CFSTR και PFR.



Σχήμα 2.1. Τομή βιομηχανικού Ομοιογενούς Αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας (CFSTR) μέσης κλίμακας, όπου φαίνεται ο μηχανικός αναδευτήρας με διάφορα είδη



Σχήμα 2.2. Μονάδα Επεξεργασίας Νερού Ασπροπύργου



Σχήμα 2.3. Μονάδα Επεξεργασίας Νερού Γαλατσίου

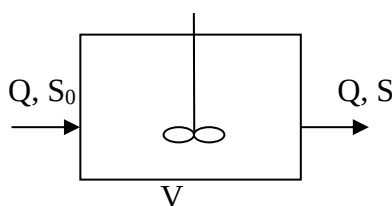
Σύμφωνα με το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα, η ύλη δεν είναι δυνατό να δημιουργηθεί αλλά ούτε να καταστραφεί, μπορεί απλώς να μετατρέπεται από τη μία μορφή στην άλλη. Αν λοιπόν σε ένα ομοιογενή αντιδραστήρα (Continuous Flow/Feed Stirred Tank Reactor - CFSTR) γίνεται η μετατροπή $A \rightarrow B$ και είναι S_0 η συγκέντρωση της πρώτης ύλης A στην είσοδο, τότε η μάζα της πρώτης ύλης A που εισέρχεται στο σύστημα είναι QS_0 , όπου Q η ογκομετρική παροχή, η οποία είναι ίδια και στην έξοδο αν θέλουμε να παραμένει ο όγκος του διαλύματος στον CFSTR σταθερός. Η μάζα της πρώτης ύλης που εξέρχεται από το σύστημα είναι QS , όπου S η συγκέντρωση τόσο στην είσοδο όσο και στην κυρίως μάζα του διαλύματος, αφού έχουμε πλήρη ανάδευση. Αν ο ρυθμός μετατροπής του A σε B είναι r_S , τότε η κατανάλωση της μάζας του A είναι $r_S V$, όπου V ο σταθερός όγκος του διαλύματος. Τέλος η συσσώρευση ή η αποσυσσώρευση (δηλ. μείωση) του A στον αντιδραστήρα είναι $\frac{dS}{dt} V$. Σύμφωνα με την ταυτότητα του ισοζυγίου των υλικών, που ισχύει σε κάθε κλειστό σύστημα, όπου υπάρχει εισροή και εκροή:

$$\text{Συσσώρευση} = \text{Εισροή} - \text{Εκροή} + \text{Παραγωγή} - \text{Κατανάλωση}. \quad (1)$$

Αν η παραγωγή και η κατανάλωση του εξεταζόμενου συστατικού είναι μηδέν τότε η παραπάνω σχέση γίνεται

$$\text{Συσσώρευση} = \text{Εισροή} - \text{Εκροή} \quad (2)$$

Σύμφωνα με το συμβολισμό που έχουμε υιοθετήσει, η σχέση (2) γράφεται $\frac{dS}{dt} V = QS_0 - QS$, η οποία λύνεται ως προς S ως εξής:



$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} V &= QS_0 - QS \Rightarrow \frac{dS}{S_0 - S} = \frac{Q}{V} dt \Rightarrow \\ - \int_{S_a}^S \frac{d(S_0 - S)}{(S_0 - S)} &= \frac{Q}{V} \int_0^t dt \Rightarrow \ln(S_0 - S) - \ln(S_0 - S_a) = -\frac{Q}{V} t \Rightarrow \\ \ln(S_0 - S) &= \ln(S_0 - S_a) + \left(-\frac{Q}{V}\right)t \Rightarrow \ln \frac{S_0 - S}{S_0 - S_a} = -\frac{Q}{V} t \Rightarrow \\ \frac{S_0 - S}{S_0 - S_a} &= e^{-\frac{Q}{V}t} \Rightarrow S_0 - S = (S_0 - S_a)e^{-\frac{Q}{V}t} \Rightarrow \\ S &= S_0 - (S_0 - S_a)e^{-\frac{Q}{V}t} \end{aligned}$$

όταν $t = 0$ $S = S_a$ = αρχική συγκέντρωση S = συγκέντρωση (OH^-)

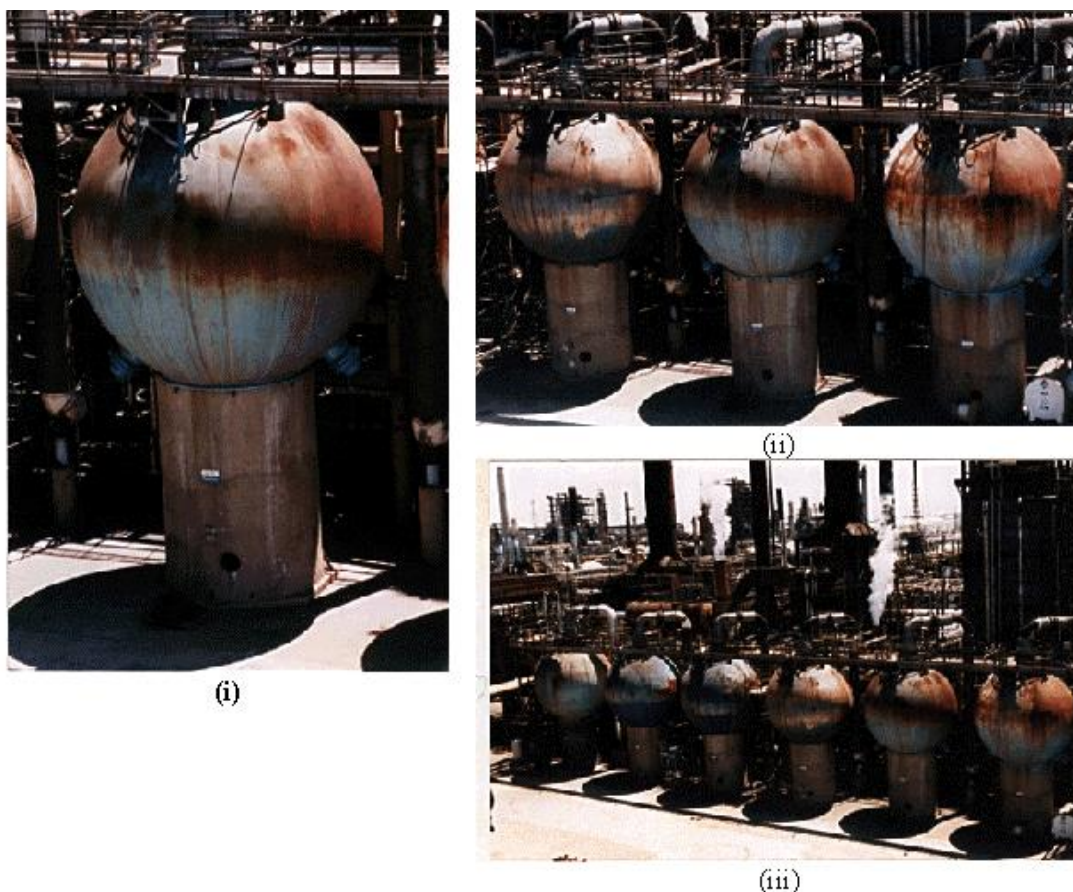
$t = \infty$ $S = S_0$ = συγκέντρωση βρύσης t = χρόνος

Q = παροχή βρύσης

V = πραγματικός όγκος υγρής φάσης

Κεφάλαιο 3. Συστήματα Ομοιογενών Αντιδραστήρων

Πολλές βιομηχανικές μετατροπές της ύλης γίνονται σε ομοιογενείς αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας. Η ομοιογένεια επιτυγχάνεται με πλήρη ανάμιξη του διαλύματος, έτσι ώστε η συγκέντρωση πρώτης ύλης και προϊόντων να είναι ίδια σε ολόκληρη τη μάζα του διαλύματος. Για το λόγο αυτό, ο αντιδραστήρας καλείται και αναδευόμενος (Continuous Flow Stirred Tank Reactor – CFSTR).



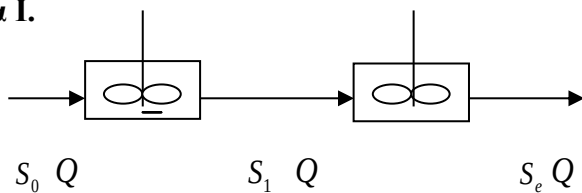
Σχήμα 3.1. (i) Σφαιρικός αντιδραστήρας (ii) τρεις σφαιρικοί αντιδραστήρες στη σειρά (iii) πολλοί σφαιρικοί αντιδραστήρες στη σειρά και διάταξή τους στο χώρο βιομηχανικής μονάδας παραγωγής χημικών προϊόντων.

Παράδειγμα 1. Σύγκριση Αποδόσεων Συστημάτων δυο Βιοαντιδραστήρων CFSTR σε σειρά με έναν CFSTR

Ένα σύστημα αποτελούμενο από δύο αντιδραστήρες CFSTR σε σειρά έχει μεγαλύτερη απόδοση από ένα σύστημα αποτελούμενο από ένα αντιδραστήρα CFSTR.

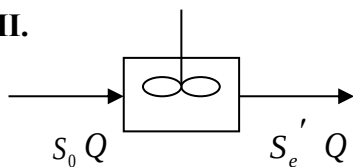
Δίνονται: $Q=10 \text{ m}^3/\text{h}$, $V_1=300 \text{ m}^3$, $V_2=600 \text{ m}^3$, $S_0=400 \text{ mg/L}$, $k=0,2 \text{ h}^{-1}$

Σύστημα Ι.



Αντιδραστήρες στη σειρά $V_1 + V_2 = V = 300 + 600 = 900 \text{ m}^3$

Σύστημα II.



Σύγκριση απόδοσης συστημάτων Ι, ΙΙ.

Για το Σύστημα Ι. σύστημα ισχύει :

$$\frac{S_1}{S_0} = \frac{1}{1+kt_1}, \quad \frac{S_e}{S_1} = \frac{1}{1+kt_2}, \quad t_1 = \frac{V_1}{Q} = \frac{300}{10} = 30h, \quad t_2 = \frac{V_2}{Q} = \frac{600}{10} = 60h$$

$$\frac{S_1}{S_0} = \frac{1}{1+k\frac{V_1}{Q}}, \quad \frac{S_e}{S_1} = \frac{1}{1+k\frac{V_2}{Q}}$$

Από τις δύο αυτές εξισώσεις προκύπτει :

$$\frac{S_e}{S_0} = \frac{1}{\left(1+k\frac{V_1}{Q}\right) \cdot \left(1+k\frac{V_2}{Q}\right)} \Rightarrow \frac{S_e}{S_0} = \frac{1}{1+\frac{k}{Q}(V_1+V_2)+\frac{k^2}{Q^2}V_1 \cdot V_2}$$

$$\frac{S_1}{400} = \frac{1}{1+kt_1} = \frac{1}{1+0,2 \cdot 30} = 0,1428 \rightarrow S_1 = 400 \cdot 0,1428 = 57,12 \text{ mg/L}$$

$$\frac{S_e}{57,12} = \frac{1}{1+kt_2} = \frac{1}{1+0,2 \cdot 60} = 0,07692$$

$$\rightarrow S_e = 0,07692 \cdot 57,12 = 4,394 \text{ mg/L}$$

Για το Σύστημα ΙΙ. σύστημα ισχύει :

$$\frac{S_e'}{S_0} = \frac{1}{1+kt}$$

$$t = \frac{V}{Q} = \frac{900}{10} = 90 \text{ h}$$

$$\frac{S_e'}{S_0} = \frac{1}{1+k\frac{V}{Q}}$$

$$\frac{S_e'}{400} = \frac{1}{1+0,2 \cdot 90} = 0,05263$$

$$S_e' = 400 \cdot 0,05263 = 21,05 \text{ mg/L}$$

Απόδοση των συστημάτων : $E_I = 1 - \frac{S_e}{S_0}$, $E_{II} = 1 - \frac{S_e'}{S_0}$

$$E_I = 1 - \frac{4,394}{400} = 0,9890 = 98,90\%$$

$$E_{II} = 1 - \frac{21,05}{400} = 0,9474 = 94,74\%$$

Παρατηρούμε ότι : $0,989 = E_I > E_{II} = 0,9474$

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ: Επίσης μπορεί να αποδειχθεί ότι δύο αντιδραστήρες CFSTR στη σειρά έχουν μέγιστη απόδοση όταν οι όγκοι τους τείνουν να γίνουν ίσοι

Παράδειγμα

Έστω $V_1 = V_2 = 450 \text{ m}^3$

$$\frac{S_1}{S_0} = \frac{1}{1+kt_1}, \quad \frac{S_e}{S_1} = \frac{1}{1+kt_2}, \quad t_1 = \frac{V_1}{Q} = \frac{450}{10} = 45h, \quad t_2 = \frac{V_2}{Q} = \frac{450}{10} = 45h$$

$$\frac{S_1}{400} = \frac{1}{1+kt_1} = \frac{1}{1+0,2 \cdot 45} = 0,1 \rightarrow S_1 = 400 \cdot 0,1 = 40 \text{ mg/L}$$

$$\frac{S_e}{40} = \frac{1}{1+kt_2} = \frac{1}{1+0,2 \cdot 45} = 0,1$$

$$\rightarrow S_e = 0,1 \cdot 40 = 4 \text{ mg/L}$$

$$E_{I,new} = 1 - \frac{4}{400} = 0,99 = 99\%$$

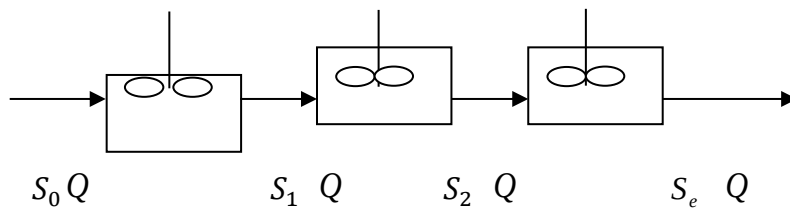
Παρατηρούμε ότι : $0,99 = E_{I,new} > E_I = 0,989$

Παράδειγμα 2. Σύγκριση Αποδόσεων Συστημάτων τριών Βιοαντιδραστήρων CFSTR σε σειρά με δυο CFSTR σε σειρά

Ένα σύστημα τριών ίσων μεταξύ τους CFSTR στη σειρά $\left(V_1 = V_2 = V_3 = \left(\frac{V}{3}\right)\right)$ έχει υψηλότερη απόδοση από ένα σύστημα δύο ίσων μεταξύ τους CFSTR στη σειρά $\left(V'_1 = V'_2 = \left(\frac{V}{2}\right)\right)$, αν οι συνολικοί όγκοι είναι και στις δύο περιπτώσεις ίσοι.

Δίνονται: $Q=20 \text{ m}^3/\text{h}$, $V=900 \text{ m}^3$, $S_0=430 \text{ mg/L}$, $k=0,1 \text{ h}^{-1}$

Σύστημα Ι.



Για τους 3 αντιδραστήρες CFSTR ίσου όγκου στην σειρά, ισχύει :

$$\frac{S_e}{S_0} = \frac{1}{\left(1 + k \frac{V}{3Q}\right)^3}$$

$$\frac{S_e}{S_0} = \frac{1}{(1 + kt_I)^3}$$

$$t_I = t_1 = \frac{V_1}{Q} = \frac{\frac{V}{3}}{Q} = \frac{\frac{900}{3}}{20} = \frac{300}{20} = 15 \text{ h}$$

$$\frac{S_e}{430} = \frac{1}{(1 + 0,1 * 15)^3} = \frac{1}{(2,5)^3} = \frac{1}{15,63} = 0,06397$$

$$S_e = 430 * 0,06397 = 27,51 \text{ mg/L}$$

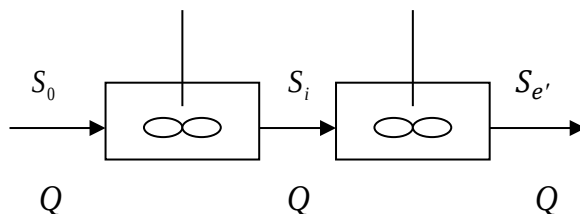
και η απόδοση του συστήματος είναι :

$$\begin{aligned} E_1 &= 1 - \frac{S_e}{S_0} = 1 - \frac{1}{\left(1 + k \frac{V}{3Q}\right)^3} = 1 - \frac{1}{\left(1 + k \frac{V}{3Q}\right)^2 \left(1 + k \frac{V}{3Q}\right)} = \\ &= 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{(kV)^2}{9Q^2} + \frac{2kV}{3Q}\right) \left(1 + k \frac{V}{3Q}\right)} = \\ &= 1 - \frac{1}{1 + \frac{k^2 V^2}{9Q^2} + \frac{2kV}{3Q} + \frac{kV}{3Q} + \frac{k^3 V^3}{27Q^3} + \frac{2k^2 V^2}{9Q^2}} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$E_1 = 1 - \frac{1}{1 + \frac{kV}{Q} + \frac{(kV)^2}{3Q^2} + \frac{(kV)^3}{27Q^3}} \quad (1)$$

$$E_1 = 1 - \frac{S_e}{S_0} = 1 - \frac{27,51}{430} = 0,9360 = 93,60\%$$

Σύστημα II.



Για τους 2 αντιδραστήρες CFSTR ίσου όγκου στην σειρά , ισχύει :

$$\frac{S_e'}{S_0} = \frac{1}{\left(1 + k \frac{V}{2Q}\right)^2}$$

ή

$$\frac{S_e'}{S_0} = \frac{1}{(1 + kt_{II})^2}$$

$$t_{II} = (V/2)/Q = (900/2)/20 = 450/20 = 22,5 \text{ h}$$

$$\frac{S_e'}{430} = \frac{1}{(1 + 0,1 * 22,5)^2} = 0,09467$$

$$S_e' = 430 * 0,09467 = 40,71 \text{ mg/L}$$

Αλγεβρικά η απόδοση του συστήματος είναι :

$$E_2 = 1 - \frac{S_e'}{S_0} = 1 - \frac{1}{\left(1 + k \frac{V}{2Q}\right)^2} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{(kV)^2}{4Q^2} + \frac{2kV}{2Q}} \Rightarrow$$

$$E_2 = 1 - \frac{1}{1 + \frac{(kV)^2}{4Q^2} + \frac{kV}{Q}} \quad (2)$$

Συγκρίνοντας την (1) με την (2) , λαμβάνουμε : $E_1 > E_2$

Αριθμητικά η απόδοση του συστήματος είναι :

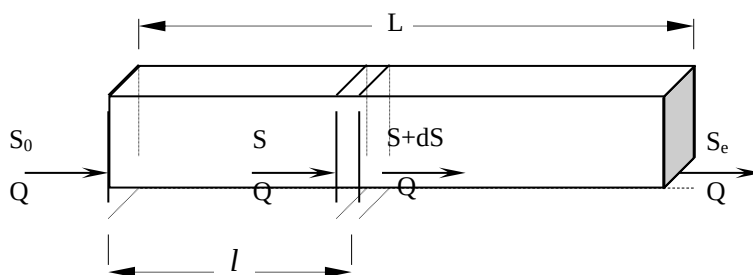
$$E_2 = 1 - \frac{S_e'}{S_0} = 1 - \frac{40,71}{430} = 0,9053 = 90,53\%$$

$$93,6\% = E_1 > E_2 = 90,53\%$$

Κεφάλαιο 4. Αυλωτός Αντιδραστήρας: Η περίπτωση της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Πολλές βιομηχανικές διεργασίες που συνεπάγονται μετατροπή των πρώτων υλών σε προϊόντα διεξάγονται σε αυλωτό αντιδραστήρα PFR (Plug Flow Reactor), που είναι πολύ συνηθισμένος στην πράξη. Στην περίπτωση του αντιδραστήρα με εμβολική ροή, όταν η παροχή του ρευστού είναι σχετικά μεγάλη και η διατομή του χώρου, όπου ρέει, σχετικά μικρή, τότε μπορούμε να θεωρήσουμε κατά προσέγγιση ότι όλο το ρευστό ρέει με την ίδια περίπου ταχύτητα, που αντιστοιχεί στον τύπο της εμβολικής ροής, οπότε έχουμε αντιδραστήρα εμβολικής ροής (plug flow reactor, PFR) ή αυλωτό αντιδραστήρα. Κύριο χαρακτηριστικό αυτών των αντιδραστήρων είναι ότι οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων μεταβάλλονται κατά μήκος του αντιδραστήρα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών των αντιδραστήρων είναι οι καταλυτικοί αντιδραστήρες, με τον καταλύτη ακινητοποιημένο σε σταθερή κλίνη, μέσα από την οποία ρέει το μίγμα αντιδρώντων – προϊόντων

Σε μια απλή μετατροπή της μορφής $A \rightarrow B$, αν S είναι η συγκέντρωση του A σε σημείο του αντιδραστήρα που απέχει απόσταση l από την αρχή αυτού, ισχύει το παρακάτω ισοζύγιο στο τμήμα διαφορικού όγκου dV σε συνθήκες σταθεροποιημένης κατάστασης:



$$QS - Q(S + dS) + r_s dV = 0 \quad (1)$$

όπου Q = ογκομετρική παροχή,

S_0, S_e = η συγκέντρωση του A στην είσοδο και την έξοδο του PFR αντίστοιχα

r_s = ρυθμός κατανάλωσης του A , και ο οποίος είναι δυνατό να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, οπότε:

$$r_s = \frac{dS}{dt} = -kS \quad (2)$$

Επειδή $V = Qt$ ή $dV = Qdt$, η (1) γράφεται

$$-QdS - kSQdt = 0 \Rightarrow \frac{dS}{dt} = -kS \quad (3)$$

Η ολοκλήρωση της τελευταίας σχέσης δίνει :

$$\int_{S_0}^S \frac{dS}{S} = -k \int_0^t dt \Rightarrow \ln S \Big|_{S_0}^S = -kt \Rightarrow \ln \frac{S}{S_0} = -kt \Rightarrow \frac{S}{S_0} = e^{-kt} \quad (4)$$

Αν η ολοκλήρωση αναφέρεται σε ολόκληρο το μήκος L του PFR, τότε ο αντίστοιχος χρόνος t_L καλείται χρόνος παραμονής. Άρα η γενική θεωρητική σχέση που διέπει τη λειτουργία ενός αυλωτού αντιδραστήρα (PFR) είναι η ακόλουθη:

$$\frac{S_e}{S_0} = e^{-kt_L} \quad (5)$$

όπου S_e και S_0 είναι η συγκέντρωση, π.χ. μιας ρυπογόνου ουσίας, στην έξοδο και την είσοδο του PFR αντίστοιχα. Υπενθυμίζεται ότι η μέση ταχύτητα u σχετίζεται με το μήκος l και το χρόνο t ως ακολούθως:

$$u = \frac{l}{t} \Rightarrow t = \frac{l}{u} \Rightarrow t_L = \frac{L}{u} \quad (6)$$

όπου t_L ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα.

$$\frac{S_e}{S_0} = e^{-k \frac{L}{u}} \quad (7)$$

Με τον προσομοιωτή του αντιδραστήρα PFR προσδιορίζουμε την ελάχιστη μέση ταχύτητα u , η οποία δίνει μέγιστη απόδοση

$$E = \frac{S_0 - S_e}{S_0} \quad \text{ή} \quad E = 1 - \frac{S_e}{S_0} \quad (8)$$

(δηλ. ελαχιστοποίηση του λόγου $\frac{S_e}{S_0}$) χωρίς να δημιουργούνται συνθήκες στασιμότητας (πράγμα το οποίο θα μείωνε την απόδοση του αντιδραστήρα αφού θα του έδινε χαρακτηριστικά CFSTR).



Σχήμα 4.1. Αντιδραστήρας με πληρωτικά υλικά (σταθερής κλίνης) που χρησιμοποιεί καταλύτη κοβαλτίου / μολυβδαινίου για τη μετατροπή του αερίου ρυπαντή διοξειδίου του θείου (SO_2) προς υδρόθειο (H_2S), που μπορεί να μεταφερθεί / μετατραπεί περαιτέρω σε θείο (S) και να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή θειικού οξέος (H_2SO_4), το οποίο είναι με τη σειρά του πρώτη ύλη για πολλά προϊόντα (π.χ. φωσφορικά και αζωτούχα λιπάσματα, κατεργασία σιδήρου / χάλυβα, εξευγενισμό πετρελαιοειδών, παραγωγή απορρυπαντικών, χρωμάτων, υφανσίμων ινών και χαρτιού).



Σχημα 4.2. Αντιδραστήρας καταλυτικής σύνθεσης υδρογονανθράκων του γενικού τύπου $(\text{CH}_2)_x$, με τη μέθοδο Fisher-Tropsch:

$$x\text{CO}_2 + 2x\text{H}_2 \xrightarrow{230^\circ\text{C}, 20-30\text{atm}} (\text{CH}_2)_x + x\text{H}_2\text{O}$$



Σχήμα 4.3. Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Μεταμόρφωσης (PFR)



Σχήμα 4.4. Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυττάλειας

Κεφάλαιο 5. Στήλη προσρόφησης: Η περίπτωση της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Προσρόφηση είναι το χημικό φαινόμενο κατά το οποίο διάφορες επιφάνειες στερεών σωμάτων συγκρατούν ξένες ουσίες από υγρά. Η επιφάνεια που συγκρατεί τις ουσίες λέγεται προσροφητικό μέσο (absorbent), ενώ η συγκρατούμενη ουσία λέγεται προσροφούμενη ουσία (absorbate). Πολλά στερεά σώματα χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση διαφόρων προσμίξεων από υγρά. Τα κοινά προσροφητικά μέσα έχουν κατά κανόνα μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, ενώ τα πιο γνωστά από αυτά είναι το πυρίτιο (silica gel), το ενεργό αλουμίνιο ή ενεργή αλουμίνα (activated alumina) και ο ενεργός άνθρακας (activated carbon). Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται ευρύτατα σαν προσροφητικό μέσο στη διαδικασία καθαρισμού του νερού και στις αντιασφυζιογόνες μάσκες.

Το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε αρχικά στις επιφάνειες στερεών ουσιών, οι οποίες είναι πηγές ελκτικών δυνάμεων, γιατί τα άτομά τους συνορεύουν μονόπλευρα με τα ομοειδή άτομα του πλέγματος του στερεού. Κατά αυτό τον τρόπο όμως δημιουργούνται ελεύθερες μονάδες συγγένειας στην επιφάνεια του στερεού, η οποία μπορεί να συγκρατεί ξένα μόρια ή άτομα πολύ ισχυρά. Αργότερα το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε και σε υγρές επιφάνειες, οι οποίες όμως συγκρατούν ξένες ουσίες με λιγότερη δύναμη από ότι οι στερεές.

Το φαινόμενο της προσρόφησης συχνά συγχέεται με αυτό της απορρόφησης, οπότε θα ήταν σκόπιμο να διευκρινίσουμε την διαφορά μεταξύ των δυο φαινομένων. *Απορρόφηση* λέγεται το φαινόμενο κατά το οποίο τα μόρια της ξένης ουσίας εισέρχονται (διεισδύουν) ανάμεσα στα μόρια του απορροφητικού μέσου. Η *προσρόφηση* αντιθέτως είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο, αφού η προσροφούμενη ουσία συσσωρεύεται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Στην πραγματικότητα το φαινόμενο της προσρόφησης δε συμβαίνει αυτούσιο, αλλά πάντα συνοδεύεται και από το φαινόμενο της απορρόφησης σε μικρά επίπεδα:

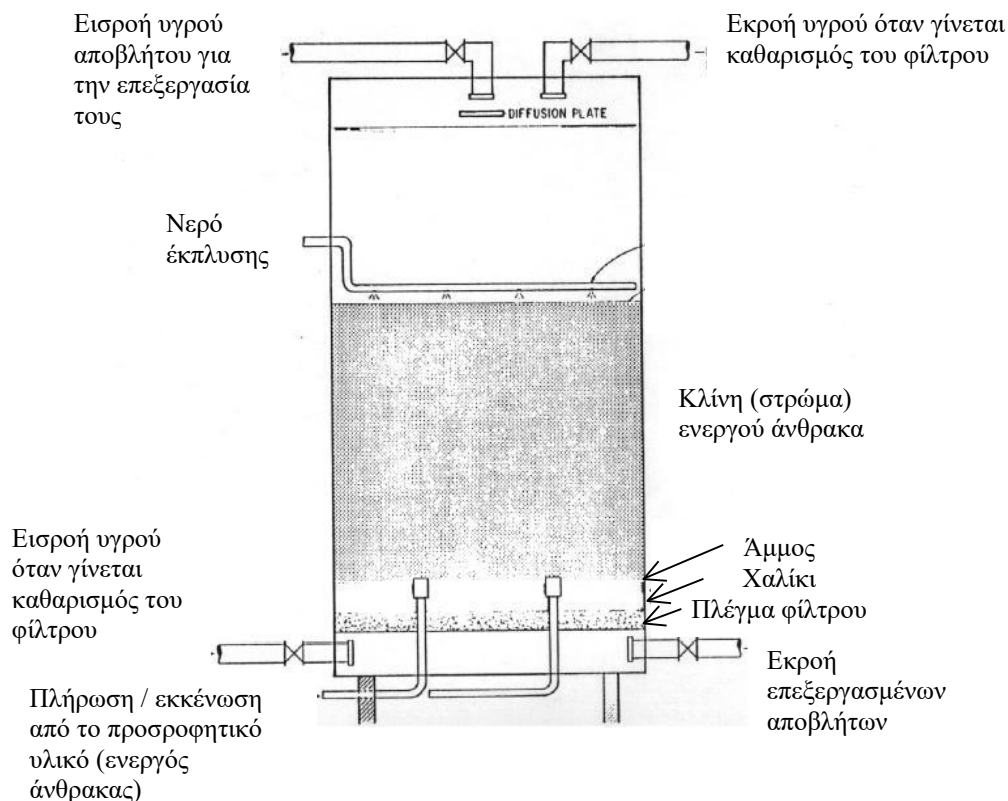
Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι γενικό και παρατηρείται σε πάρα πολλές περιπτώσεις, κυριότερες από τις οποίες είναι οι εξής:

Προσρόφηση ατμών και αερίων από στερεά:

Η συστηματική μελέτη του φαινομένου αυτού οδήγησε στην ανακάλυψη του ενεργού άνθρακα ως απορροφητικού μέσου μεγάλης ικανότητας και την χρησιμοποίησή του στις αντιασφυζιογόνες μάσκες.

Προσρόφηση ουσιών σε διαλύματα από στερεά:

Η προσρόφηση αυτή διακρίνεται σε τρεις υποκλάδους και συγκεκριμένα τη θετική, την αρνητική και την ουδέτερη προσρόφηση.



Σχημα 5.1. Λειτουργία στήλης προσρόφησης με πληρωτικό υλικό ενεργό άνθρακα, με ένδειξη της διαδικασίας αναγέννησης που διενεργείται μεταξύ δύο διαδοχικών αντικαταστάσεων του πληρωτικού υλικού.

Προσρόφηση ουσιών από υγρά:

Το παραπάνω φαινόμενο δεν είναι τόσο διαδεδομένο (τουλάχιστον στην βιομηχανία) όσο αυτό της προσρόφησης ουσιών από στερεά, αφού όπως έχει προαναφερθεί στην προσρόφηση ουσιών από στερεά αναπτύσσονται σαφέστερα μεγαλύτερες δυνάμεις.

Όταν ένα διάλυμα έρχεται σε επαφή με ένα στερεό προσροφητικό μέσο, μόρια της προσροφούμενης ουσίας μεταφέρονται από το υγρό στο στερεό, μέχρι που η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα να έρθει σε ισορροπία την προσροφούμενη ουσία στο στερεό. Η στοιχειώδης ισορροπία, σε μια δοσμένη θερμοκρασία, συνήθως αντιπροσωπεύεται από μια ισόθερμη προσρόφηση η οποία είναι η σχέση ανάμεσα στην προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας στερεού και στην συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου στο διάλυμα. Επειδή δεν έχει βρεθεί μέχρι τώρα μια εξίσωση για την περιγραφή όλων των μηχανισμών και των σχημάτων της ισόθερμης προσρόφησης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα περιγραφής του φαινομένου τα οποία αναφορικά είναι τα εξής:

- Η ισόθερμη του Langmuir για την προσρόφηση ενός προσροφητικού μέσου από υγρό διάλυμα.

- Η εξίσωση των Brunauer-Emmett-Teller (BET) που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαστρωματική προσρόφηση.
- Η εμπειρική εξίσωση του Freundlich για τα αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις. Συνήθως περιγράφει την προσρόφηση ξένων σωμάτων σε υγρό διάλυμα από ενεργό άνθρακα.

Οι εφαρμογές της προσρόφησης είναι σημαντικότερες. Παρακάτω περιγράφονται ορισμένες από τις πιο διαδεδομένες:

- ♦ Χρησιμοποιώντας το φαινόμενο της προσρόφησης μπορούμε να επιτύχουμε υψηλό κενό σε περιπτώσεις χαμηλής θερμοκρασίας κατά τις οποίες η προσρόφηση αερίων από στερεά είναι έντονη. Αναφορικά, το κενό που μπορούμε να επιτύχουμε είναι της τάξης των 10^{-7} mmHg.
- ♦ Μια επίσης πολύ σημαντική εφαρμογή της προσρόφησης είναι ο διαχωρισμός μίγματος αερίων από ορισμένη προσροφητική ουσία, που παρουσιάζει ξεχωριστή ικανότητα προσρόφησης για κάθε αέριο. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατόν να διαχωρίσουμε τα ευγενή αέρια, καθώς τη γκαζολίνη και τα εξάνια από το πετρέλαιο.
- ♦ Μια από τις κυριότερες εφαρμογές της προσρόφησης είναι και η χρωματογραφία.
- ♦ Τέλος, άλλη μια εφαρμογή είναι ο καθαρισμός του νερού χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό μέσο τον ενεργό άνθρακα, καθώς και η χρησιμοποίησή του στις αντιασφυξιογόνες μάσκες, για την προστασία από τοξικά αέρια.

Η λειτουργία της προσρόφησης είναι ευρύτατα διαδεδομένη στη βιομηχανία. Μετά την διαδικασία της προσρόφησης το προσροφητικό μέσο είναι δυνατόν να πεταχθεί ύστερα από μια χρήση. Πρακτικά, όμως, τα οικονομικά της διαδικασίας κάνουν απαραίτητη την αναγέννηση του προσροφητικού μέσου με απώτερο σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του. Στη βιομηχανία, ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιείται κατά κανόνα ο ενεργός άνθρακας ο οποίος μπορεί να αναγεννηθεί είτε χημικά είτε θερμικά.

(α) Στη χημική αναγέννηση, ο ενεργός άνθρακας έρχεται σε επαφή με χημικά που αποσυνθέτουν ή οξειδώνουν τα ξένα σώματα που προσροφήθηκαν. Η χημική αναγέννηση είναι μόνο μερικώς δραστική στο να ξαναδίνει την ικανότητα της προσρόφησης στον ενεργό άνθρακα και επομένως χρησιμοποιείται ελάχιστα.

(β) Η θερμική διαδικασία αναγέννησης του ενεργού άνθρακα έχει τρία κύρια βήματα:

- ο Την εξάτμιση του νερού κοντά στους $100\text{ }^{\circ}\text{C}$
- ο Το ψήσιμο του ενεργού άνθρακα σε θερμοκρασίες έως $800\text{ }^{\circ}\text{C}$
- ο Την ενεργοποίησή του μεταξύ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $950\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Οι απώλειες του άνθρακα, κατά την διάρκεια της θερμής αναγέννησής κυμαίνονται συνήθως από 5-10% της ποσότητάς του. Επομένως με αυτή την μέθοδο επιτυγχάνεται μείωση των εξόδων της διαδικασίας της προσρόφησης.

Η εξίσωση Bohart-Adams είναι η εξής :

$$\ln \left(\frac{C_i}{C} - 1 \right) = \frac{K \cdot N \cdot x}{u} - K \cdot C_i \cdot t \quad (1)$$

όπου C είναι η συγκέντρωση εκροής, C_i η συγκέντρωση εισροής, K είναι ο συντελεστής ρυθμού προσρόφησης, N ο συντελεστής απόδοσης προσρόφησης, u η γραμμική ταχύτητα, t ο χρόνος και x το βάθος κλίνης (ύψος στήλης). Η εξίσωση (1) μπορεί να ξαναγραφτεί ως :

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 - e^{-(a-bt)}} \quad (2)$$

όπου $a = \ln A = KNx/u$ και $b = r = KC_i$.

Η εξίσωση (2) είναι η εξίσωση για τη λογιστική καμπύλη, της οποίας η μορφή είναι σχήματος-S όπου είναι συμμετρική γύρω από το σημείο καμπής. Για αραιά διαλύματα η ισόθερμη προσρόφησης του Freundlich μπορεί να γραφτεί ως :

$$q = K_F \cdot C^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

όπου q = mg προσροφούμενης ουσίας ανά g του προσροφητικού υλικού, C = mg/L της προσροφούμενης ουσίας και n , K_F είναι σταθερές. Η εξίσωση (3) περιγράφει τις συνθήκες ισορροπίας.

Η γενικευμένη λογιστική συνάρτηση, ή εξίσωση Clark, γράφεται ως εξής :

$$C = \left[\frac{C_i^{n-1}}{(1 + A e^{-rt})} \right]^{\frac{1}{n-1}} \quad (4)$$

όπου C είναι η εκροή της συγκέντρωσης ρύπων από τη στήλη προσροφητικού υλικού, C_i η εισροή συγκέντρωσης στη στήλη, r , A σταθερές στη λογιστική συνάρτηση και n το αντίστροφο της κλίσης στην ισόθερμη του Freundlich.

όπου $\ln A = KNx/u$ ή $A = e^{KNx/u}$ και $r = KC_i$.

Η σταθερά A ορίζεται από τη παρακάτω σχέση :

$$A = \left[\left(\frac{C_i}{C_b} \right)^{n-1} - 1 \right] e^{-rt_b} \quad (5)$$

όπου r , n , C_i μεγέθη που ορίσθηκαν προηγουμένως, C_b η συγκέντρωση ρύπων στο σημείο breakthrough και t_b = the service time at breakthrough.

Κεφάλαιο 6. Προσομοίωση συστήματος υδάτινων αποδεκτών (ποτάμι -λίμνη)

Η νεότερη τάση στην Διαχείριση Φυσικών Πόρων (Natural Resources Management), περιλαμβανομένου του Περιβάλλοντος, είναι της ολοκληρωμένης πολυκριτηριακής βελτιστοποίησης του εξεταζομένου συστήματος, σε αντίθεση με παλαιότερες προσεγγίσεις, όπου είχαμε μονοδιάστατη προσέγγιση (συνήθως μόνο κοστολογική ή εισοδηματική) ενός μεμονωμένου μέρους του συστήματος, όπως π.χ. μιας εγκατάστασης επεξεργασίας αποβλήτων ή ενός φυσικού αποδέκτη. Η αναγκαιότητα μιας ολοκληρωμένης προσέγγισης υπήρχε ανέκαθεν αλλά τα διαθέσιμα στοιχεία/πληροφορίες, τα υποδείγματα (μοντέλα) προσομοίωσης και τα υπολογιστικά μέσα ήταν ανεπαρκή για τον προσδιορισμό αξιόπιστων λύσεων. Σήμερα, τα προβλήματα αυτά λύνονται σχετικά εύκολα με την βοήθεια Η/Υ και οι αντίστοιχες τεχνικές έχουν υιοθετηθεί όχι μόνο για τους σκοπούς της επιστημονικής έρευνας αλλά και για τους σκοπούς της καθημερινής πράξης (μελέτες περιβαλλοντικών επιπτώσεων, αποκατάσταση φυσικών αποδεκτών, πρόληψη ρύπανσης, βελτίωση ποιότητας περιβάλλοντος).

Η παρακάτω άσκηση είναι μια σχετικά απλή περίπτωση ολοκληρωμένης προσέγγισης ενός συστήματος που περιλαμβάνει φυσικούς αποδέκτες (ποτάμι, λίμνη, που αντιπροσωπεύουν την πλευρά της προσφοράς - supply side), βιομηχανικές μονάδες με εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, σταθμούς ελέγχου περιβαλλοντικών παραμέτρων για την άσκηση πολιτικής πρόληψης / αποκατάστασης από μέρους της πολιτείας (π.χ. ΥΠΕΧΩΔΕ) και χρήστες του φυσικού πόρου (νερό για άρδευση ή υδατοκαλλιέργειες ή βιομηχανική χρήση) που αντιπροσωπεύουν την πλευρά της ζήτησης (demand side).

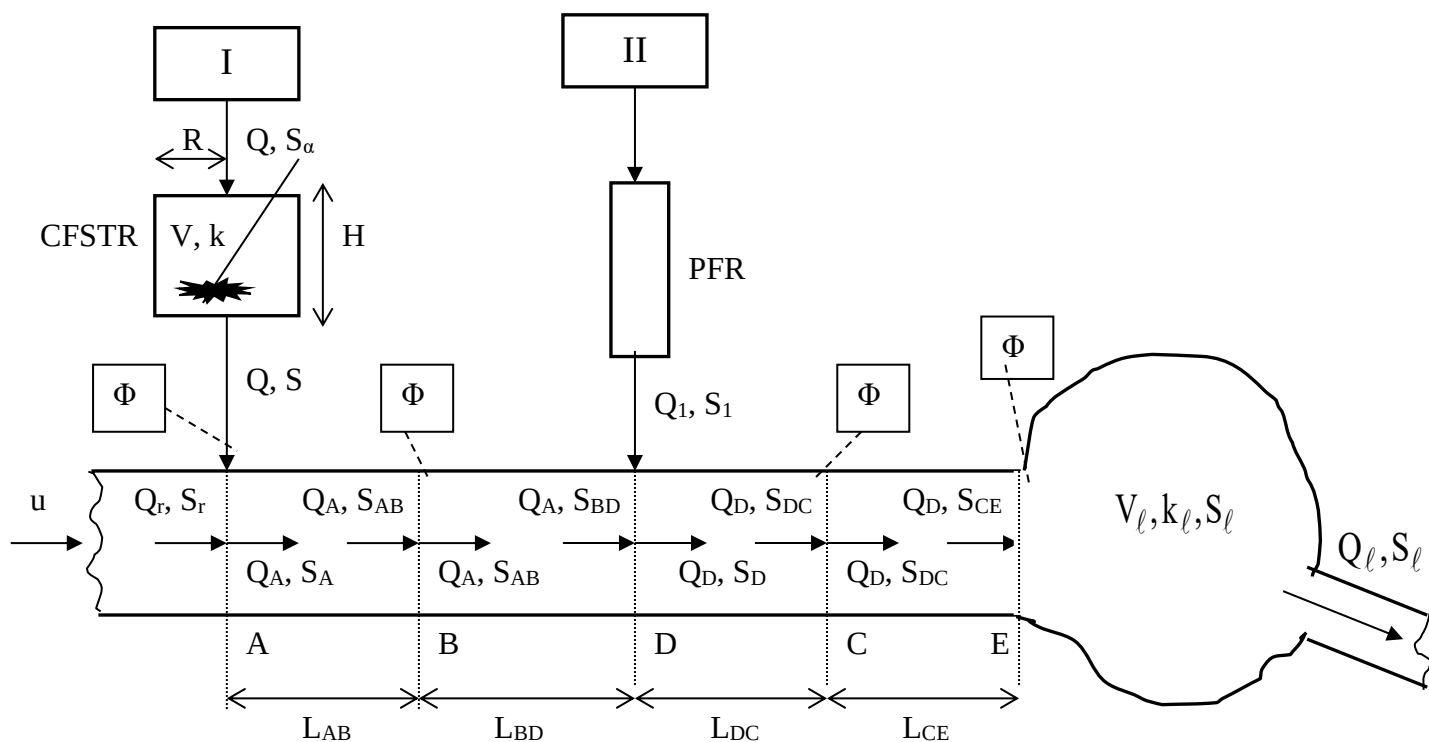
Στο συγκεκριμένο πρόβλημα, έχουμε τη βιομηχανική μονάδα I που επεξεργάζεται τα υγρά απόβλητά της, παροχής Q και αρχικού BOD S_a , σε κλειστή κυλινδρική δεξαμενή βιολογικού καθαρισμού τύπου CFSTR (ύψους H και ακτίνας R), και στη συνέχεια τα ρίχνει σε ένα ποτάμι, στο σημείο A. Η βιομηχανική μονάδα II, χρησιμοποιεί αντιδραστήρα τύπου PFR και ρίχνει τα επεξεργασμένα απόβλητα στο σημείο D του ποταμού. Στα σημεία A (στην έξοδο του CFSTR πριν την ανάμιξη των αποβλήτων με το νερό του ποταμού), B, C και στη λίμνη είναι εγκατεστημένοι σταθμοί ελέγχου, οι οποίοι σημειώνονται με το σύμβολο Φ στο Σχήμα 1.

Ζητείται να συμπληρωθούν οι παρακάτω πίνακες, να κατασκευαστούν τα αντίστοιχα διαγράμματα και τέλος να κατασκευαστεί και να σχολιαστεί το διάγραμμα των εσόδων – εξόδων από τη διάθεση του νερού άρδευσης σε ετήσια βάση συναρτήσει του ρυθμού απορροής της λίμνης Q , από όπου προκύπτει το νεκρό σημείο (σημείο τομής των καμπυλών) άνω του οποίου έχουμε κέρδος (ίσο με τη διαφορά ή ‘άνοιγμα’ μεταξύ των δύο καμπυλών για κάθε αντίστοιχη τιμή παροχής Q). Η ταχύτητα u των νερών του ποταμού (ο οποίος προσομοιάζεται με PFR) είναι σταθερή σε όλο το μήκος του. Η λίμνη προσομοιάζεται με CFSTR σταθερής παροχής εισόδου Q_D και εξόδου Q , γραμμικά μεταβαλλόμενου όγκου υγρής φάσης V_L και BOD S_L (οι τιμές του όγκου και του BOD την χρονική στιγμή 0 είναι V_0 και S_0 αντίστοιχα).

Για την επίλυση του προβλήματος θα ακολουθήσουμε τα παρακάτω στάδια, όπως φαίνονται και στο αντίστοιχο λογικό διάγραμμα.

Στάδιο 1^ο

Προσομοίωση και απεικόνιση του συστήματος (Σχήμα 1), με επισήμανση των υποσυστημάτων στα οποία διακρίνεται: (α) CFSTR, (β) το τμήμα του ποταμού ανάντη του σημείου Α, (γ) το τμήμα του ποταμού μεταξύ των σημείων Α και Β, (δ) το τμήμα του ποταμού μεταξύ των σημείων Β και D, (ε) PFR, (στ) το τμήμα του ποταμού μεταξύ των σημείων D και C, (ζ) το τμήμα του ποταμού μεταξύ των σημείων C και E, (η) λίμνη και (θ) απορροή της λίμνης για άρδευση.



Σχήμα 6.1. Απεικόνιση του εξεταζόμενου συστήματος με τα υποσυστήματα της προσομοίωσης (Όπου Φ: Σταθμοί Ελέγχου).

 Στάδιο 2^ο

Υπολογισμός του V στο υποσύστημα (α) δηλ. τον CFSTR, έτσι ώστε το S να είναι ίσο με το $\max S$

$$S = \frac{S_{\alpha}}{1 + k \frac{V}{Q}} \quad \text{ή} \quad V = \frac{Q}{k} \left(\frac{S_{\alpha}}{S} - 1 \right) \quad (1)$$

Έλεγχος Φ

Είναι το BOD S στη συγκεκριμένη θέση, μικρότερο της μέγιστης επιτρεπόμενης τιμής $\max S$; Αν ΟΧΙ επαναλαμβάνουμε το Στάδιο 2.

Στάδιο 3^ο

Υπολογισμός του S_{AB} στο υποσύστημα (γ), δηλ. το τμήμα του ποταμού μεταξύ των σημείων A και B, με συνολικό ισοζύγιο μάζας στο σημείο A

$$Q_A = Q_r + Q \quad (2)$$

ισοζύγιο μάζας για το BOD στο σημείο A

$$S_A = \frac{Q \cdot S + Q_r \cdot S_r}{Q_A} \quad \text{ή} \quad S = \frac{Q_A \cdot S_A - Q_r \cdot S_r}{Q} \quad (3)$$

και προσομοίωση του τμήματος αυτού του ποταμού με PFR

$$S_{AB} = S_A \cdot e^{-k_r \frac{L_{AB}}{u}} \quad \text{ή} \quad S_A = S_{AB} \cdot e^{k_r \frac{L_{AB}}{u}} \quad (4)$$

Έλεγχος Φ

Είναι το BOD S_{AB} στη συγκεκριμένη θέση, μικρότερο της μέγιστης επιτρεπόμενης τιμής $\max S_{AB}$; Αν ΟΧΙ υπολογίζεται ο όγκος V έτσι ώστε η τιμή του S_{AB} να είναι ίση με $\max S_{AB}$.

Στάδιο 4^ο

Υπολογισμός του S_{BD} στο υποσύστημα (δ), δηλ. το τμήμα του ποταμού μεταξύ των σημείων B και D, με προσομοίωση του τμήματος αυτού του ποταμού με PFR

$$S_{BD} = S_{AB} \cdot e^{-k_r \frac{L_{BD}}{u}} \quad \text{ή} \quad S_{AB} = S_{BD} \cdot e^{k_r \frac{L_{BD}}{u}} \quad (5)$$

Στάδιο 5^ο

Υπολογισμός του S_{DC} στο υποσύστημα (στ) το οποίο είναι το τμήμα του ποταμού μεταξύ των σημείων D και C, με συνολικό ισοζύγιο μάζας στο σημείο D

$$Q_D = Q_A + Q_1 \quad (6)$$

ισοζύγιο μάζας για το BOD στο σημείο D

$$S_D = \frac{Q_A \cdot S_{BD} + Q_1 \cdot S_1}{Q_D} \quad \text{ή} \quad S_{BD} = \frac{Q_D \cdot S_D - Q_1 \cdot S_1}{Q_A} \quad (7)$$

και προσομοίωση του τμήματος αυτού του ποταμού με PFR

$$S_{DC} = S_D \cdot e^{-k_r \frac{L_{DC}}{u}} \quad \text{ή} \quad S_D = S_{DC} \cdot e^{k_r \frac{L_{DC}}{u}} \quad (8)$$

Έλεγχος Φ

Είναι το BOD S_{DC} στη συγκεκριμένη θέση, μικρότερο της μέγιστης επιτρεπόμενης τιμής $\max S_{DC}$; Αν ΟΧΙ υπολογίζεται ο όγκος V έτσι ώστε η τιμή του S_{DC} να είναι ίση με $\max S_{DC}$.

Στάδιο 6^ο

Υπολογισμός στο υποσύστημα (ζ), δηλ. το τμήμα του ποταμού μεταξύ των σημείων C και E, του

$$S_{CE} = S_{DC} \cdot e^{-k_r \frac{L_{CE}}{u}} \quad \text{ή} \quad S_{DC} = S_{CE} \cdot e^{k_r \frac{L_{CE}}{u}} \quad (9)$$

Έλεγχος Φ

Είναι το BOD S_{CE} στο σημείο E, μικρότερο της μέγιστης επιτρεπόμενης τιμής $\max S_{CE}$; Αν ΟΧΙ υπολογίζεται ο όγκος V έτσι ώστε η τιμή του S_{CE} να είναι ίση με $\max S_{CE}$.

Στάδιο 7^ο

Στο υποσύστημα (η), δηλ. την λίμνη με συνολικό ισοζύγιο μάζας ισχύει:

$$V_{\ell}(t) = V_0 + (Q_D - Q_{\ell}) \cdot t \quad (10)$$

Προσμοιάζοντας τη λίμνη με CFSTR (ο οποίος λειτουργεί σε συνθήκες μη σταθεροποιημένης κατάστασης) και εφαρμόζοντας ισοζύγιο μάζας για το BOD υπολογίζεται

$$\frac{dS_{\ell}(t)}{dt} = \frac{Q_D \cdot [S_{CE} - S_{\ell}(t)]}{V_{\ell}(t)} - k_{\ell} \cdot S_{\ell}(t) \quad (11)$$

Γνωρίζουμε ότι, κατά προσέγγιση ισχύει, εξ ορισμού η έκφραση

$$\frac{\Delta S_{\ell}(t)}{\Delta t} \cong \frac{dS_{\ell}(t)}{dt} \quad \text{ή} \quad \frac{S_{\ell}(t + \Delta t) - S_{\ell}(t)}{\Delta t} = \frac{dS_{\ell}(t)}{dt} \quad \text{ή}$$

$$S_{\ell}(t + \Delta t) = S_{\ell}(t) + \frac{dS_{\ell}(t)}{dt} \cdot \Delta t \quad (12)$$

Στάδιο 8^ο

Υπολογισμός του κόστους C_1 του CFSTR με τον ευρεθέντα ελάχιστο όγκο V ο οποίος ικανοποιεί όλους τους περιορισμούς.

$$V = \pi \cdot R^2 \cdot H \quad (13)$$

$$E_{\text{κυρτή}} = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot H \quad (14)$$

$$E_{\text{επίπεδη}} = 2 \cdot \pi \cdot R^2 \quad (15)$$

για βέλτιστο $H=2R$, από την σχέση (13) προκύπτει:

$$V = 2 \cdot \pi \cdot R^3 \quad (16)$$

$$R = \sqrt[3]{\frac{V}{2 \cdot \pi}} \quad (17)$$

$$E_{\text{κυρτή}} = 4 \cdot \pi \cdot R^2 \quad (18)$$

$$C_1 = C_{\text{επίπεδης}} \cdot E_{\text{επίπεδη}} + C_{\text{κυρτής}} \cdot E_{\text{κυρτή}} \quad (19)$$

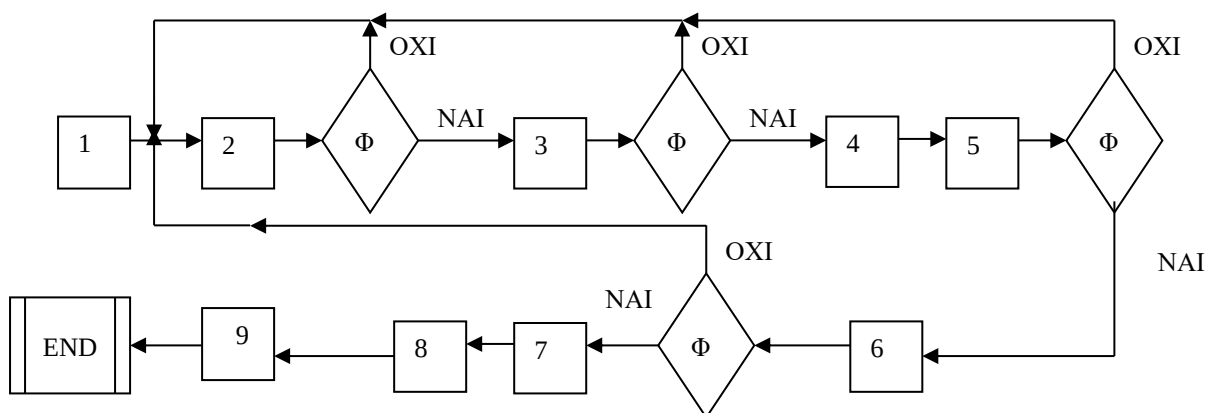
Στάδιο 9^ο

Υπολογισμός των ετησίων εξόδων από τη διάθεση του νερού άρδευσης, για συγκεκριμένο εύρος ρυθμών απορροής της λίμνης Q_ℓ

$$\text{έξοδα} = \frac{C_1}{20} + 0,0002 \cdot Q_\ell \cdot 24 \cdot 360 \quad (20)$$

Υπολογισμός των ετησίων εσόδων από τη διάθεση του νερού άρδευσης, για το ίδιο εύρος ρυθμών απορροής της λίμνης Q_ℓ

$$\text{έσοδα} = 0,00028 \cdot Q_\ell \cdot 24 \cdot 360 \quad (21)$$



Σχήμα 6.2. Λογικό Διάγραμμα

Δίνονται:

Πίνακας 6.1

Μέγεθος	Τιμή	Μονάδες
S_a	450	mg/L
Q	40	m ³ /h
k	0,5	h ⁻¹
Q_r	2000	m ³ /h
S_r	8	mg/L
k_r	0,01	h ⁻¹
Q_1	60	m ³ /h
S_1	40	mg/L
L_{AB}	400	m
L_{BD}	1000	m
L_{DC}	1200	m
L_{CE}	200	m
u	45	m/h
$\max V_\ell$	160000	m ³
maxS_{CE}	5,3	mg/L

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Μέγεθος	Τιμή	Μονάδες
maxS	37	mg/L
maxS _{AB}	9	mg/L
maxS _{DC}	7	mg/L
k_ℓ	0,01	h ⁻¹
V ₀	100000	m ³
S ₀	7	mg/L
C _{επίπεδης}	35	EURO/m ²
C _{κυρτής}	40	EURO/m ²
Q_ℓ	1000 - 2100	m ³ /h
π	3,141593	

Πίνακας 6.2.

L (m)	S _i (mg/L)				
0	8,6	SA	8,559		
50	8,5				
100	8,4				
150	8,3				
200	8,2				
250	8,1				
300	8,0				
350	7,9				
400	7,8	SAB	7,831	maxSAB	9
450	7,7				
500	7,7				
550	7,6				
600	7,5				
650	7,4				
700	7,3				
750	7,2				
800	7,2				
850	7,1				
900	7,0				
950	6,9				
1000	6,9				
1050	6,8				
1100	6,7				
1150	6,6				
1200	6,6				
1250	6,5				
1300	6,4				
1350	6,3				

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

1400	6,3				
1400	7,2	SD	7,234		
1450	7,2				
1500	7,1				
1550	7,0				
1600	6,9				
1650	6,8				
1700	6,8				
1750	6,7				
1800	6,6				
1850	6,5				
1900	6,5				
1950	6,4				
2000	6,3				
2050	6,3				
2100	6,2				
2150	6,1				
2200	6,1				
2250	6,0				
2300	5,9				
2350	5,9				
2400	5,8				
2450	5,7				
2500	5,7				
2550	5,6				
2600	5,5	SDC	5,541	maxSDC	7
2650	5,5				
2700	5,4				
2750	5,4				
2800	5,3	SCE	5,300		

Πίνακας 6.3. $Q_\ell = 1900 \text{ m}^3/h$

t (h)	V_ℓ (m ³)	$\frac{dS_\ell}{dt}$ (mg/L.h)	S_ℓ (mg/L)
0	100000	-0,1057	7,0000
2	100400	-0,09902	6,7886
4	100800	-0,09279	6,590556
6	101200	-0,08698	6,404972
8	101600	-0,08155	6,231014
10	102000	-0,07649	6,067907
12	102400	-0,07176	5,914929
14	102800	-0,06734	5,771409
16	103200	-0,06322	5,63672
18	103600	-0,05937	5,510282
20	104000	-0,05576	5,391552
22	104400	-0,0524	5,280023
24	104800	-0,04925	5,175227

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

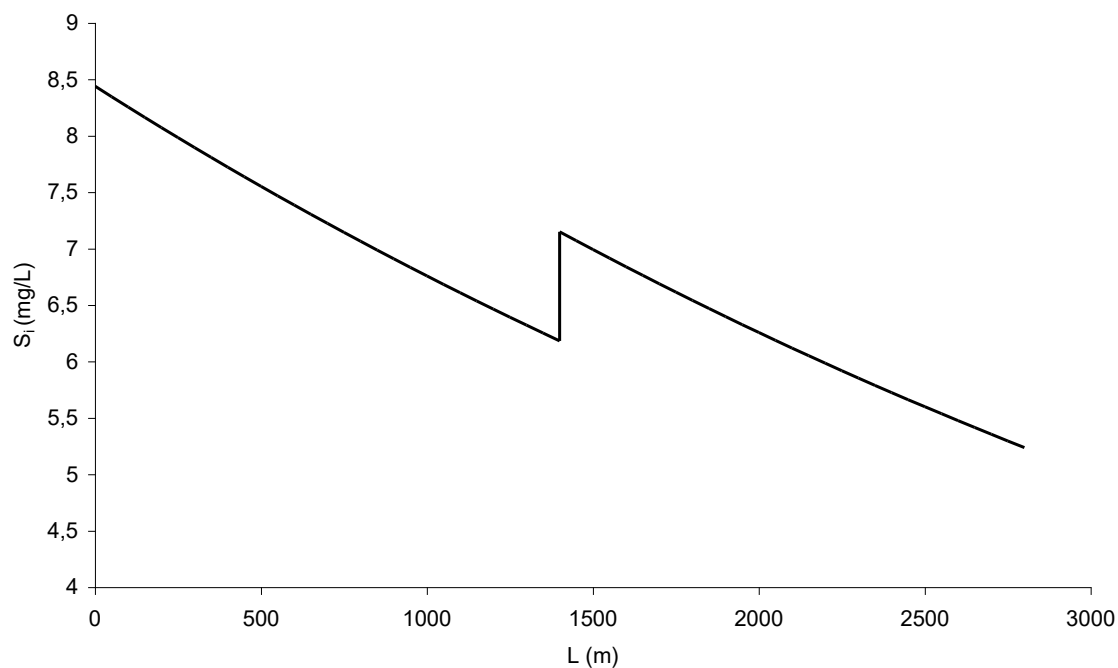
26	105200	-0,04631	5,076723
28	105600	-0,04356	4,984102
30	106000	-0,04099	4,896984
32	106400	-0,03858	4,815013
34	106800	-0,03633	4,737857
36	107200	-0,03422	4,665207
38	107600	-0,03224	4,596773
40	108000	-0,0304	4,532287
42	108400	-0,02866	4,471497
44	108800	-0,02704	4,414168
46	109200	-0,02553	4,36008
48	109600	-0,0241	4,309029
50	110000	-0,02277	4,260824
52	110400	-0,02152	4,215285
54	110800	-0,02035	4,172246
56	111200	-0,01925	4,131549
58	111600	-0,01822	4,093051
60	112000	-0,01725	4,056612
62	112400	-0,01635	4,022107
64	112800	-0,01549	3,989415
66	113200	-0,0147	3,958426
68	113600	-0,01395	3,929033
70	114000	-0,01324	3,901139
72	114400	-0,01258	3,874653
74	114800	-0,01196	3,84949
76	115200	-0,01138	3,825567
78	115600	-0,01083	3,802811
80	116000	-0,01032	3,781151
82	116400	-0,00983	3,760521
84	116800	-0,00938	3,740859
86	117200	-0,00895	3,722107
88	117600	-0,00855	3,70421
90	118000	-0,00817	3,687118
92	118400	-0,00781	3,670784
94	118800	-0,00748	3,655161
96	119200	-0,00716	3,640209
98	119600	-0,00686	3,625887
100	120000	-0,00658	3,612159
102	120400	-0,00632	3,598991
104	120800	-0,00607	3,586348
106	121200	-0,00584	3,574202
108	121600	-0,00562	3,562523
110	122000	-0,00541	3,551284
112	122400	-0,00522	3,54046
114	122800	-0,00503	3,530027
116	123200	-0,00486	3,519963
118	123600	-0,00469	3,510247
120	124000	-0,00454	3,500859
122	124400	-0,00439	3,49178
124	124800	-0,00426	3,482994

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

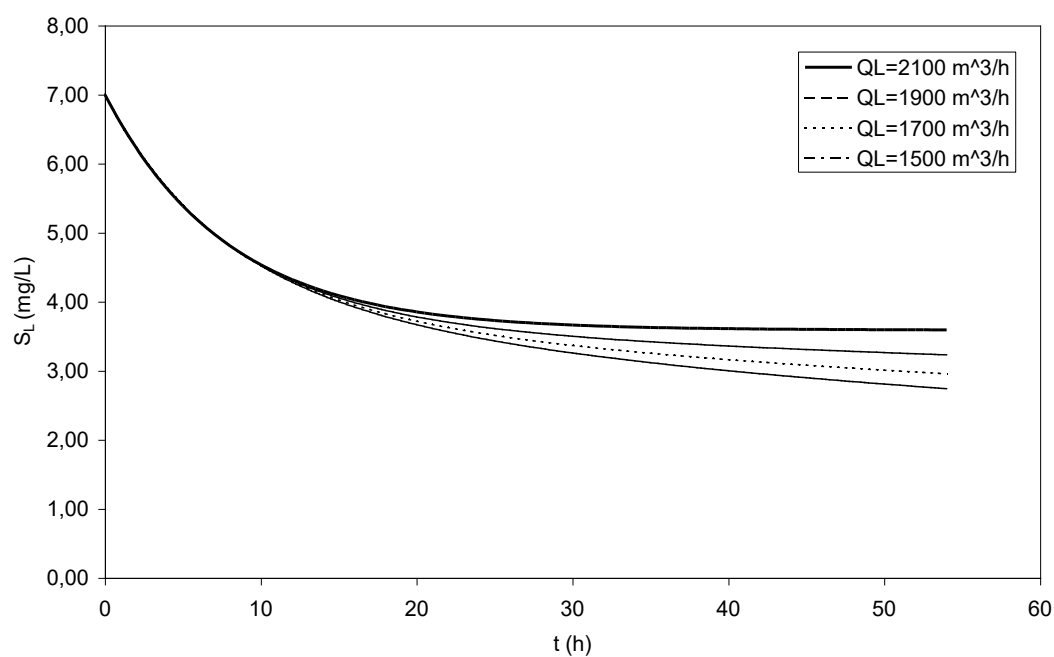
126	125200	-0,00413	3,474483
128	125600	-0,004	3,466233
130	126000	-0,00389	3,458229
132	126400	-0,00378	3,450456
134	126800	-0,00367	3,442904
136	127200	-0,00357	3,435558
138	127600	-0,00348	3,428409
140	128000	-0,00339	3,421445
142	128400	-0,00331	3,414656
144	128800	-0,00323	3,408033
146	129200	-0,00316	3,401567
148	129600	-0,00309	3,395249
150	130000	-0,00302	3,389072
152	130400	-0,00296	3,383029
154	130800	-0,0029	3,377111
156	131200	-0,00284	3,371313
158	131600	-0,00279	3,365628
160	132000	-0,00274	3,360051
162	132400	-0,00269	3,354575
164	132800	-0,00264	3,349197
166	133200	-0,0026	3,34391
168	133600	-0,00256	3,33871
170	134000	-0,00252	3,333593
172	134400	-0,00248	3,328555
174	134800	-0,00245	3,323592
176	135200	-0,00241	3,318699
178	135600	-0,00238	3,313875
180	136000	-0,00235	3,309114
182	136400	-0,00232	3,304415
184	136800	-0,00229	3,299775
186	137200	-0,00227	3,29519
188	137600	-0,00224	3,290657
190	138000	-0,00222	3,286176
192	138400	-0,00219	3,281743
194	138800	-0,00217	3,277356
196	139200	-0,00215	3,273012
198	139600	-0,00213	3,268711
200	140000	-0,00211	3,26445
202	140400	-0,00209	3,260228
204	140800	-0,00208	3,256042
206	141200	-0,00206	3,251892
208	141600	-0,00204	3,247775
210	142000	-0,00203	3,24369
212	142400	-0,00201	3,239637
214	142800	-0,002	3,235613
216	143200	-0,00198	3,231618

Πίνακας 6.4.

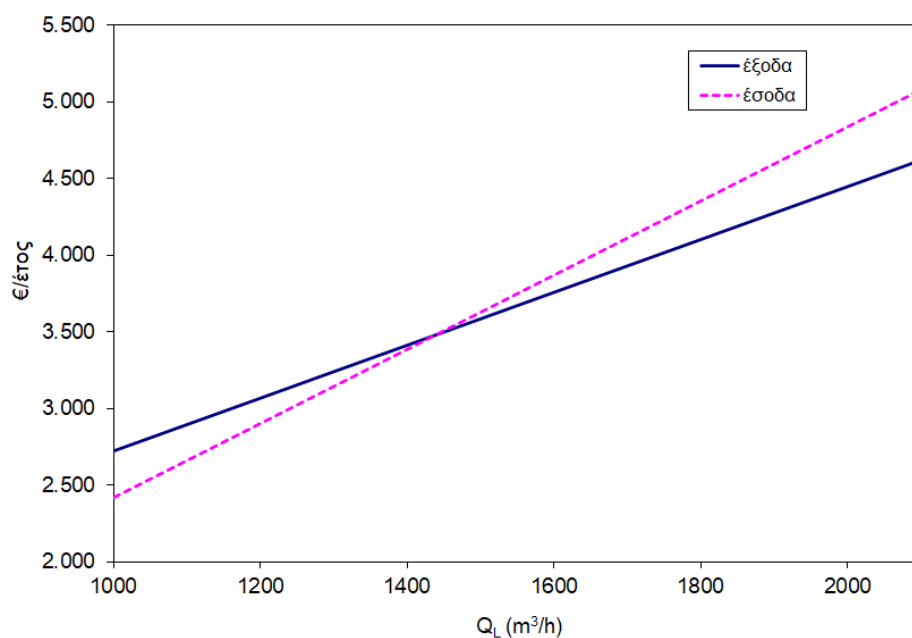
Q_{ℓ} m^3/h	Έξοδα (€)	Έσοδα (€)	m^3 / year
1000	2.722	2.419	8.640.000
1100	2.894	2.661	9.504.000
1200	3.067	2.903	10.368.000
1300	3.240	3.145	11.232.000
1400	3.413	3.387	12.096.000
1500	3.586	3.629	12.960.000
1600	3.758	3.871	13.824.000
1700	3.931	4.113	14.688.000
1800	4.104	4.355	15.552.000
1900	4.277	4.596	16.416.000
2000	4.450	4.838	17.280.000
2100	4.622	5.080	18.144.000



Σχήμα 6.3. Μεταβολή του BOD κατάντη του ποταμού.



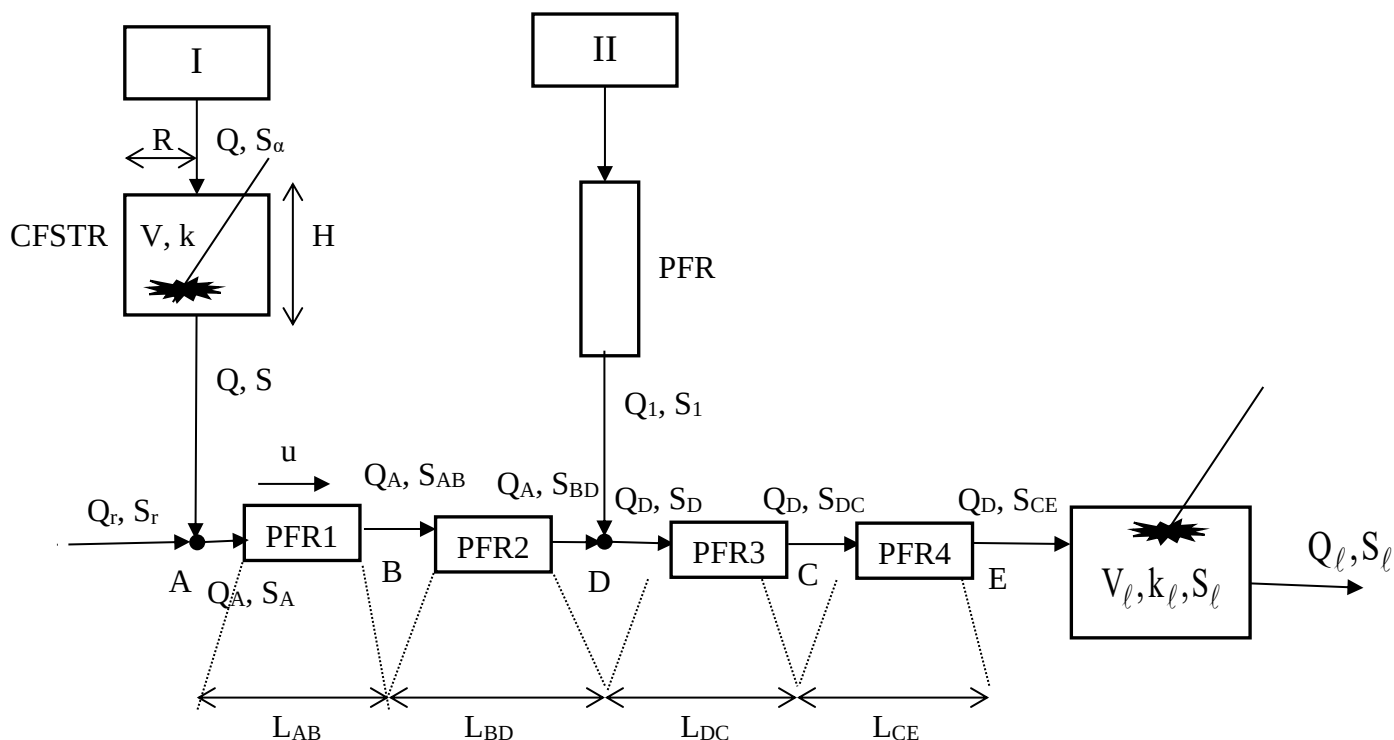
Σχήμα 6.4. Μεταβολή του BOD της λίμνης συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 6.5. Διάγραμμα εσόδων - εξόδων συναρτήσει του ρυθμού απορροής της λίμνης Q_L . Το σημείο τομής των δύο ευθυγράμμων τμημάτων προσδιορίζει το νεκρό σημείο, όπου τα έξοδα είναι ίσα με τα έσοδα.

Λύση

Νέο σχήμα για τη λύση της άσκησης:



Σχήμα 6.6.

Υπολογίζεται ο όγκος V έτσι ώστε η τιμή του S_{CE} να είναι ίση με $\max S_{CE}$. Δηλαδή, θέτω $S_{CE} = 5,3 \text{ mg/L}$

Υπολογισμός στο υποσύστημα (ζ) (Στάδιο 6^ο), δηλ. το τμήμα του ποταμού μεταξύ των σημείων C και E το οποίο προσομοιάζεται με έναν PFR, του S_{DC}

$$S_{CE} = S_{DC} \cdot e^{-k_r \frac{L_{CE}}{u}} \quad \text{ή} \quad S_{DC} = S_{CE} \cdot e^{k_r \frac{L_{CE}}{u}} \quad (9)$$

$$S_{DC} = 5,3 \cdot e^{0,01 \frac{200}{45}} = 5,541 \text{ mg/L}$$

Υπολογισμός του S_D στο υποσύστημα (στ) (Στάδιο 5^ο) το οποίο είναι το τμήμα του ποταμού μεταξύ των σημείων D και C το οποίο προσομοιάζεται με έναν PFR,

$$S_{DC} = S_D \cdot e^{-k_r \frac{L_{DC}}{u}} \quad \text{ή} \quad S_D = S_{DC} \cdot e^{k_r \frac{L_{DC}}{u}} \quad (8)$$

$$S_D = 5,541 \cdot e^{0,01 \frac{1200}{45}} = 7,234 \text{ mg/L}$$

Ισοζύγιο μάζας για το BOD στο σημείο (κόμβος) D

$$Q_A \cdot S_{BD} + Q_1 \cdot S_1 = S_D Q_D \quad (7a)$$

$$S_{BD} = \frac{Q_D \cdot S_D - Q_1 \cdot S_1}{Q_A} = \frac{2100 \cdot 7,234 - 60 \cdot 40}{2040} = 6,270 \text{ mg/L} \quad (7)$$

Συνολικό ισοζύγιο μάζας στο σημείο (κόμβος) D

$$Q_D = Q_A + Q_1 = 2040 + 60 = 2100 \text{ m}^3/\text{h} \quad (6)$$

Συνολικό ισοζύγιο μάζας στο σημείο (κόμβος) A

$$Q_A = Q_r + Q = 2000 + 40 = 2040 \text{ m}^3/\text{h} \quad (2)$$

Υπολογισμός του S_{AB} στο υποσύστημα (δ), (Στάδιο 4^ο) δηλ. το τμήμα του ποταμού μεταξύ των σημείων B και D, με προσομοίωση του τμήματος αυτού του ποταμού με PFR

$$S_{BD} = S_{AB} \cdot e^{-k_r \frac{L_{BD}}{u}} \quad \text{ή} \quad S_{AB} = S_{BD} \cdot e^{k_r \frac{L_{BD}}{u}} \quad (5)$$

$$S_{AB} = 6,270 \cdot e^{0,01 \frac{1000}{45}} = 7,831 \text{ mg/L}$$

Υπολογισμός του S_A στο υποσύστημα (γ), (Στάδιο 3^ο), δηλ. το τμήμα του ποταμού μεταξύ των σημείων A και B, με προσομοίωση του τμήματος αυτού του ποταμού με PFR

$$S_{AB} = S_A \cdot e^{-k_r \frac{L_{AB}}{u}} \quad \text{ή} \quad S_A = S_{AB} \cdot e^{k_r \frac{L_{AB}}{u}} \quad (4)$$

$$S_A = 7,831 \cdot e^{0,01 \frac{400}{45}} = 8,559 \text{ mg/L}$$

Ισοζύγιο μάζας για το BOD στο σημείο (κόμβος) A

$$Q \cdot S + Q_r \cdot S_r = S_A Q_A \quad (3a)$$

$$S = \frac{Q_A \cdot S_A - Q_r \cdot S_r}{Q} = \frac{2040 \cdot 8,559 - 2000 \cdot 8}{40} = 36,50 \text{ mg/L} \quad (3)$$

Υπολογισμός του V στο υποσύστημα (α) (Στάδιο 2^ο) δηλ. τον CFSTR,

$$S = \frac{S_\alpha}{1 + kt}$$

$$\frac{S}{S_\alpha} = \frac{1}{1 + kt}$$

$$t = \frac{V}{Q}$$

$$\frac{S}{S_a} = \frac{1}{1 + k \frac{V}{Q}}$$

$$V = \frac{Q}{k} \left(\frac{S_a}{S} - 1 \right) \quad (1)$$

$$V = \frac{40}{0,5} \left(\frac{450}{36,50} - 1 \right) = 906,3 \text{ m}^3$$

Πίνακας 6.6.

V	906,3 m ³	
S	36,50 mg/L	<37 mg/L=maxS
Q _A	2040 m ³ /h	
S _A	8,559 mg/L	
S _{AB}	7,831 mg/L	<9 mg/L =maxS _{AB}
S _{BD}	6,270 mg/L	
Q _D	2100 m ³ /h	
S _D	7,234 mg/L	
S _{DC}	5,541 mg/L	<7 mg/L =maxS _{DC}
S _{CE}	5,30 mg/L	=5,3 mg/L =maxS _{CE}
S _{ℓmax}	7 mg/L	maxSL=5,3 mg/L
V _{ℓmax}	143200 m ³	<160000 m ³ =maxV _L

Υπολογισμός του κόστους C₁ του CFSTR με τον ευρεθέντα ελάχιστο όγκο V ο οποίος ικανοποιεί όλους τους περιορισμούς (**Στάδιο 8^ο**).

$$V = \pi \cdot R^2 \cdot H \quad (13)$$

Για βέλτιστο H=2·R, από την σχέση (13) προκύπτει:

$$V = 2 \cdot \pi \cdot R^3 \quad (16)$$

$$R = \sqrt[3]{\frac{V}{2 \cdot \pi}} \quad (17)$$

$$R = \sqrt[3]{\frac{906,3}{2 \cdot 3,141593}} = 5,24 \text{ m}$$

$$E_{\text{κυρτή}} = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot H \quad (14)$$

$$E_{\text{κυρτή}} = 4 \cdot \pi \cdot R^2 \quad (18)$$

$$E_{\text{κυρτή}} = 4 \cdot 3,141593 \cdot 5,24^2 = 345,62 \text{ m}^2$$

$$E_{\text{επίπεδη}} = 2 \cdot \pi \cdot R^2 \quad (15)$$

$$E_{\text{επίπεδη}} = 2 \cdot 3,141593 \cdot 5,24^2 = 172,81 \text{ m}^2$$

$$C_1 = C_{\text{επίπεδης}} \cdot E_{\text{επίπεδη}} + C_{\text{κυρτής}} \cdot E_{\text{κυρτή}} \quad (19)$$

$$C_1 = 35 \cdot 172,81 + 40 \cdot 345,62 = 6048,32 + 13824,72 = 19873,04 \text{ €}$$

π	3,141593	
R	5,24	m
$E_{\text{επίπεδη}}$	172,81	m ²
$E_{\text{κυρτή}}$	345,62	m ²
$C_{\text{επίπεδη,ολ}}$	6.048,32	€
$C_{\text{κυρτή,ολ}}$	13.824,72	€
C_1	19.873,04	€

Στο υποσύστημα (η), (Στάδιο 7^ο) δηλ. την λίμνη με συνολικό ισοζύγιο μάζας ισχύει:

$$V_{\ell} = V_0 + (Q_D - Q_{\ell}) \cdot t \quad (10)$$

$$V_{\ell} = 100000 + (2100 - Q_{\ell}) \cdot t$$

Προσομοιάζοντας τη λίμνη με CFSTR (ο οποίος λειτουργεί σε συνθήκες μη σταθεροποιημένης κατάστασης) και εφαρμόζοντας ισοζύγιο μάζας για το BOD υπολογίζεται

$$\frac{dS_{\ell}}{dt} = \frac{Q_D \cdot [S_{CE} - S_{\ell}]}{V_{\ell}} - k_{\ell} \cdot S_{\ell} \quad (11)$$

$$\frac{dS_{\ell}}{dt} = \frac{2100 \cdot [5,3 - S_{\ell}]}{100000 + (2100 - Q_{\ell}) \cdot t} - 0,01 \cdot S_{\ell}$$

Γνωρίζουμε ότι, κατά προσέγγιση ισχύει, εξ ορισμού η έκφραση

$$\frac{\Delta S_{\ell}}{\Delta t} \cong \frac{dS_{\ell}}{dt} \quad \text{ή} \quad \frac{S_{\ell,i+1} - S_{\ell,i}}{\Delta t} = \frac{dS_{\ell,i}}{dt} \quad \text{ή} \quad S_{\ell,i+1} = S_{\ell,i} + \frac{dS_{\ell,i}}{dt} \cdot \Delta t \quad (12)$$

Για $i=1$ δίνεται $S_{i,1}=S_0=7 \text{ mg/L}$

Για **steady state** (σταθεροποιημένη κατάσταση) θα πρέπει

$$Q_I = Q_D = 2100 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\text{Οπότε } V_I = V_0 = 100000 \text{ m}^3$$

$$S_I = \frac{S_{CE}}{1 + k_I t_I}$$

$$t_l = \frac{V_l}{Q_l} = \frac{100000}{2100} = 47,62 \text{ h}$$

$$S_l = \frac{5,30}{1 + 0,01 \cdot 47,62} = 3,590 \text{ mg/L}$$

Υπολογισμός των ετησίων εξόδων από τη διάθεση του νερού άρδευσης (**Στάδιο 9^ο**), για συγκεκριμένο εύρος ρυθμών απορροής της λίμνης Q_ℓ

$$\text{έξοδα} = \frac{C_1}{20} + 0,0002 \cdot Q_\ell \cdot 24 \cdot 360 \quad (20)$$

$$\text{έξοδα} = \frac{19873,04}{20} + 0,0002 \cdot Q_\ell \cdot 24 \cdot 360$$

Υπολογισμός των ετησίων εσόδων από τη διάθεση του νερού άρδευσης, για το ίδιο εύρος ρυθμών απορροής της λίμνης Q_ℓ

$$\text{έσοδα} = 0,00028 \cdot Q_\ell \cdot 24 \cdot 360 \quad (21)$$

Ανάλυση Νεκρού Σημείου:

Έσοδα=έξοδα

$$0,00028 \cdot Q_\ell \cdot 24 \cdot 360 = \frac{19873,04}{20} + 0,0002 \cdot Q_\ell \cdot 24 \cdot 360$$

$$Q_\ell = 1438 \text{ m}^3/\text{h}$$

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ : ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Αξιοποίηση Βιομάζας.

Από δοκιμές αξιοποίησης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor) προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα για την μετατροπή της βιομάζας σε βιοκαύσιμο:

a/a	Θερμοκρασία θ (°C)	Σταθερά ταχύτητας k (h ⁻¹)
1	120	0,0001
2	240	0,16

- (α) Να υπολογίσετε (με επίλυση συστήματος δυο εξισώσεων με δυο αγνώστους) την ενέργεια ενεργοποίησης E (σε kJ/mol) και τον παράγοντα συχνότητας p (σε h⁻¹)

της σχέσης $k = p \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$ ή $\ln k = \ln p - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$, όπου T η θερμοκρασία της

αντίδρασης σε K (δηλ. $T = 273 + \theta$), και $R = 0,008279 \frac{\text{kJ}}{\text{mol.K}}$.

- (β) Να υπολογίσετε τον χρόνο αντίδρασης t (σε h με ακρίβεια δυο δεκαδικών ψηφίων) κατά τον οποίο $\frac{y}{y_0} = 0,43$ στους 260 °C. Δίνεται ότι $\frac{y}{y_0} = e^{-kt}$ ή

$$\ln \frac{y}{y_0} = -k \cdot t.$$

14-2-2017
(6 μονάδες)

Λύση

- (α) Να υπολογίσετε την ενέργεια ενεργοποίησης E (σε kJ/mol) και τον παράγοντα

συχνότητας p (σε h⁻¹) της σχέσης $k = p \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$ ή $\ln k = \ln p - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$, όπου T η

θερμοκρασία της αντίδρασης σε K (δηλ. $T = 273 + \theta$), και $R = 0,008279 \frac{\text{kJ}}{\text{mol.K}}$.

Ι) Με επίλυση συστήματος δυο εξισώσεων με δυο αγνώστους (αυτόν τον τρόπο λύσης απαιτεί η συγκεκριμένη άσκηση):

Θερμοκρασία θ (°C)	Σταθερά ταχύτητας k (h ⁻¹)	T (K)	$x=1/T$	$y=\ln k$
120	0,0001	393	0,002545	-9,2103
240	0,16	513	0,001949	-1,8326

$$\ln k = \ln p - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$$\ln 0,0001 = \ln p - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{393} \quad (1)$$

$$\ln 0,0001 = \ln p - \frac{E}{R} \cdot 0,002545 \quad (1\alpha)$$

$$-9,2103 = \ln p - \frac{E}{R} \cdot 0,002545 \quad (1\beta)$$

$$\ln 0,16 = \ln p - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{513} \quad (2)$$

$$\ln 0,16 = \ln p - \frac{E}{R} \cdot 0,001949 \quad (2\alpha)$$

$$-1,8326 = \ln p - \frac{E}{R} \cdot 0,001949 \quad (2\beta)$$

Από την επίλυση του συστήματος των εξισώσεων (1β) και (2β) προκύπτει:

$$-9,2103 - (-1,8326) = -\frac{E}{R} \cdot (0,002545 - 0,001949) \rightarrow$$

$$-E/R = -12395,2 \rightarrow$$

$$E = -(-12395,2) \cdot R \rightarrow$$

$$E = -(-12395,2) \cdot 0,008279 \rightarrow$$

$$E = 102,6 \text{ kJ/mol}$$

$$-9,2103 = \ln p + (-12395,2) \cdot 0,002545$$

$$\ln p = -9,2103 - (-12395,2) \cdot 0,002545$$

$$\ln p = 22,33 \rightarrow p = \exp(22,33) \rightarrow p = 4,984 \cdot 10^9 \text{ h}^{-1}$$

II) Επίλυση με γραμμική παλινδρόμηση με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων (αυτόν τον τρόπο λύσης θα μπορούσε να απαιτεί μια άλλη ανάλογη άσκηση. Αυτός ο τρόπος είναι υποχρεωτικός όταν δίνονται περισσότερες από δυο σειρές δεδομένων):

Θερμοκρασία ϑ (°C)	Σταθερά ταχύτητας k (h ⁻¹)	T (K)	x=1/T	y=lnk	x ²	xy
120	0,0001	393	0,002545	-9,2103	0,00000647	-0,02344
240	0,16	513	0,001949	-1,8326	0,00000380	-0,00357
		άθροισμα	0,004494	-11,0429	0,00001027	-0,02701

$$a = \frac{\begin{vmatrix} \sum y_i & \sum x_i \\ \sum x_i y_i & \sum x_i^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n & \sum x_i \\ \sum x_i & \sum x_i^2 \end{vmatrix}} = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b = \frac{\begin{vmatrix} n & \sum y_i \\ \sum x_i & \sum x_i y_i \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n & \sum x_i \\ \sum x_i & \sum x_i^2 \end{vmatrix}} = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

θέτω

$$D = n \sum x_i^2 - \left(\sum x_i \right)^2$$

Οπότε

$$a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{D}$$

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{D}$$

Αντικαθιστώ

$$n=2$$

$$D = 2 * 0,00001027 - (0,004494)^2 = 0,0000003543$$

$$a = \frac{-11,0429 * 0,00001027 - 0,004494 * (-0,02701)}{0,0000003543} = \frac{0,000007911}{0,0000003543} = 22,33$$

$$\ln p = 22,33 \rightarrow p = 4,984 * 10^9 \text{ h}^{-1}$$

$$b = \frac{2 * (-0,02701) - 0,004494 * (-11,0429)}{0,0000003543} = \frac{-0,004391327}{0,0000003543} = -12395,2$$

$$\frac{-E}{R} = -12395,2$$

$$E = -(-12395,2) * R \rightarrow$$

$$E = -(-12395,2) * 0,008279 \rightarrow$$

$$E = 102,6 \text{ kJ/mol}$$

(β) Να υπολογίσετε τον χρόνο αντίδρασης t (σε h με ακρίβεια δυο δεκαδικών ψηφίων)

$$\text{κατά τον οποίο } \frac{y}{y_0} = 0,43 \text{ στους } 260^\circ \text{C. Δίνεται ότι } \frac{y}{y_0} = e^{-kt} \text{ ή } \ln \frac{y}{y_0} = -k \cdot t.$$

$$\theta = 260^\circ \text{C} \rightarrow T = 273 + 260 = 533 \text{ K}$$

$$k = p \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$$

$$k = 4,98 * 10^9 \cdot e^{\frac{-12395,2}{533}} = 0,3962 \text{ h}^{-1}$$

$$\frac{y}{y_0} = 0,43$$

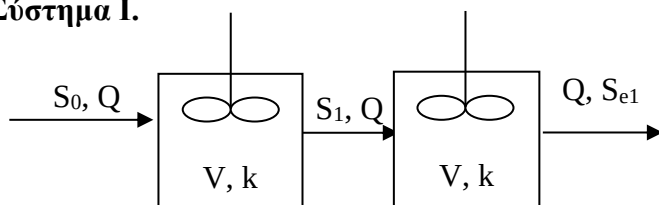
$$\frac{y}{y_0} = e^{-kt} \rightarrow \ln \frac{y}{y_0} = -k \cdot t \rightarrow t = \frac{-1}{k} \ln \frac{y}{y_0} \rightarrow t = \frac{-1}{0,3962} \ln 0,43 = 2,130 \text{ h}$$

2. Σύγκριση εγκατάστασης δυο CFSTR συνδεόμενων στη σειρά με εγκατάσταση δυο CFSTR συνδεόμενων παράλληλα.

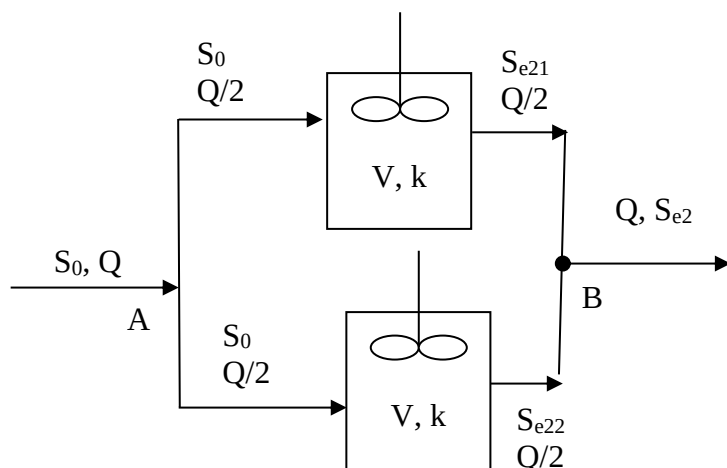
Τα υγρά απόβλητα βιομηχανίας, με BOD $S_0=410$ mg/L και παροχή $Q=27$ m³/h μπορούν να επεξεργαστούν είτε σε δυο συνδεόμενες στη σειρά δεξαμενές CFSTR του ιδίου τύπου και όγκου υγρής φάσης η κάθε μια [$V=1150$ m³], με απόδοση συστήματος E_1 , είτε σε δυο συνδεόμενες παράλληλα δεξαμενές CFSTR του ιδίου τύπου και όγκου υγρής φάσης η κάθε μια [$V=1150$ m³], με απόδοση συστήματος E_2 . Να προσδιορίσετε το BOD εξόδου και τις αποδόσεις των δυο συστημάτων (με ακρίβεια δυο δεκαδικών ψηφίων). Τι παρατηρείτε;

Δίνεται ότι ακολουθείται κινητική πρώτης τάξεως, με $k=0,1$ h⁻¹ για κάθε CFSTR, σε συνθήκες σταθεροποιημένης κατάστασης (steady state conditions). Υπενθυμίζεται ότι για ένα αντιδραστήρα CFSTR με όγκο υγρών αποβλήτων V , BOD εισροής S_0 , BOD εκροής S και παροχή Q , ισχύει ότι $\frac{S}{S_0} = \frac{1}{1+kt}$, ή $S = \frac{S_0}{1+kt}$ όπου $t = \frac{V}{Q}$.

Σύστημα Ι.



Σύστημα ΙΙ.



(4 μονάδες).

Λύση

Σύστημα Ι.

$$t_1 = t_2 = \frac{V}{Q} = \frac{1150}{27} = 42,59 \text{ h}$$

$$\frac{S_1}{S_0} = \frac{1}{1+kt_1} \quad (1)$$

$$\frac{S_{e1}}{S_1} = \frac{1}{1+kt_2} \quad \text{ή} \quad \frac{S_{e1}}{S_1} = \frac{1}{1+kt_1} \quad (2)$$

Από του ς τύπους (1) και (2) προκύπτει

$$\frac{S_{e1}}{S_0} = \frac{1}{(1+kt_1)^2} \quad (3)$$

$$S_{e1} = \frac{S_0}{(1+kt_1)^2} \quad (3\alpha)$$

$$S_{e1} = \frac{410}{(1 + 0,1 * 42,59)^2} = 14,82 \text{ mg/L}$$

$$E_1 = \frac{S_0 - S_{e1}}{S_0} \quad \text{ή} \quad E_1 = 1 - \frac{S_{e1}}{S_0} \quad (4)$$

$$E_1 = 1 - \frac{14,82}{410} = 0,9638 \quad \text{ή} \quad 96,38\%$$

Σύστημα ΙΙ.

$$Q_1 = Q_2 = \frac{Q}{2} = \frac{27}{2} = 13,5 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_1 = V_2 = V$$

$$t_3 = t_4 = \frac{V}{\frac{Q}{2}} = \frac{1150}{13,5} = 85,19 \text{ h}$$

$$S_{e21} = \frac{S_0}{1 + kt_3} = \frac{410}{1 + 0,1 * 85,19} = 43,07 \text{ mg/L}$$

$$S_{e22} = \frac{S_0}{1 + kt_4}$$

$$S_{e21} = S_{e22} = 43,07 \text{ mg/L}$$

Ισοζύγιο μάζας BOD στον κόμβο εξόδου Β:

$$Q_1 S_{e21} + Q_2 S_{e22} = Q S_{e2} \quad (5)$$

$$\frac{Q}{2} S_{e21} + \frac{Q}{2} S_{e22} = Q S_{e2}$$

$$\frac{Q}{2} S_{e21} + \frac{Q}{2} S_{e21} = Q S_{e2}$$

$$\frac{1}{2} (S_{e21} + S_{e21}) = S_{e2}$$

$$\frac{1}{2} (2 S_{e21}) = S_{e2}$$

$$S_{e21} = S_{e2}$$

$$S_{e21} = S_{e22} = S_{e2} = 43,07 \text{ mg/L}$$

$$E_2 = 1 - \frac{S_{e2}}{S_0}$$

$$E_2 = 1 - \frac{43,07}{410} = 0,8949 \quad \text{ή} \quad 89,49\%$$

Παρατηρούμε ότι

$$E_1 = 96,38\% > 89,49\% = E_2$$

Επίλυση με Excel

S_o	410	mg/L
Q	27	m ³ /h
k	0,1	h ⁻¹
V	1150	m ³ /h
System I		
t_1	42,59	h
S_{e1}	14,82	mg/L
E_1	0,9638	96,38%
System II		
$Q/2$	13,5	
t_3	85,19	
S_{e2}	43,07	
E_2	0,8949	89,49%

3. Σύγκριση εγκαταστάσεων CFSTR συνδεδεμένων παράλληλα.

Τα υγρά απόβλητα βιομηχανίας, με BOD $S_0=375$ mg/L και παροχή $Q=31$ m³/h μπορούν να επεξεργαστούν σε δυο συνδεδεμένες παράλληλα δεξαμενές CFSTR όγκου υγρής φάσης $V_1=950$ m³ και $V_2=250$ m³. Αν η παροχή Q μοιραστεί εξίσου στους δυο CFSTR τότε η απόδοση συστήματος θα είναι E_1 , ενώ αν η παροχή Q μοιραστεί στους δυο CFSTR έτσι ώστε $Q_1 = Q \frac{V_1}{V_1 + V_2}$ και $Q_2 = Q \frac{V_2}{V_1 + V_2}$ τότε η απόδοση συστήματος θα είναι E_2 . Να προσδιορίσετε το BOD εξόδου και τις αποδόσεις των δυο συστημάτων (με ακρίβεια δυο δεκαδικών ψηφίων). Τι παρατηρείτε;

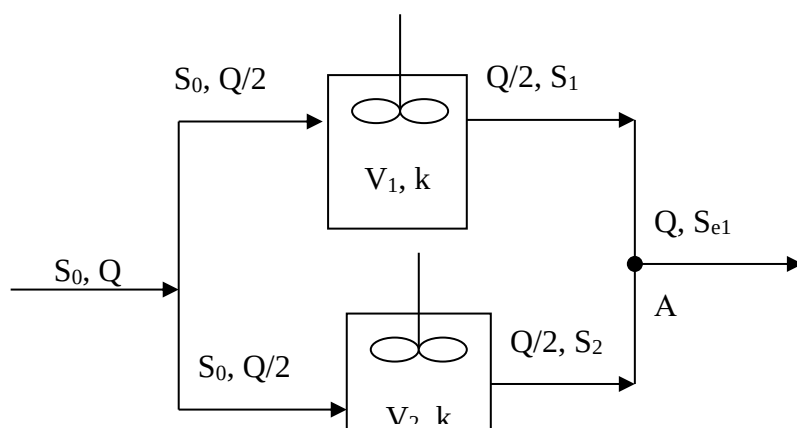
Δίνεται ότι ακολουθείται κινητική πρώτης τάξεως, με $k=0,3$ h⁻¹ για κάθε CFSTR, σε συνθήκες σταθεροποιημένης κατάστασης (steady state conditions).

Υπενθυμίζεται ότι για ένα αντιδραστήρα CFSTR με όγκο υγρών αποβλήτων

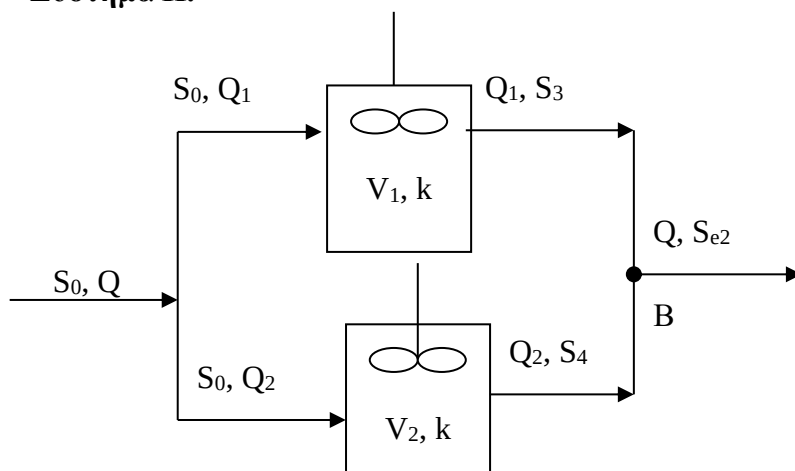
V , BOD εισροής S_0 , BOD εκροής S και παροχή Q , ισχύει ότι $S = \frac{S_0}{1 + kt}$, όπου

$$t = \frac{V}{Q}. \text{ Απόδοση συστήματος } E = 1 - \frac{S_e}{S_0}$$

Σύστημα Ι.



Σύστημα ΙΙ.



(5 μονάδες).

4. Υπολογισμός συγκέντρωσης ρυπαντή σε σχέση με περιβαλλοντικό πρότυπο.

Από δοκιμές προσρόφησης χρωστικής σε εργαστηριακή στήλη μικρής κλίμακας που είναι προσομοιωτής αντίστοιχης βιομηχανικής στήλης μεγάλης κλίμακας εγκατεστημένης σε βαφείο κλωστοϋφαντουργίας, ελήφθησαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

a/a	$x_i=t$ (σε ημέρες)	C (mg/L)	$y_i = \ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right]$	x_i^2	$x_i y_i$
1	105	8	1,8904	11025	198,49
2	130	11	1,6100	16900	209,3
3	140	15	1,3236	19600	185,3
$n'=4$	165	17	1,2032	27225	198,52
άθροισμα	540		6,0271	74750	791,61

Να προσδιορίσετε μετά από ποιο διάστημα λειτουργίας της στήλης t (σε ημέρες), η συγκέντρωση της χρωστικής C (σε mg/L), υπερβαίνει το περιβαλλοντικό όριο των 5 mg/L, ώστε να εγκριθεί η δαπάνη αναγέννησης, αναγόμωσης ή αντικατάστασης της βιομηχανικής στήλης.

Δίνεται η σταθερά ισορροπίας Freundlich είναι $n = 1,75$ και η αρχική συγκέντρωση της χρωστικής είναι $C_0 = 120$ mg/L.

$$\text{Υπενθυμίζεται ότι } C = C_0 \cdot \left(A \cdot e^{-r \cdot t} + 1 \right)^{-\frac{1}{n-1}}$$

ή

$$\ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right] = \ln A - r \cdot t$$

Επίσης για $y = a + b \cdot x$ ισχύει

$$a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n' \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

και

$$b = \frac{n' \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n' \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

το οποίο προκύπτει με γραμμική παλινδρόμηση, σύμφωνα με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

Υπόδειξη: Υπολογίστε πρώτα τις παραμέτρους A και r με γραμμική παλινδρόμηση με την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων αξιοποιώντας τα αποτελέσματα που παρατίθενται στον παραπάνω Πίνακα.

(5 μονάδες)

Λύση

a/a	$x_i=t$ (σε ημέρες)	C (mg/L)	$y_i = \ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right]$	x_i^2	$x_i y_i$
1	105	8	1,8904	11025	198,49
2	130	11	1,6100	16900	209,3
3	140	15	1,3236	19600	185,3
$n'=4$	165	17	1,2032	27225	198,52
άθροισμα	$\sum x_i = 540$		$\sum y_i = 6,0271$	$\sum x_i^2 = 74750$	$\sum x_i y_i = 791,61$

$$n=1,75 \rightarrow n-1=0,75$$

$$y_i = \ln \left[\left(\frac{120}{C} \right)^{0,75} - 1 \right] \rightarrow y_1 = \ln \left[\left(\frac{120}{8} \right)^{0,75} - 1 \right] = 1,8904$$

$$y_2 = \ln \left[\left(\frac{120}{11} \right)^{0,75} - 1 \right] = 1,6100$$

$$y_3 = \ln \left[\left(\frac{120}{15} \right)^{0,75} - 1 \right] = 1,3236$$

$$y_4 = \ln \left[\left(\frac{120}{17} \right)^{0,75} - 1 \right] = 1,2032$$

Επίσης για $y = a + b \cdot x$ ισχύει

$$a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{D} = \frac{6,0271 * 74750 - 540 * 791,61}{7400} = 3,1158$$

$$D = n' \sum x_i^2 - \left(\sum x_i \right)^2 = 4 * 74750 - 540^2 = 7400$$

και

$$b = \frac{n' \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{D} = \frac{4 * 791,61 - 540 * 6,0271}{7400} = -0,01192$$

$$n'=4$$

$$\ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right] = \ln A - r \cdot t$$

$$\ln A = a = 3,1158 \rightarrow A = e^a = e^{3,1158} = 22,55$$

$$-r = b = -0,01192 \rightarrow r = -b = 0,01192$$

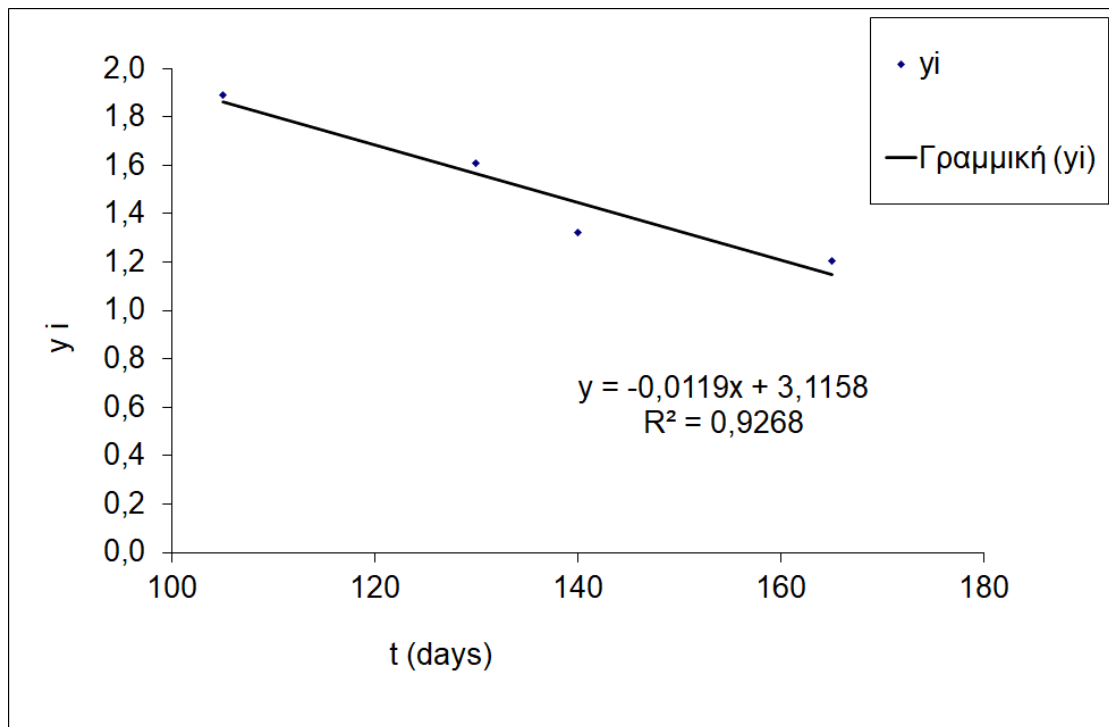
Θέτω $C=5$ mg/L

$$t = \frac{1}{r} \{ \ln A - \ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right] \}$$

$$t = \frac{1}{0,01192} \{ 3,1158 - \ln \left[\left(\frac{120}{5} \right)^{0,75} - 1 \right] \}$$

$$t = 69,55 \text{ ημέρες}$$

προαιρετικά κατασκευάζουμε διάγραμμα

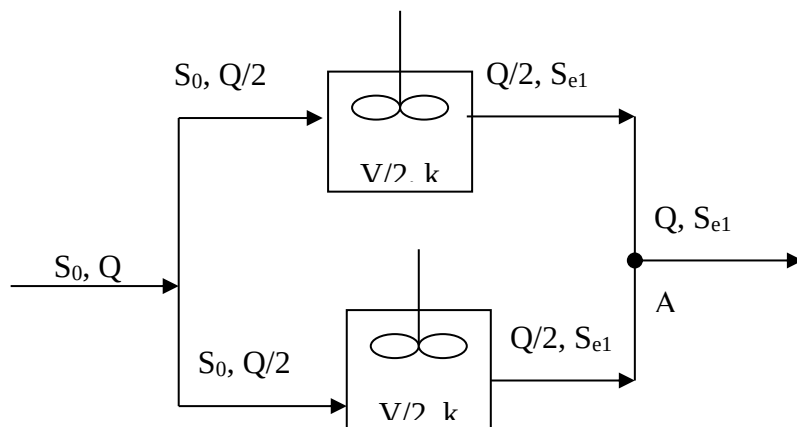


5. Σύγκριση εγκαταστάσεων CFSTR συνδεδεμένων παράλληλα.

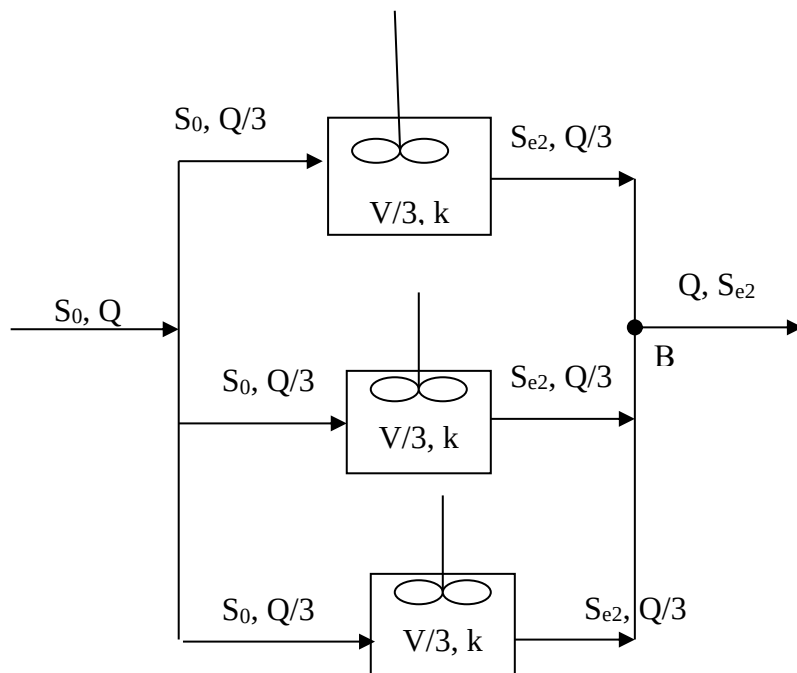
Τα υγρά απόβλητα βιομηχανίας, με BOD $S_0=480$ mg/L και παροχή $Q=30$ m³/h μπορούν να επεξεργαστούν είτε (α) σε δυο συνδεδεμένες παράλληλα δεξαμενές CFSTR του ίδιου τύπου και όγκου υγρής φάσης η κάθε μια $[V/2]$, με απόδοση συστήματος E_1 , είτε (β) σε τρεις συνδεδεμένες παράλληλα δεξαμενές CFSTR του ίδιου τύπου και όγκου υγρής φάσης η κάθε μια $[V/3]$, με απόδοση συστήματος E_2 . Ο συνολικός όγκος υγρής φάσης του συστήματος των δυο ή των τριών CFSTR είναι ο ίδιος, ίσος με $V=900$ m³. Να προσδιορίσετε το BOD εξόδου και τις αποδόσεις των δυο συστημάτων (με ακρίβεια δυο δεκαδικών ψηφίων). Τι παρατηρείτε; Δίνεται ότι ακολουθείται κινητική πρώτης τάξεως, με $k=0,2$ h⁻¹ για κάθε CFSTR, σε συνθήκες σταθεροποιημένης κατάστασης (steady state conditions). Υπενθυμίζεται ότι για ένα αντιδραστήρα CFSTR με όγκο υγρών αποβλήτων V , BOD εισροής S_0 , BOD εκροής S

και παροχή Q , ισχύει ότι $S = \frac{S_0}{1 + kt}$, όπου $t = \frac{V}{Q}$.

Σύστημα Ι.



Σύστημα ΙΙ.



(5 μονάδες).

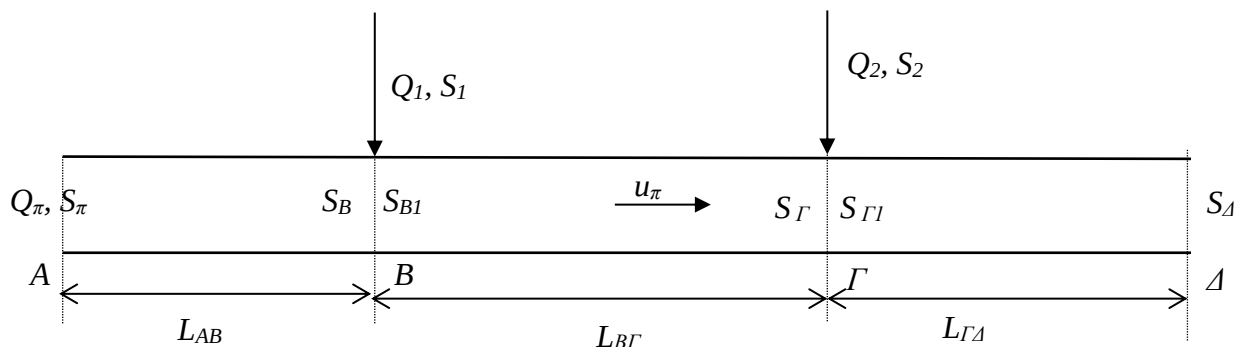
6. Προσδιορισμός ελάχιστης παροχής ποταμού.

Τα επεξεργασμένα απόβλητα δυο βιομηχανιών θα ρίχνονται σε ένα ποτάμι, στα σημεία Β και Γ. Ζητείται να προσδιοριστεί η ελάχιστη παροχή του ποταμού Q_π (σε m^3/h) στο σημείο Α, ώστε η τιμή του BOD του ποταμού στο σημείο Δ (όπου γίνεται έλεγχος με σταθμό μέτρησης της αρμόδιας υπηρεσίας του Υπουργείου Περιβάλλοντος) να είναι $\leq 4 \text{ mg/L}$.

Δίνονται:

Για το ποτάμι: η τιμή του BOD του ποταμού στο σημείο Α είναι $S_\pi = 18 \text{ mg/L}$, $k_\pi = 0,01 \text{ h}^{-1}$, $L_{AB} = 22000 \text{ m}$, $L_{BG} = 28000 \text{ m}$, $L_{GD} = 26000 \text{ m}$. Η ταχύτητα u_π των νερών του ποταμού (ο οποίος προσομοιάζεται με PFR) είναι 300 m/h σταθερή σε όλο το μήκος του.

Για τα επεξεργασμένα απόβλητα των δυο βιομηχανιών: $S_1 = 60 \text{ mg/L}$, $Q_1 = 19 \text{ m}^3/\text{h}$, $S_2 = 50 \text{ mg/L}$, $Q_2 = 23 \text{ m}^3/\text{h}$.

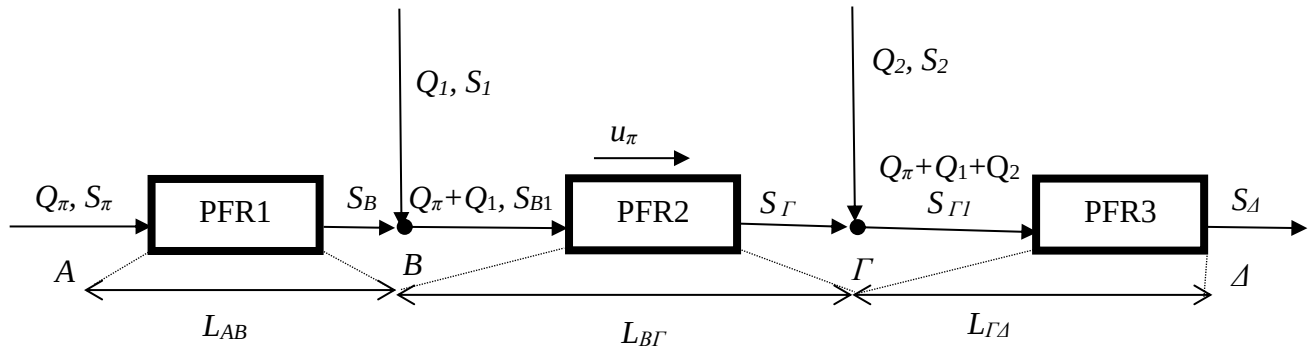


Υπενθυμίζεται ότι για ένα αντιδραστήρα PFR με μήκος L , ταχύτητα ροής υγρών αποβλήτων u , BOD εισροής S_0 , BOD εκροής S και παροχή Q , ισχύει ότι

$$S = S_0 e^{-kt}, \text{ όπου } t = \frac{L}{u}.$$

(3,4 μονάδες).

Λύση



Θέτω $S_A = 4 \text{ mg/L}$

$$\frac{S_B}{S_\pi} = e^{-k_\pi t_1}$$

$$t_1 = \frac{L_{AB}}{u_\pi} = \frac{22000}{300} = 73,33 \text{ h}$$

$$S_B = S_\pi e^{-k_\pi t_1} = 18 e^{-0,01 \cdot 73,33} = 8,645 \text{ mg/L}$$

Ισοζύγιο μάζας BOD στον κόμβο Β

$$Q_\pi S_B + Q_1 S_1 = (Q_\pi + Q_1) S_{B1}$$

$$Q_\pi \cdot 8,645 + 19 \cdot 60 = (Q_\pi + 19) \cdot S_{B1} \quad (1)$$

$$\frac{S_\Gamma}{S_{B1}} = e^{-k_\pi t_2}$$

$$t_2 = \frac{L_{BG}}{u_\pi} = \frac{28000}{300} = 93,33 \text{ h}$$

$$\frac{S_\Gamma}{S_{B1}} = e^{-0,01 \cdot 93,33} = 0,39325 \quad (2)$$

Ισοζύγιο μάζας BOD στον κόμβο Γ

$$(Q_\pi + Q_1) S_\Gamma + Q_2 S_2 = (Q_\pi + Q_1 + Q_2) S_{\Gamma1}$$

$$(Q_\pi + 19) S_\Gamma + 23 \cdot 50 = (Q_\pi + 19 + 23) S_{\Gamma1} \quad (3)$$

$$\frac{S_{\Delta}}{S_{\Gamma 1}} = e^{-k_{\pi} t_3}$$

$$t_3 = \frac{L_{\Gamma \Delta}}{u_{\pi}} = \frac{26000}{300} = 86,67 \text{ h}$$

$$S_{\Gamma 1} = \frac{S_{\Delta}}{e^{-k_{\pi} t_3}} = S_{\Delta} e^{k_{\pi} t_3} = 4e^{-0,01 \cdot 86,67} = 9,516 \text{ mg/L}$$

$$(Q_{\pi} + 19)S_{\Gamma} + 23 \cdot 50 = (Q_{\pi} + 19 + 23) \cdot 9,516 \quad (3\alpha)$$

$$S_{\Gamma} = \frac{(Q_{\pi} + 19 + 23) \cdot 9,516 - 23 \cdot 50}{Q_{\pi} + 19} \quad (3\beta)$$

$$S_{B1} = \frac{S_{\Gamma}}{0,39325} \quad (2\alpha)$$

$$S_{B1} = \frac{1}{0,39325} \cdot \frac{(Q_{\pi} + 19 + 23) \cdot 9,516 - 23 \cdot 50}{Q_{\pi} + 19} \quad (2\beta)$$

$$Q_{\pi} \cdot 8,645 + 19 \cdot 60 = (Q_{\pi} + 19) \cdot \frac{1}{0,39325} \cdot \frac{(Q_{\pi} + 19 + 23) \cdot 9,516 - 23 \cdot 50}{Q_{\pi} + 19} \quad (1\alpha)$$

Η εξίσωση (1α) απλοποιείται ως ακολούθως:

$$Q_{\pi} \cdot 8,645 + 19 \cdot 60 = \frac{1}{0,39325} \cdot [(Q_{\pi} + 19 + 23) \cdot 9,516 - 23 \cdot 50] \quad (1\beta)$$

Επιλύουμε την εξίσωση (1β) ως προς Q_{π} και έχουμε:

$$Q_{\pi} \cdot 8,645 - \frac{Q_{\pi} \cdot 9,516}{0,39325} = \frac{[(19 + 23) \cdot 9,516 - 23 \cdot 50]}{0,39325} - 19 \cdot 60 \quad (1\gamma)$$

$$Q_{\pi} = \frac{\frac{[(19 + 23) \cdot 9,516 - 23 \cdot 50]}{0,39325} - 19 \cdot 60}{8,645 - \frac{9,516}{0,39325}} \quad (1\delta)$$

$$Q_{\pi} = 195,98 \text{ m}^3/\text{h}$$

Προαιρετικά υπολογίζουμε

$$S_{B1} = 13,18 \text{ mg/L}$$

$$S_{\Gamma} = 5,185 \text{ mg/L}$$

7. Προσδιορισμός κόστους με βάση την εργαστηριακή προσομοίωση διεργασίας.

Από εργαστηριακές δοκιμές προσρόφησης χρωστικής, η οποία ακολουθεί την ισόθερμη εξίσωση Freundlich: $q = K_F \cdot C_e^{1/n}$, όπου q τα mg προσροφηθείσας χρωστικής ανά g προσροφητικού μέσου, και C η συγκέντρωση (σε mg/L) της προσροφούμενης χρωστικής στο διάλυμα, ελήφθησαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

a/a	C_e (mg/L)	q (mg/g)	$x_i = \ln C_e$	$y_i = \ln q$	$x_i \cdot y_i$	x_i^2
1	7,5	11,8	2,0149	2,4681	4,9730	4,0598
2	3,2	5,9	1,1632	1,7750	2,0645	1,3529
3	1,1	2,8	0,0953	1,0296	0,0981	0,0091
$n=4$	0,53	2,3	-0,6349	0,8329	-0,5288	0,4031
			$\Sigma x_i = 2,638$ 5	$\Sigma y_i = 6,1056$	$\Sigma x_i \cdot y_i = 6,60$ 69	$\Sigma x_i^2 = 5,8249$
			$(\Sigma x_i)^2 = 6,9$ 616			

Να προσδιορίσετε τις παραμέτρους K_F , n της εξίσωσης Freundlich (με ακρίβεια δυο δεκαδικών ψηφίων), με εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων στο γραμμοποιημένο υπόδειγμα της παραπάνω εξίσωσης:

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e.$$

Στη συνέχεια, να προσδιορίσετε το ημερήσιο κόστος K_{day} (σε ευρώ/day, με ακρίβεια δυο δεκαδικών ψηφίων) επεξεργασίας αποβλήτων της ίδιας χρωστικής σε στήλη προσρόφησης με το ίδιο προσροφητικό μέσο. Η συγκέντρωση εισόδου είναι $C_i = 156$ mg/L χρωστικής, και η μέγιστη επιτρεπτή τιμή συγκέντρωσης εκροής των αποβλήτων είναι $C_e = 0,05 \cdot C_i$ σε mg/L χρωστικής. Δίνεται ότι το συνολικό κόστος αναγέννησης της στήλης προσρόφησης είναι $K_{ol} = 850$ ευρώ. Ισχύει η σχέση

$$\left(\frac{C_i}{C_e} \right)^{n-1} - 1 = A \cdot e^{-r \cdot t} \quad \text{ή} \quad \ln \left[\left(\frac{C_i}{C_e} \right)^{n-1} - 1 \right] = \ln A - r \cdot t, \quad \text{όπου } n \text{ η παράμετρος}$$

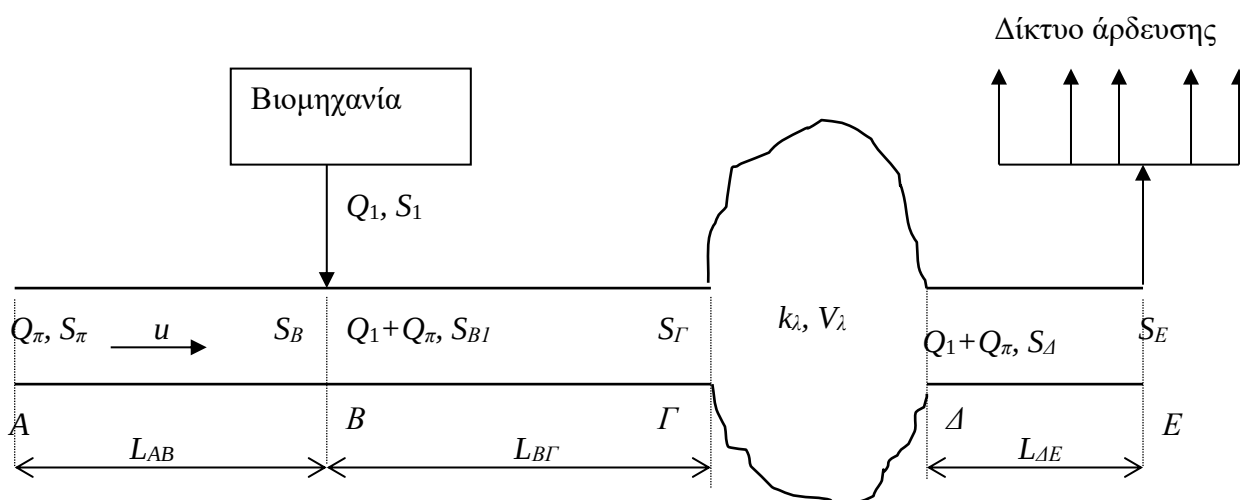
της παραπάνω εξίσωσης Freundlich, $A = 2 \cdot 10^{14}$ και $r = 0,2 \text{ day}^{-1}$. Προσδιορίζουμε το χρόνο λειτουργίας της στήλης t (σε days), ώστε να πληρούνται οι απαραίτητες προδιαγραφές. Δίνεται ότι $K_{day} = \frac{K_{ol}}{t}$.

(3,4 μονάδες).

8. Ρύπανση σε φυσικούς αποδέκτες που προσομοιάζονται με PFR και CFSTR.

Επεξεργασμένα βιομηχανικά απόβλητα ρίχνονται σε ένα ποτάμι, στο σημείο B. Ζητείται να προσδιοριστεί η μέγιστη επιτρεπτή τιμή του BOD S_1 σε mg/L, ώστε το λαμβανόμενο νερό του ποταμού να έχει στο σημείο E τιμή BOD=5 mg/L (που είναι η μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή προκειμένου να χρησιμοποιηθεί στο δίκτυο άρδευσης).

Δίνονται: $Q_1 = 35 \text{ m}^3/\text{h}$, $S_\pi = 8 \text{ mg/L}$ (μετρημένο στο σημείο A), $Q_\pi = 2000 \text{ m}^3/\text{h}$ (μετρημένο στο σημείο A), $k_\pi = 0,02 \text{ h}^{-1}$, $u = 300 \text{ m/h}$, $L_{AB} = 2900 \text{ m}$, $L_{B\Gamma} = 3500 \text{ m}$, $V_\lambda = 12000 \text{ m}^3$ (σταθερό), $k_\lambda = 0,01 \text{ h}^{-1}$, $L_{\Delta E} = 1900 \text{ m}$. Η ταχύτητα u των νερών του ποταμού είναι σταθερή σε όλο το μήκος του, πριν και μετά την λίμνη.



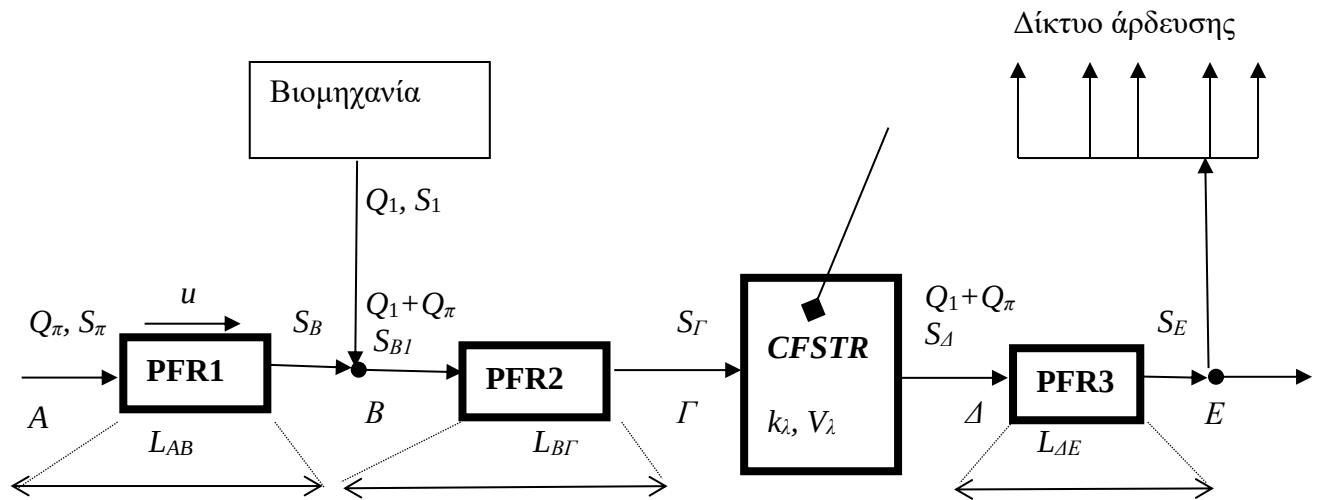
Υπενθυμίζεται ότι για ένα αντιδραστήρα PFR με μήκος L , ταχύτητα ροής υγρών αποβλήτων u , BOD εισροής S_0 , BOD εκροής S , ισχύει ότι $S = S_0 e^{-kt}$, όπου $t = \frac{L}{u}$.

Για ένα αντιδραστήρα CFSTR με όγκο υγρών αποβλήτων V , BOD εισροής S_0 , BOD εκροής S και παροχή Q , ισχύει ότι $S = \frac{S_0}{1+kt}$, όπου $t = \frac{V}{Q}$. Κάθε τμήμα του

ποταμού μπορεί να προσομοιαστεί με PFR, και η λίμνη μπορεί να προσομοιαστεί με CFSTR.

(3,4 μονάδες).

Λύση



Θέτω $S_E = 5 \text{ mg/L}$

$$t_1 = L_{AB}/u = 2900/300 = 9,667 \text{ h}$$

$$S_B = S_\pi \exp(-k_\pi t_1) = 8 * \exp(-0,02 * 9,667) = 6,594 \text{ mg/L}$$

Ισοζύγιο μάζας BOD στον κόμβο B:

$$Q_\pi S_B + Q_1 S_1 = (Q_\pi + Q_1) S_{B1}$$

$$2000 * 6,594 + 35 * S_1 = (2000 + 35) S_{B1} \quad (1)$$

$$t_2 = L_{BI}/u = 3500/300 = 11,67 \text{ h}$$

$$S_\Gamma = S_{B1} \exp(-k_\pi t_2) = S_{B1} * \exp(-0,02 * 11,67) = S_{B1} * 0,7918 \quad (2)$$

$$t_\lambda = V_\lambda / (Q_1 + Q_\pi) = 12000 / (35 + 2000) = 5,897 \text{ h}$$

$$S_\Delta = S_\Gamma / (1 + k_\lambda t_\lambda) = S_\Gamma / (1 + 0,01 * 5,897) = S_\Gamma / 1,0589 \quad (3)$$

$$t_3 = L_{AE}/u = 1900/300 = 6,333 \text{ h}$$

$$S_E = S_\Delta \exp(-k_\pi t_3) \rightarrow 5 = S_\Delta * \exp(-0,02 * 6,333) \rightarrow S_\Delta = 5,675 \text{ mg/L}$$

$$(3) \rightarrow S_\Gamma = 1,0589 * 5,675 = 6,010 \text{ mg/L}$$

$$(2) \rightarrow S_{B1} = 6,010 / 0,7918 = 7,589 \text{ mg/L}$$

$$(1) \rightarrow S_1 = \frac{(2000 + 35) S_{B1} - 2000 * 6,594}{35} = \frac{(2000 + 35) * 7,589 - 2000 * 6,594}{35} = 64,48 \text{ mg/L}$$

9. Αξιοποίηση Βιομάζας

Από δοκιμές αξιοποίησης βιομάζας (σακχαρότευτλα) σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor) προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα για την μετατροπή της βιομάζας σε βιοιθανόλη (βιοκαύσιμο):

a/a	Θερμοκρασία θ (°C)	Σταθερά ταχύτητας k (h ⁻¹)
1	100	0,001
2	200	0,9

- (α) Να υπολογίσετε (είτε με εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων είτε με επίλυση συστήματος δυο εξισώσεων με δυο αγνώστους) την ενέργεια ενεργοποίησης E (σε kJ/mol) και τον παράγοντα συχνότητας p (σε h⁻¹) της

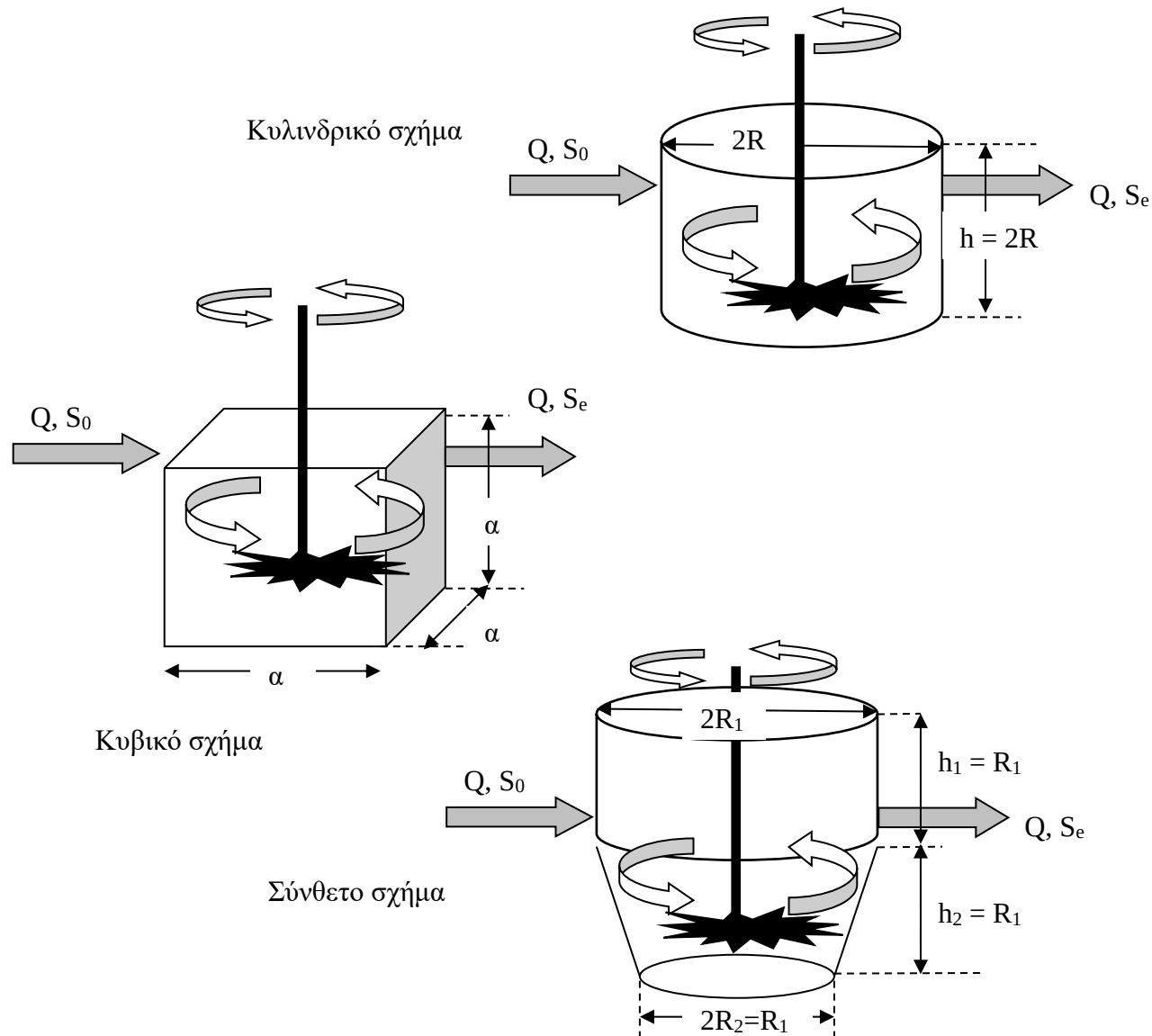
σχέσης $k = p \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$ ή $\ln k = \ln p - \frac{E}{RT}$, όπου T η θερμοκρασία της αντίδρασης σε K (δηλ. $T = 273 + \theta$), και $R = 0,008279 \frac{kJ}{mol \cdot K}$.

- (β) Να υπολογίσετε τον χρόνο αντίδρασης t (σε h με ακρίβεια δυο δεκαδικών ψηφίων) κατά τον οποίο $\frac{y}{y_0} = 0,2$ στους 165 °C. Δίνεται ότι $y = y_0 e^{-kt}$ ή $\ln y = \ln y_0 - k \cdot t$ ή $\ln \frac{y}{y_0} = -k \cdot t$.

(3,4 μονάδες)

10. Σχεδιασμός αντιδραστήρα CFSTR σε βιομηχανική μονάδα

Βιομηχανική μονάδα σχεδιάζει κλειστό αντιδραστήρα CFSTR για τη δευτεροβάθμια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων της (μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία), με BOD εξόδου $S_e = 20 \text{ mg/L}$ σύμφωνα με την περιβαλλοντική νομοθεσία. Να επιλέξετε το σχήμα του με κριτήριο την ελάχιστη συνολική δαπάνη κατασκευής (σε ευρώ) αν το κόστος κατασκευής CFSTR είναι 65 ευρώ/m^2 για επίπεδη επιφάνεια, 70 ευρώ/m^2 για κυρτή (κυλινδρική ή κωνική) επιφάνεια και 30 ευρώ/m^3 για τον μηχανολογικό εξοπλισμό.



Δίνονται: BOD εισόδου $S_0 = 400 \text{ mg/L}$, και παροχή $Q = 15 \text{ m}^3/\text{h}$. Όγκος σχεδιασμού $V_d = SF \cdot V$, όπου $SF = 2,1$. Στον CFSTR ισχύει κινητική πρώτης τάξεως σε συνθήκες σταθεροποιημένης κατάστασης, με

$$k = 0,5 \text{ h}^{-1} \text{ και } \frac{S_e}{S_0} = \frac{1}{1 + k \frac{V}{Q}} \Rightarrow \frac{S_0}{S_e} = 1 + k \frac{V}{Q} \Rightarrow V = \frac{Q}{k} \left(\frac{S_0}{S_e} - 1 \right) \text{ (σχέση υπολογισμού του$$

όγκου της υγρής φάσης V). Όγκος: κύβου a^3 , κυλίνδρου $\pi \cdot R^2 \cdot h$, κόλουρου κώνου $\frac{1}{3} \pi \cdot h_2 (R_1^2 + R_1 R_2 + R_2^2)$. Επιφάνεια: κύβου $6a^2$, κύκλου $\pi \cdot R^2$, κυλινδρική $2 \cdot \pi \cdot R \cdot h$,

κωνική (κόλουρου κώνου) $\pi \cdot (R_1 + R_2) \sqrt{h_2^2 - (R_1 - R_2)^2}$.

Λύση

$$\frac{S_e}{S_0} = \frac{1}{1 + kt}$$

$$t = \frac{V}{Q}$$

$$\frac{S_e}{S_0} = \frac{1}{1 + k \frac{V}{Q}} \Rightarrow \frac{S_0}{S_e} = 1 + k \frac{V}{Q} \Rightarrow V = \frac{Q}{k} \left(\frac{S_0}{S_e} - 1 \right)$$

$$V = \frac{15}{0,5} \left(\frac{400}{20} - 1 \right) = 570 \text{ m}^3$$

$$V_d = SF \cdot V = 2,1 \cdot 570 = 1197 \text{ m}^3$$

Κυβικό σχήμα:

$$\text{Όγκος κύβου } V_d = a^3 \rightarrow a = V_d^{\frac{1}{3}} = 1197^{\frac{1}{3}} = 10,62 \text{ m}$$

$$\text{Επιφάνεια κύβου: } E_1 = 6a^2 = 6 \cdot 10,62^2 = 676,4 \text{ m}^2$$

$$K_1 = c_1 \cdot E_1 + c_3 \cdot V_d = 65 \cdot 676,4 + 30 \cdot 1197 = 43967 + 35910 = 79877 \text{ euros}$$

Κυλινδρικό σχήμα:

$$\text{Όγκος κυλίνδρου } V_d = \pi R^2 h$$

$$h = 2R \text{ (στην συγκεκριμένη άσκηση)}$$

$$V_d = 2\pi R^3$$

$$R = \left(\frac{V_d}{2\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$R = \left(\frac{1197}{2 \cdot 3,14} \right)^{\frac{1}{3}} = 5,754 \text{ m}$$

$$\text{Επιφάνεια κύκλου } \pi \cdot R^2$$

$$\text{Επίπεδη Επιφάνεια (βάση + καπάκι) } E_{21} = 2\pi R^2 = 2 \cdot 3,14 \cdot 5,754^2 = 208,0 \text{ m}^2$$

$$\text{Επιφάνεια κυλινδρική (κυρτή) } 2 \cdot \pi \cdot R \cdot h$$

$$h = 2R$$

$$E_{22} = 2\pi R h = 4\pi R^2 = 4 \cdot 3,14 \cdot 5,754^2 = 416,1 \text{ m}^2$$

$$K_2 = c_1 E_{21} + c_2 E_{22} + c_3 V_d \rightarrow$$

$$K_2 = 65 \cdot 208 + 70 \cdot 416,1 + 30 \cdot 1197 = 13522 + 29124 + 35910 = 78556 \text{ €}$$

Σύνθετο σχήμα:

$$\text{Όγκος κυλίνδρου } V_{d1} = \pi R^2 h$$

$$\text{Όγκος κόλουρου κώνου } V_{d2} = \frac{1}{3} \pi \cdot h_2 (R_1^2 + R_1 R_2 + R_2^2)$$

$$\text{Όγκος του σύνθετου σχήματος: } V_d = V_{d1} + V_{d2} = \pi R_1^2 h_1 + \frac{1}{3} \pi \cdot h_2 (R_1^2 + R_1 R_2 + R_2^2)$$

$$h_1 = h_2 = R_1 \text{ (στην συγκεκριμένη άσκηση)}$$

$$2R_2 = R_1 \rightarrow R_2 = R_1/2 \text{ (στην συγκεκριμένη άσκηση)}$$

$$V_d = \pi R_1^2 R_1 + \frac{1}{3} \pi \cdot R_1 [R_1^2 + R_1 R_1/2 + (R_1/2)^2] \rightarrow$$

$$V_d = \pi R_1^3 + \frac{1}{3} \pi \cdot R_1 [R_1^2 + (R_1^2)/2 + (R_1^2)/4] = \pi R_1^3 + \frac{1}{3} \pi \cdot R_1 [(7/4) R_1^2] = \pi R_1^3 + (7/12) \pi R_1^3$$

$$\rightarrow V_d = \frac{19\pi R_1^3}{12}$$

$$R_1 = \left(\frac{12V_d}{19\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rightarrow R_1 = \left(\frac{12 \cdot 1197}{19 \cdot 3,14}\right)^{\frac{1}{3}} = 6,220 \text{ m}$$

Επίπεδη Επιφάνεια (καπάκι + βάση)

$$E_{31} = \pi R_1^2 + \pi R_2^2 = \pi R_1^2 + \pi \left(\frac{R_1}{2}\right)^2 = \frac{5\pi R_1^2}{4}$$

$$E_{31} = (5/4) \cdot 3,14 \cdot 6,22^2 = 151,9 \text{ m}^2$$

Επιφάνεια κυλινδρική (κυρτή) $2 \cdot \pi \cdot R_1 \cdot h_1$

Επιφάνεια κωνική (κόλουρου κώνου, κυρτή) $\pi \cdot (R_1 + R_2) \sqrt{h_2^2 - (R_1 - R_2)^2}$

$$E_{32} = 2 \cdot \pi \cdot R_1 \cdot h_1 + \pi \cdot (R_1 + R_2) \sqrt{h_2^2 - (R_1 - R_2)^2}$$

$$E_{32} = 2 \cdot \pi \cdot R_1 \cdot R_1 + \pi \cdot \left(R_1 + \frac{R_1}{2}\right) \sqrt{R_1^2 - \left(R_1 - \frac{R_1}{2}\right)^2}$$

$$E_{32} = 2 \cdot \pi \cdot R_1^2 + \pi \cdot \left(\frac{3R_1}{2}\right) \sqrt{\frac{3}{4} R_1^2}$$

$$E_{32} = 2 \cdot \pi \cdot R_1^2 + \pi \cdot \left(\frac{3}{4} R_1^2\right) \sqrt{3}$$

$$E_{32} = \pi \cdot R_1^2 \left(2 + \frac{3}{4} \sqrt{3}\right)$$

$$E_{32} = 3,14 \cdot 6,22^2 \left(2 + \frac{3}{4} \sqrt{3}\right) = 401,0 \text{ m}^2$$

$$K_3 = c_1 E_{31} + c_2 E_{32} + c_3 V_d$$

$$K_3 = 65 \cdot 151,9 + 70 \cdot 401 + 30 \cdot 1197 = 9875 + 28068 + 35910 = 73854 \text{ €}$$

Να επιλέξετε το σχήμα του με κριτήριο την ελάχιστη συνολική δαπάνη κατασκευής (σε ευρώ):

$$K_3 < K_2 < K_1$$

επιλέγουμε το σύνθετο σχήμα.

11. Αξιοποίηση Βιομάζας

Από εργαστηριακές δοκιμές αξιοποίησης βιομάζας (παραπροϊόντος της βιομηχανίας ζάχαρης) σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor) στους 180 °C με καταλύτη θειικό οξύ προέκυψε σταθερά ταχύτητας υδρόλυσης $k=0,06 \text{ min}^{-1}$ και αρχική συγκέντρωση πρώτης ύλης $C_{10}=0,27 \text{ tn/m}^3$. Να υπολογίσετε τον βέλτιστο χρόνο αντίδρασης t_{optimum} (σε min με ακρίβεια δυο δεκαδικών ψηφίων) ώστε το συνολικό κόστος K (σε ευρώ/tn) να είναι ελάχιστο (minimum).

Δίνεται ότι: συγκέντρωση πρώτης ύλης $C_1 = C_{10}e^{-kt}$, συγκέντρωση προϊόντος $C_2 = C_{10} - C_1$ και συνολικό κόστος $K = \frac{50}{C_2} + 4t + 45$.

Υπενθυμίζεται ότι:

Αν $y = x$ τότε $\frac{dy}{dx} = 1$,

αν $y = e^{ax}$ τότε $\frac{dy}{dx} = ae^{ax}$ και

αν $y = [f(x)]^a$ τότε $\frac{dy}{dx} = a[f(x)]^{a-1} \frac{df(x)}{dx}$.

Επίσης, υπενθυμίζεται ότι $[f(x) * g(x)]' = f'(x) * g(x) + f(x) * g'(x)$

Λύση

$$K = \frac{50}{C_2} + 4t + 45 \quad (1)$$

$$C_1 = C_{10}e^{-kt} \rightarrow C_1 = 0,27e^{-0,06t}$$

$$C_2 = C_{10} - C_1 \rightarrow C_2 = 0,27 - 0,27e^{-0,06t} \rightarrow C_2 = 0,27(1 - e^{-0,06t})$$

$$(1) \rightarrow K = \frac{50}{0,27(1 - e^{-0,06t})} + 4t + 45 \quad (2)$$

$$K = \frac{50}{0,27} (1 - e^{-0,06t})^{-1} + 4t + 45 \quad (2\alpha)$$

Παραγωγίζω:

$$\frac{dK}{dt} = \frac{(-1)*50}{0,27} (1 - e^{-0,06t})^{-1-1} [0 - (-0,06)e^{-0,06t}] + 4 + 0 \rightarrow$$

$$\frac{dK}{dt} = \frac{-50}{0,27} (1 - e^{-0,06t})^{-2} [-(-0,06)e^{-0,06t}] + 4 \rightarrow$$

$$\frac{dK}{dt} = \frac{-50}{0,27} (1 - e^{-0,06t})^{-2} [(0,06)e^{-0,06t}] + 4 \rightarrow$$

$$\frac{dK}{dt} = \frac{-50*0,06}{0,27} (1 - e^{-0,06t})^{-2} [e^{-0,06t}] + 4 \rightarrow$$

$$\frac{dK}{dt} = -11,11(1 - e^{-0,06t})^{-2} [e^{-0,06t}] + 4 \quad (3)$$

Θέτω την παράγωγο ίση με μηδέν:

$$\frac{dK}{dt} = 0$$

$$(3) \rightarrow -11,11(1 - e^{-0,06t})^{-2} [e^{-0,06t}] + 4 = 0 \quad (4)$$

$$\Theta\acute{\epsilon}\tau\omega \alpha = \exp(-0,06t) \quad (5)$$

$$\begin{aligned}
 (4) \rightarrow -11,11(1-\alpha)^{-2}\alpha + 4 &= 0 \rightarrow \\
 [-11,11(1-\alpha)^{-2}\alpha + 4](1-\alpha)^2 &= 0 * (1-\alpha)^2 \rightarrow \\
 -11,11\alpha + 4(1-\alpha)^2 &= 0 \rightarrow \\
 -11,11\alpha + 4(1-2\alpha + \alpha^2) &= 0 \rightarrow \\
 -11,11\alpha + 4 - 8\alpha + 4\alpha^2 &= 0 \rightarrow \\
 4\alpha^2 - 19,11\alpha + 4 &= 0
 \end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta &= (-19,11)^2 - 4 * 4 * 4 = 301,2 \\
 \sqrt{\Delta} &= \sqrt{301,2} = 17,35 \\
 \alpha &= \frac{-(-19,11) \pm 17,35}{2 * 4} = 4,558 \\
 \alpha &= \frac{-(-19,11) - 17,35}{2 * 4} = 0,2194 \\
 (5) \rightarrow t &= \frac{\ln \alpha}{-0,06} \\
 t &= \frac{\ln 4,558}{-0,06} = -25,28 \text{ min} < 0 \text{ απορρίπτεται} \\
 t &= \frac{\ln 0,2194}{-0,06} = 25,28 \text{ min} > 0 \text{ δεκτή, δηλαδή } t_{\text{optimum}} = 25,28 \text{ min}
 \end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned}
 (2a) \rightarrow K &= \frac{50}{0,27} (1 - e^{-0,06 * 25,28})^{-1} + 4 * 25,28 + 45 \rightarrow \\
 K &= 383,358 \text{ €}
 \end{aligned}$$

Υπολογίζω την δεύτερη παράγωγο του K παραγωγίζοντας την συνάρτηση της εξίσωσης (3), δηλ. την πρώτη παράγωγο του K . Για να έχουμε ελάχιστο K θα πρέπει η δεύτερη παράγωγος να είναι θετική:

$$\frac{d^2 K}{dt^2} > 0$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2 K}{dt^2} &= (-11,11) \{ (-2)(1 - e^{-0,06t})^{-3} * [-(-0,06)] e^{-0,06t} * e^{-0,06t} \\
 &\quad + (1 - e^{-0,06t})^{-2} (-0,06) e^{-0,06t} \} \\
 \frac{d^2 K}{dt^2} &= (-11,11) \{ 2 * (-0,06)(1 - e^{-0,06t})^{-3} * [e^{-0,06t}]^2 \\
 &\quad - 0,06(1 - e^{-0,06t})^{-2} e^{-0,06t} \} \\
 \frac{d^2 K}{dt^2} &= (11,11) * (0,06) * \{ 2 * (1 - e^{-0,06t})^{-3} * [e^{-0,06t}]^2 + (1 - e^{-0,06t})^{-2} e^{-0,06t} \}
 \end{aligned}$$

Θέτω $t = t_{\text{optimum}} = 25,28 \text{ min}$ οπότε $\alpha = \exp(-0,06t) = \exp(-0,06 * 25,28) = 0,2194$

$$\frac{d^2 K}{dt^2} = 0,6666 \{ 2(1 - 0,2194)^{-3} * [0,2194]^2 + (1 - 0,2194)^{-2} 0,2194 \} \rightarrow$$

$$\frac{d^2 K}{dt^2} = 0,3750 > 0$$

$$\text{άρα } K_{\text{minimum}} = 383,358 \text{ €}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Αν ζητηθεί: } \alpha \text{ πόδοση} &= \frac{C_2}{C_{10}} = \frac{C_{10} - C_{10} e^{-kt}}{C_{10}} = 1 - \exp(-kt) \rightarrow \\
 \alpha \text{ πόδοση} &= 1 - \exp(-0,06 * 25,28) = 0,7806 = 78,06\%
 \end{aligned}$$

Προαιρετικά:

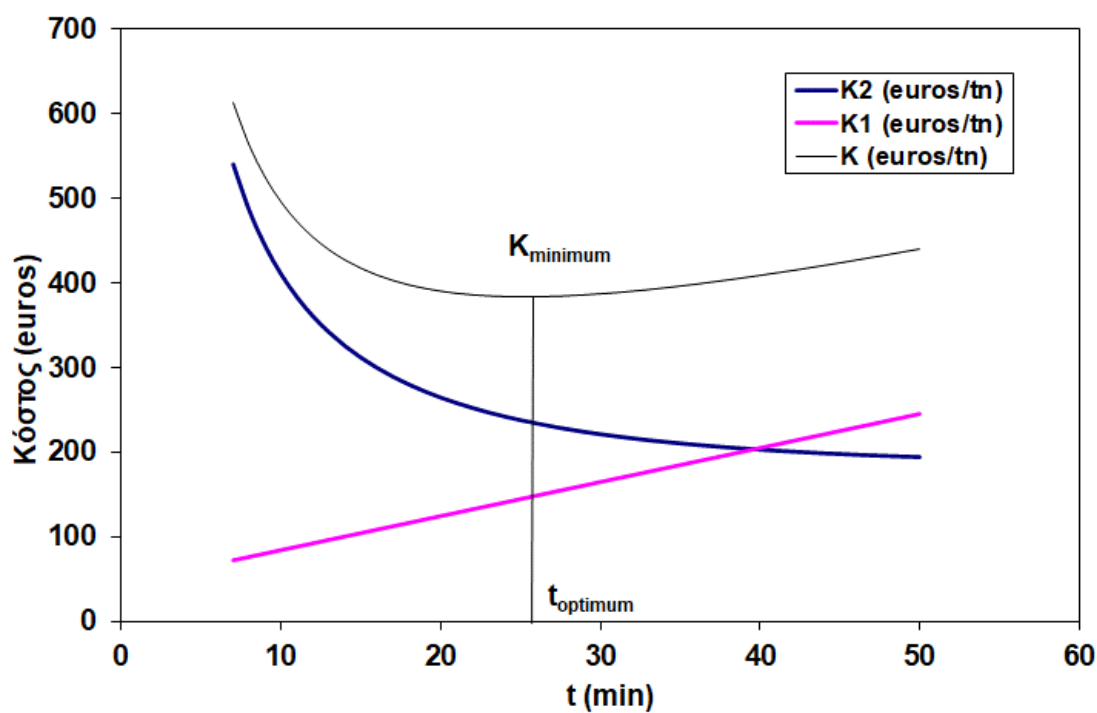
Πίνακας 1

t (min)	C ₁ θερμ	C ₂ θερμ	K ₂ (€/tn)	K ₁ (€/tn)	K (€/tn)
0	0,270	0,000			
1	0,254	0,016			
2	0,239	0,031			
3	0,226	0,044			
4	0,212	0,058			
5	0,200	0,070			
6	0,188	0,082			
7	0,177	0,093	539,972	73,000	612,972
8	0,167	0,103	485,774	77,000	562,774
9	0,157	0,113	443,821	81,000	524,821
10	0,148	0,122	410,439	85,000	495,439
11	0,140	0,130	383,288	89,000	472,288
12	0,131	0,139	360,811	93,000	453,811
13	0,124	0,146	341,926	97,000	438,926
14	0,117	0,153	325,864	101,000	426,864
15	0,110	0,160	312,059	105,000	417,059
16	0,103	0,167	300,086	109,000	409,086
17	0,097	0,173	289,621	113,000	402,621
18	0,092	0,178	280,412	117,000	397,412
19	0,086	0,184	272,259	121,000	393,259
20	0,081	0,189	265,002	125,000	390,002
21	0,077	0,193	258,514	129,000	387,514
22	0,072	0,198	252,687	133,000	385,687
23	0,068	0,202	247,434	137,000	384,434
24	0,064	0,206	242,684	141,000	383,684
25	0,060	0,210	238,374	145,000	383,374
25,28	0,059	0,211	237,227	146,131	383,358
27	0,053	0,217	230,875	153,000	383,875
28	0,050	0,220	227,605	157,000	384,605
29	0,047	0,223	224,609	161,000	385,609
30	0,045	0,225	221,858	165,000	386,858
31	0,042	0,228	219,329	169,000	388,329
32	0,040	0,230	216,999	173,000	389,999
33	0,037	0,233	214,849	177,000	391,849
34	0,035	0,235	212,864	181,000	393,864
35	0,033	0,237	211,027	185,000	396,027
36	0,031	0,239	209,326	189,000	398,326
37	0,029	0,241	207,749	193,000	400,749

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

38	0,028	0,242	206,285	197,000	403,285
39	0,026	0,244	204,925	201,000	405,925
40	0,024	0,246	203,661	205,000	408,661
41	0,023	0,247	202,484	209,000	411,484
42	0,022	0,248	201,389	213,000	414,389
43	0,020	0,250	200,368	217,000	417,368
44	0,019	0,251	199,416	221,000	420,416
45	0,018	0,252	198,527	225,000	423,527
46	0,017	0,253	197,698	229,000	426,698
47	0,016	0,254	196,923	233,000	429,923
48	0,015	0,255	196,199	237,000	433,199
49	0,014	0,256	195,522	241,000	436,522
50	0,013	0,257	194,888	245,000	439,888

Όπου $K_2 = \frac{50}{c_2}$ και $K_1 = 4t + 45$.



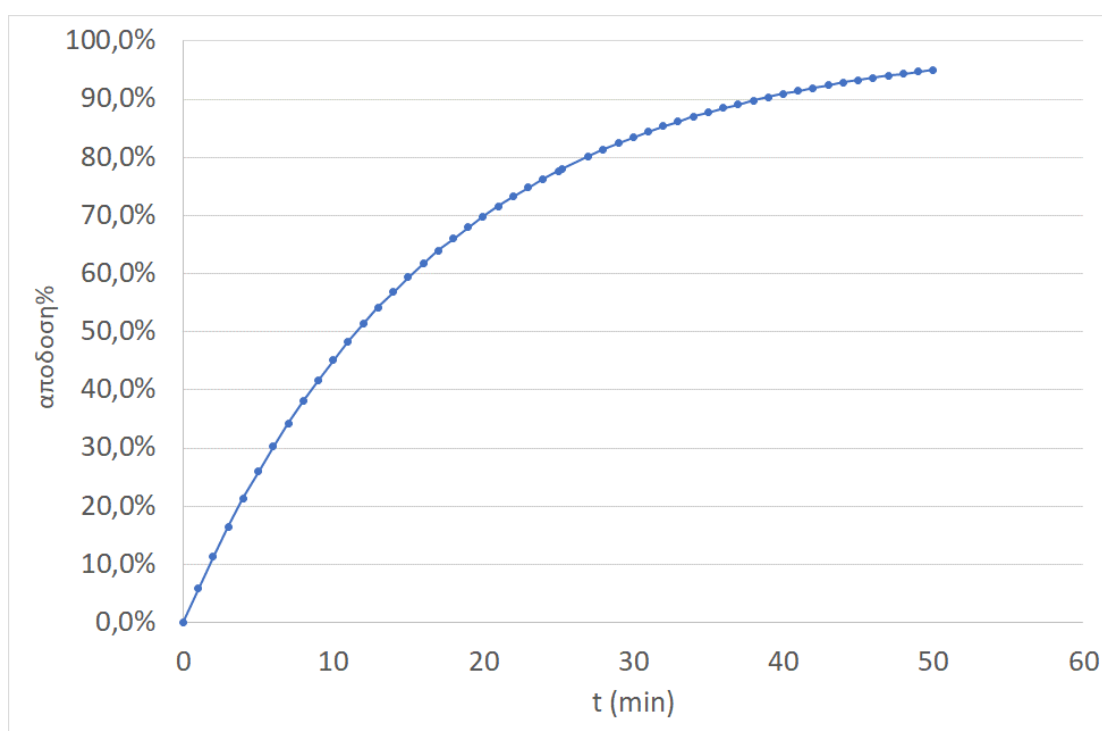
Σχήμα 1

Πίνακας 2

t (min)	απόδοση%
0	0,0%
1	5,8%
2	11,3%
3	16,5%
4	21,3%
5	25,9%
6	30,2%
7	34,3%
8	38,1%
9	41,7%
10	45,1%
11	48,3%
12	51,3%
13	54,2%
14	56,8%
15	59,3%
16	61,7%
17	63,9%
18	66,0%
19	68,0%
20	69,9%
21	71,6%
22	73,3%
23	74,8%
24	76,31%
25	77,7%
25,28	78,1%
27	80,2%
28	81,4%
29	82,4%
30	83,5%
31	84,4%
32	85,3%
33	86,2%
34	87,0%
35	87,8%
36	88,5%
37	89,1%
38	89,8%
39	90,4%

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

40	90,9%
41	91,5%
42	92,0%
43	92,4%
44	92,9%
45	93,3%
46	93,7%
47	94,0%
48	94,4%
49	94,7%
50	95,0%



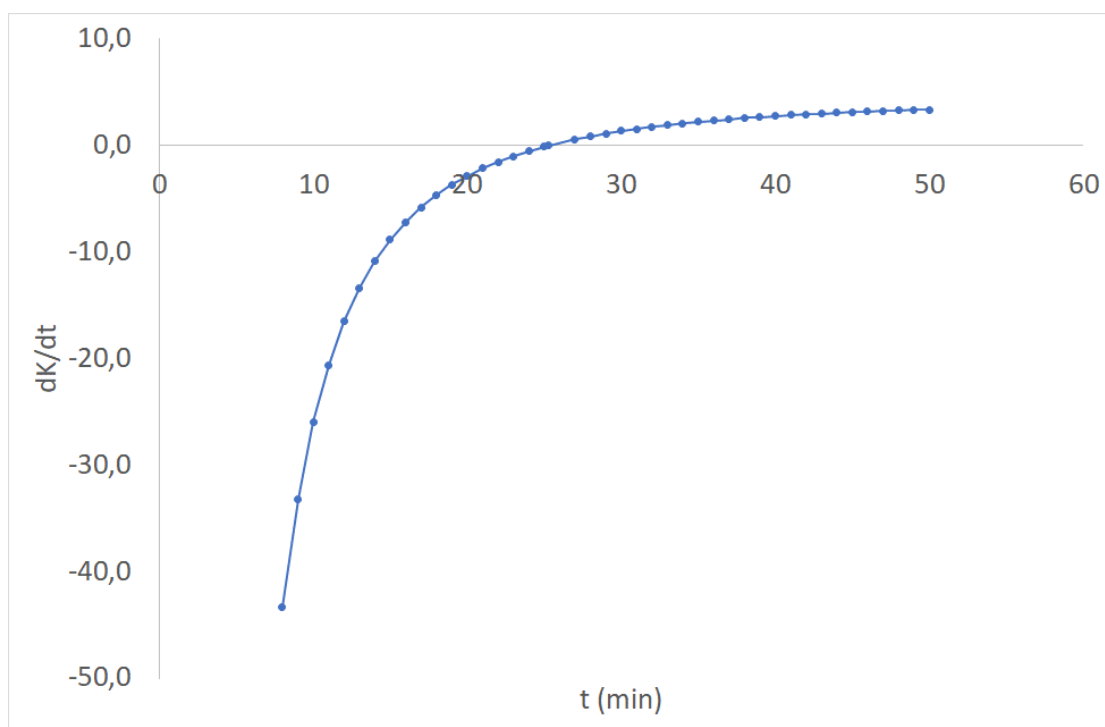
Σχήμα 2

Πίνακας 3.

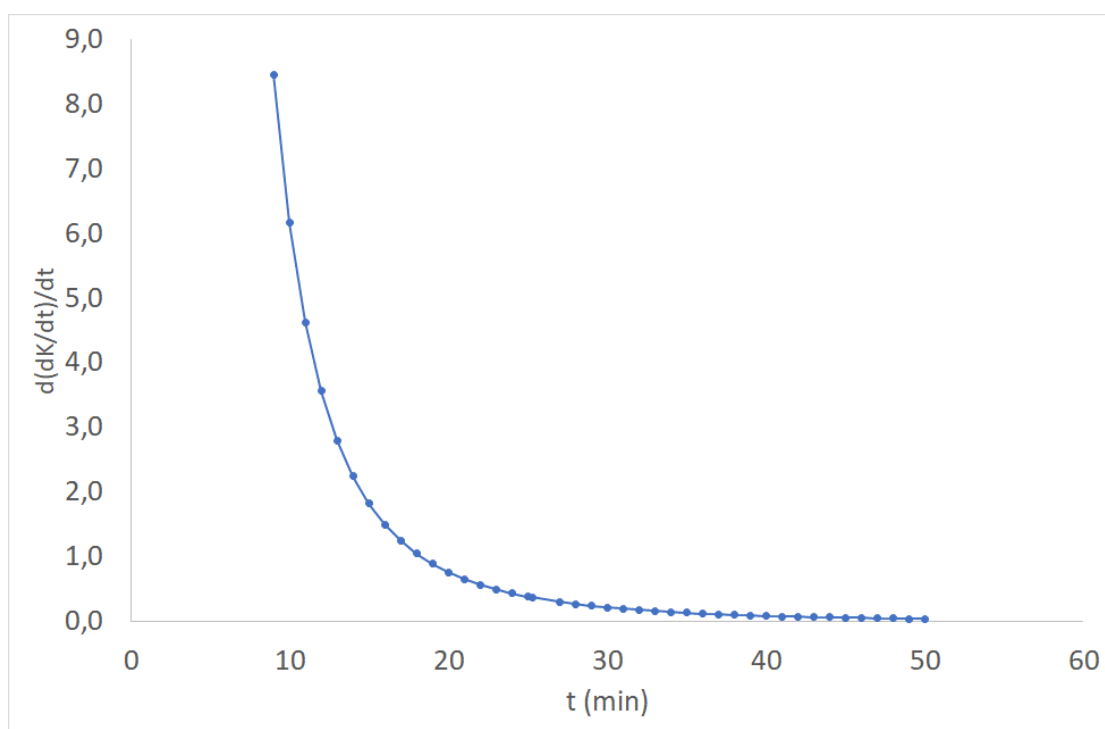
t (min)	dK/dt	d(dK/dt)/dt
0		
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8	-43,31	
9	-33,19	8,465
10	-25,95	6,170
11	-20,60	4,634
12	-16,53	3,568
13	-13,36	2,806
14	-10,85	2,245
15	-8,83	1,824
16	-7,17	1,502
17	-5,80	1,251
18	-4,65	1,053
19	-3,68	0,894
20	-2,85	0,766
21	-2,14	0,660
22	-1,53	0,573
23	-0,99	0,501
24	-0,52	0,440
25	-0,11	0,388
25,28	0,00	0,375
27	0,58	0,306
28	0,87	0,274
29	1,13	0,245
30	1,36	0,221
31	1,57	0,199
32	1,76	0,180
33	1,94	0,164
34	2,09	0,149
35	2,23	0,136
36	2,36	0,124
37	2,48	0,113
38	2,59	0,104
39	2,69	0,095

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

40	2,78	0,088
41	2,87	0,081
42	2,94	0,075
43	3,01	0,069
44	3,08	0,064
45	3,14	0,059
46	3,20	0,055
47	3,25	0,051
48	3,30	0,047
49	3,35	0,044
50	3,39	0,041



Σχήμα 3α



Σχήμα 3β

12. Προσδιορισμός κόστους με βάση την εργαστηριακή προσομοίωση διεργασίας.

Από δοκιμές προσρόφησης χρωμίου σε εργαστηριακή στήλη μικρής κλίμακας που είναι προσομοιωτής αντίστοιχης βιομηχανικής στήλης μεγάλης κλίμακας εγκατεστημένης σε βιομηχανική μονάδα επιμετάλλωσης, ελήφθησαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

t (ημέρες)	C (mg/L)
60	0,1
80	0,5

Σε πόσες ημέρες λειτουργίας της στήλης η συγκέντρωση του χρωμίου C (σε mg/L) θα υπερβαίνει το περιβαλλοντικό όριο των 1 mg/L, ώστε να εγκριθεί η δαπάνη αντικατάστασης της βιομηχανικής στήλης. Αν η δαπάνη αντικατάστασης του πληρωτικού υλικού της στήλης είναι 400 ευρώ, να υπολογίσετε το ημερήσιο κόστος του πληρωτικού υλικού προσρόφησης. Δίνεται $C_i=40$ mg/L, $Q=300$ m³/day, $V=Qt$ και $\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1+(\frac{V}{b})^a}$.

(3,4 μονάδες).

Λύση

Modified Dose Response model (MDR):

$$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1+(\frac{V}{b})^a} \quad (1)$$

$$(1) \rightarrow \frac{1}{1+(\frac{V}{b})^a} = 1 - \frac{C}{C_i} \rightarrow 1 + \left(\frac{V}{b}\right)^a = \frac{1}{1-\frac{C}{C_i}} \rightarrow \frac{V^a}{b^a} = \frac{1}{1-\frac{C}{C_i}} - 1 \quad (2)$$

$$Q=300 \text{ m}^3/\text{day}$$

t (ημέρες)	$V=Q \cdot t$ (m ³)	C (mg/L)
$t_1=60$	$V_1=300 \cdot 60=18000$	$C_1=0,1$
$t_2=80$	$V_2=300 \cdot 80=24000$	$C_2=0,5$

$$(2) \rightarrow \frac{V_1^a}{b^a} = \frac{1}{1-\frac{C_1}{C_i}} - 1 \quad (3)$$

$$(2) \rightarrow \frac{V_2^a}{b^a} = \frac{1}{1-\frac{C_2}{C_i}} - 1 \quad (4)$$

Διαιρω τους τύπους (3) και (4) κατά μέλη:

$$(3),(4) \rightarrow \frac{\frac{V_1^a}{b^a}}{\frac{V_2^a}{b^a}} = \frac{\frac{1 - \frac{C_1}{C_i} - 1}{1 - \frac{C_1}{C_i}}}{\frac{1 - \frac{C_2}{C_i} - 1}{1 - \frac{C_2}{C_i}}} \rightarrow \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^a = \frac{\frac{1 - \frac{C_1}{C_i} - 1}{1 - \frac{C_1}{C_i}}}{\frac{1 - \frac{C_2}{C_i} - 1}{1 - \frac{C_2}{C_i}}} \quad (5)$$

Λογαριθμίζω τον τύπο (5)

$$\ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^a = \ln \frac{\frac{1 - \frac{C_1}{C_i} - 1}{1 - \frac{C_1}{C_i}}}{\frac{1 - \frac{C_2}{C_i} - 1}{1 - \frac{C_2}{C_i}}} \rightarrow a \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = \ln \frac{\frac{1 - \frac{C_1}{C_i} - 1}{1 - \frac{C_1}{C_i}}}{\frac{1 - \frac{C_2}{C_i} - 1}{1 - \frac{C_2}{C_i}}} \rightarrow$$

$$a = \frac{\ln \frac{\frac{1 - \frac{C_1}{C_i} - 1}{1 - \frac{C_1}{C_i}}}{\frac{1 - \frac{C_2}{C_i} - 1}{1 - \frac{C_2}{C_i}}}}{\ln \frac{V_1}{V_2}} \rightarrow a = \frac{\ln \frac{C_1}{C_i - C_1}}{\ln \frac{C_2}{C_i - C_2}} \rightarrow a = \frac{\ln \frac{C_1(C_i - C_2)}{C_2(C_i - C_1)}}{\ln \frac{V_1}{V_2}} \quad (6)$$

$$(2) \rightarrow \frac{V}{b} = \left(\frac{1}{1 - \frac{C}{C_i}} - 1\right)^{\frac{1}{a}} \quad (7)$$

$$\rightarrow b = \frac{V}{\left(\frac{1}{1 - \frac{C}{C_i}} - 1\right)^{\frac{1}{a}}} \quad (7a)$$

Για $V=V_1$ και $C=C_1$ προκύπτει:

$$(7a) \rightarrow b = \frac{V_1}{\left(\frac{1}{1 - \frac{C_1}{C_i}} - 1\right)^{\frac{1}{a}}} \rightarrow b = \frac{V_1}{\left(\frac{C_i}{C_i - C_1} - 1\right)^{\frac{1}{a}}} \rightarrow b = \frac{V_1}{\left(\frac{C_1}{C_i - C_1}\right)^{\frac{1}{a}}} \quad (8)$$

$$(6) \rightarrow a = \frac{\ln \frac{0,1(40-0,5)}{0,5(40-0,1)}}{\ln \frac{18000}{24000}} \rightarrow a=5,6295$$

$$(8) \rightarrow b = \frac{18000}{\left(\frac{0,1}{40-0,1}\right)^{\frac{1}{5,6295}}} \rightarrow b=52155$$

$$(7) \rightarrow V = b \left(\frac{1}{1 - \frac{C}{C_i}} - 1\right)^{\frac{1}{a}} \quad (9)$$

Για $C^*=1$ mg/L

$$(9) \rightarrow V^* = b \left(\frac{1}{1 - \frac{C^*}{C_i}} - 1\right)^{\frac{1}{a}} \rightarrow V^* = b \left(\frac{1}{\frac{C_i - C^*}{C_i}} - 1\right)^{\frac{1}{a}} \rightarrow V^* = b \left(\frac{C_i}{C_i - C^*} - 1\right)^{\frac{1}{a}} \rightarrow$$

$$V^* = b \left(\frac{C^*}{C_i - C^*}\right)^{\frac{1}{a}} \quad (10)$$

$$(10) \rightarrow V^* = 52155 \left(\frac{1}{40-1}\right)^{\frac{1}{5,6295}} = 27206 \text{ m}^3$$

$$V=Q \cdot t \rightarrow t=V/Q$$

$$\rightarrow t=27206/300 \rightarrow t=90,69 \text{ ημέρες}$$

Εναλλακτικός τρόπος λύσης:

$$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V}{b}\right)^a} \rightarrow \frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q \cdot t}{b}\right)^a} \quad (1')$$

t (ημέρες)	C (mg/L)
t ₁ =60	C ₁ =0,1
t ₂ =80	C ₂ =0,5

$$(1') \rightarrow \frac{0,1}{40} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{300 \cdot 60}{b}\right)^a} \quad (1\alpha)$$

$$(1') \rightarrow \frac{0,5}{40} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{300 \cdot 80}{b}\right)^a} \quad (1\beta)$$

$$(1\alpha) \rightarrow 0,0025 = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{18000}{b}\right)^a} \rightarrow \frac{18000^a}{b^a} = \frac{1}{1 - 0,0025} - 1 \rightarrow \frac{18000^a}{b^a} = 0,002506 \quad (2\alpha)$$

$$(1\beta) \rightarrow 0,0125 = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{24000}{b}\right)^a} \rightarrow \frac{24000^a}{b^a} = \frac{1}{1 - 0,0125} - 1 \rightarrow \frac{24000^a}{b^a} = 0,012658 \quad (2\beta)$$

Διαιρώ τους τύπους (2α) και (2β) κατά μέλη:

$$(2\alpha), (2\beta) \rightarrow \left(\frac{18000}{24000}\right)^a = \frac{0,002506}{0,012658} \rightarrow (0,75)^a = 0,1980 \rightarrow a = \frac{\ln 0,198}{\ln 0,75}$$

$$a = \frac{-1,620}{-0,2877} \rightarrow a = 5,630$$

$$(2\alpha) \rightarrow \left(\frac{18000}{b}\right)^{5,63} = 0,002506 \rightarrow b = \frac{18000}{(0,002506)^{\frac{1}{5,63}}} \rightarrow b = 52155$$

Για C*=1 mg/L

$$(1') \rightarrow \frac{1}{40} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{300t^*}{52155}\right)^{5,63}}$$

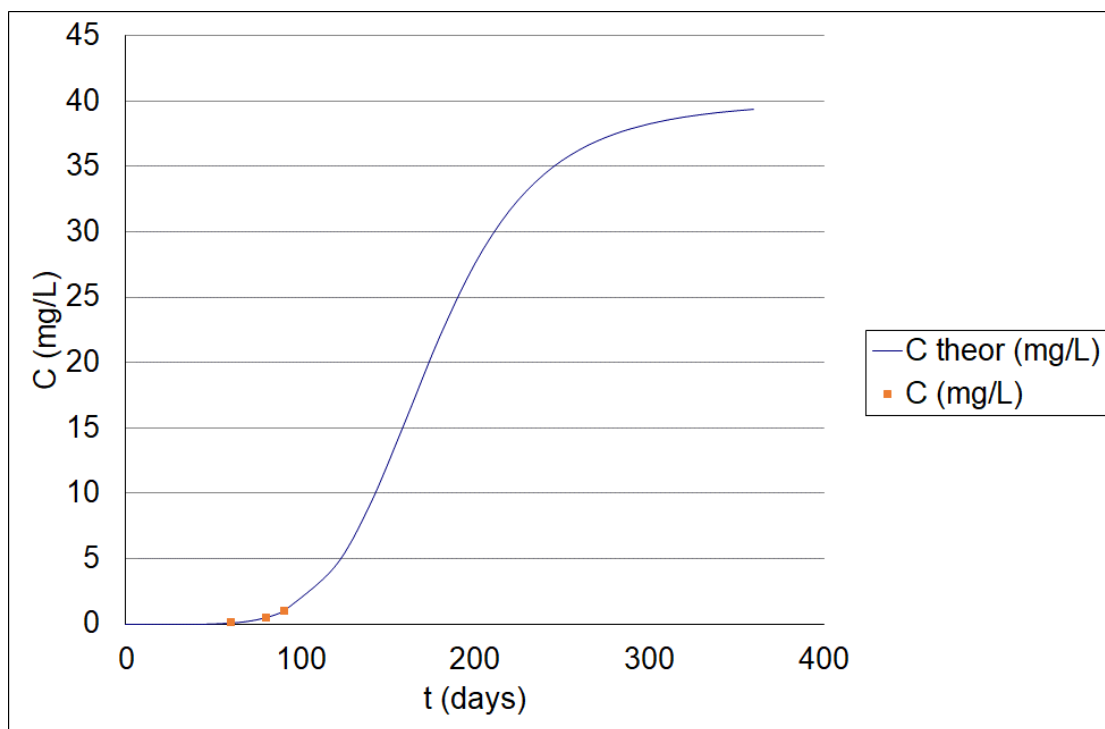
$$\rightarrow 300t^* = 25155(0,025641)^{\frac{1}{5,63}} = 27206$$

$$\rightarrow t^* = \frac{27206}{300} = 90,69 \text{ ημέρες}$$

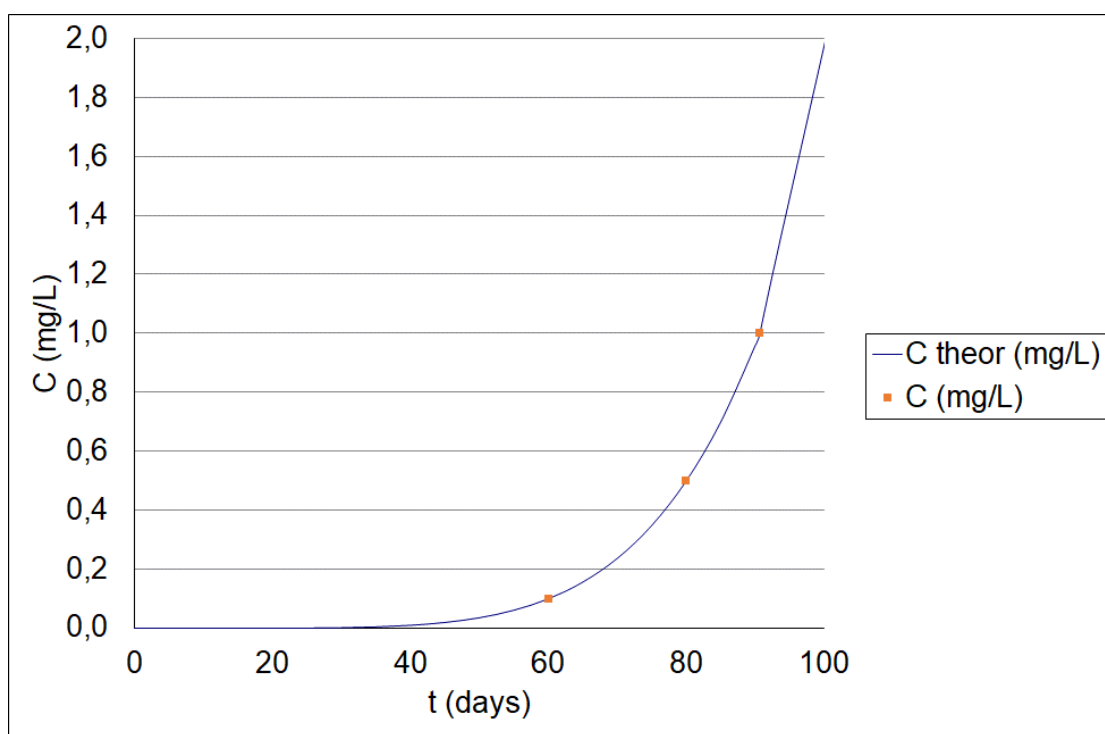
$$400/90,69 = 4,41 \text{ €/day}$$

Προαιρετικά:

t (ημέρες)	V (m ³)	C _{theor} (mg/L)
0	0	0,00
5	1500	0,00
10	3000	0,00
15	4500	0,00
20	6000	0,00
25	7500	0,00
30	9000	0,00
35	10500	0,00
40	12000	0,01
45	13500	0,02
50	15000	0,04
55	16500	0,06
60	18000	0,10
65	19500	0,16
70	21000	0,24
75	22500	0,35
80	24000	0,50
85	25500	0,70
90	27000	0,96
90,69	27206	1,00
120	36000	4,42
140	42000	9,12
160	48000	15,41
180	54000	21,95
200	60000	27,50
220	66000	31,60
240	72000	34,40
260	78000	36,24
280	84000	37,44
300	90000	38,23
320	96000	38,75
340	102000	39,10
360	108000	39,35



Σχήμα 1



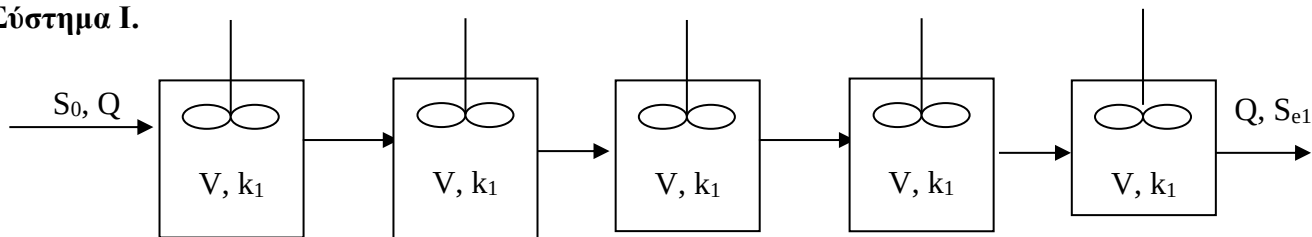
Σχήμα 1α

13. Ανασχεδιασμός (Re-engineering) εγκατάστασης CFSTR συνδεδεμένων στη σειρά και αντικατάστασή τους με ένα νέο PFR μεγαλύτερης απόδοσης.

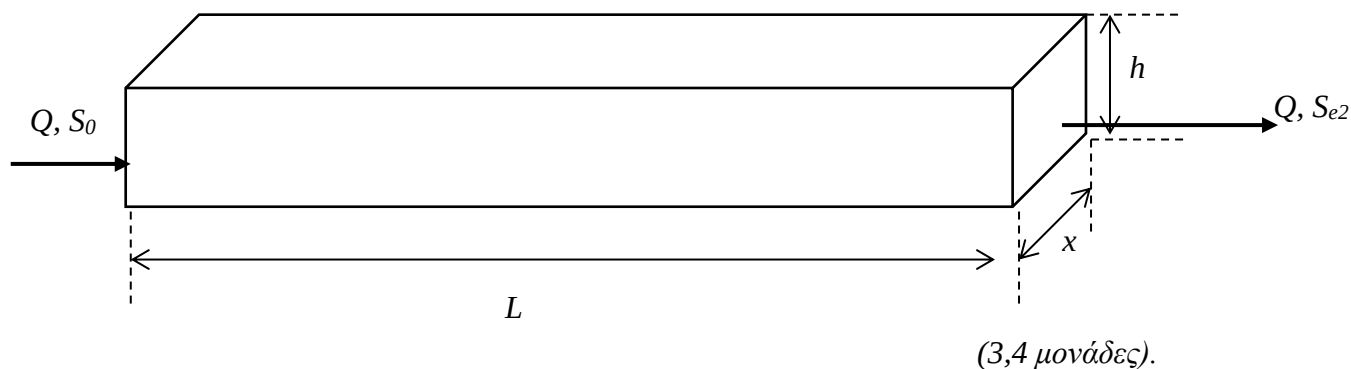
Τα υγρά απόβλητα βιομηχανίας, με BOD $S_0=300$ mg/L και παροχή $Q=18$ m³/h επεξεργάζονται σε πέντε (5) συνδεδεμένες στη σειρά δεξαμενές CFSTR του ίδιου τύπου και όγκου υγρής φάσης η κάθε μια [$V=42$ m³]. Προκείμενου η βιομηχανική επιχείρηση να επωφεληθεί από την επιχορήγηση εξοπλισμού πρόληψης ρύπανσης, εκπονεί μελέτη για τον ανασχεδιασμό (Re-engineering) της εγκατάστασης επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων με αντικείμενο την αντικατάσταση των 5 CFSTR με ένα νέο PFR απόδοσης E_2 μεγαλύτερης κατά 15% της προηγούμενης E_1 , δηλ. $E_2=(1+0,15)E_1$. Να προσδιορίσετε το ποσό της επενδυτικής δαπάνης.

Δίνεται ότι (i) η διατομή της υγρής φάσης του PFR είναι $A=xh=1,2$ m² και (ii) ακολουθείται κινητική πρώτης τάξεως (με $k_1=0,2$ h⁻¹ για κάθε CFSTR και $k_2=0,3$ h⁻¹ για τον PFR) σε συνθήκες σταθεροποιημένης κατάστασης (steady state conditions). Κόστος επένδυσης 450 ευρώ ανά τρέχον μέτρο μήκους του PFR.

Σύστημα Ι.



Σύστημα II.



Λύση

Σύστημα Ι.

$$S_{e1} = \frac{S_0}{(1+k_1 t_1)^n} \quad (1)$$

$$t_1 = \frac{V}{Q} = \frac{42}{18} = 2,333 \text{ h}$$

Για $n=5$

$$(1) \rightarrow S_{e1} = \frac{S_0}{(1+k_1 t_1)^5} \quad (1a)$$

$$S_{e1} = \frac{300}{(1+0,2*2,333)^5} = 44,20 \text{ mg/L}$$

$$E_1 = 1 - \frac{S_{e1}}{S_0} = 1 - \frac{44,2}{300} = 0,8527 = 85,27\%$$

Προαιρετική απόδειξη του τύπου (1a):

$$\frac{S_1}{S_0} = \frac{1}{1+k_1 t_1} \quad (2)$$

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{1}{1+k_1 t_1} \quad (3)$$

$$\frac{S_3}{S_2} = \frac{1}{1+k_1 t_1} \quad (4)$$

$$\frac{S_4}{S_3} = \frac{1}{1+k_1 t_1} \quad (5)$$

$$\frac{S_{e1}}{S_4} = \frac{1}{1+k_1 t_1} \quad (6)$$

Πολλαπλασιάζοντας κατά μέλη τους τύπους (2) έως (6) προκύπτει:

$$\frac{S_{e1}}{S_0} = \left(\frac{1}{1+k_1 t_1} \right)^5 \quad (7)$$

Ο τύπος (7) είναι ισοδύναμος του τύπου (1a), δηλαδή του τύπου (1) για $n=5$.

Σύστημα ΙΙ.

$$E_2 = (1 + 0,15)E_1 = 1,15 * 0,8527 = 0,9806 = 98,06\%$$

$$E_2 = 1 - \frac{S_{e2}}{S_0} \rightarrow S_{e2} = (1 - E_2) * S_0 = (1 - 0,9806) * 300 = 5,835 \text{ mg/L}$$

$$S_{e2} = S_0 e^{-k_2 * t_2} \rightarrow \frac{S_{e2}}{S_0} = e^{-k_2 * t_2} \rightarrow \ln \frac{S_{e2}}{S_0} = \ln e^{-k_2 * t_2} \rightarrow \ln \frac{S_{e2}}{S_0} = -k_2 * t_2$$

$$\rightarrow t_2 = \frac{\ln \frac{S_{e2}}{S_0}}{-k_2} \rightarrow t_2 = \frac{\ln \frac{5,835}{300}}{-0,3} = 13,13 \text{ h}$$

$$u = \frac{Q}{A} = \frac{18}{1,2} = 15 \text{ m/h}$$

$$u = \frac{L}{t_2} \rightarrow L = u * t_2 = 15 * 13,13 = 197,0 \text{ m}$$

$$\text{Κόστος επένδυσης} = 450 * L = 450 * 197 = 88.648 \text{ €}$$

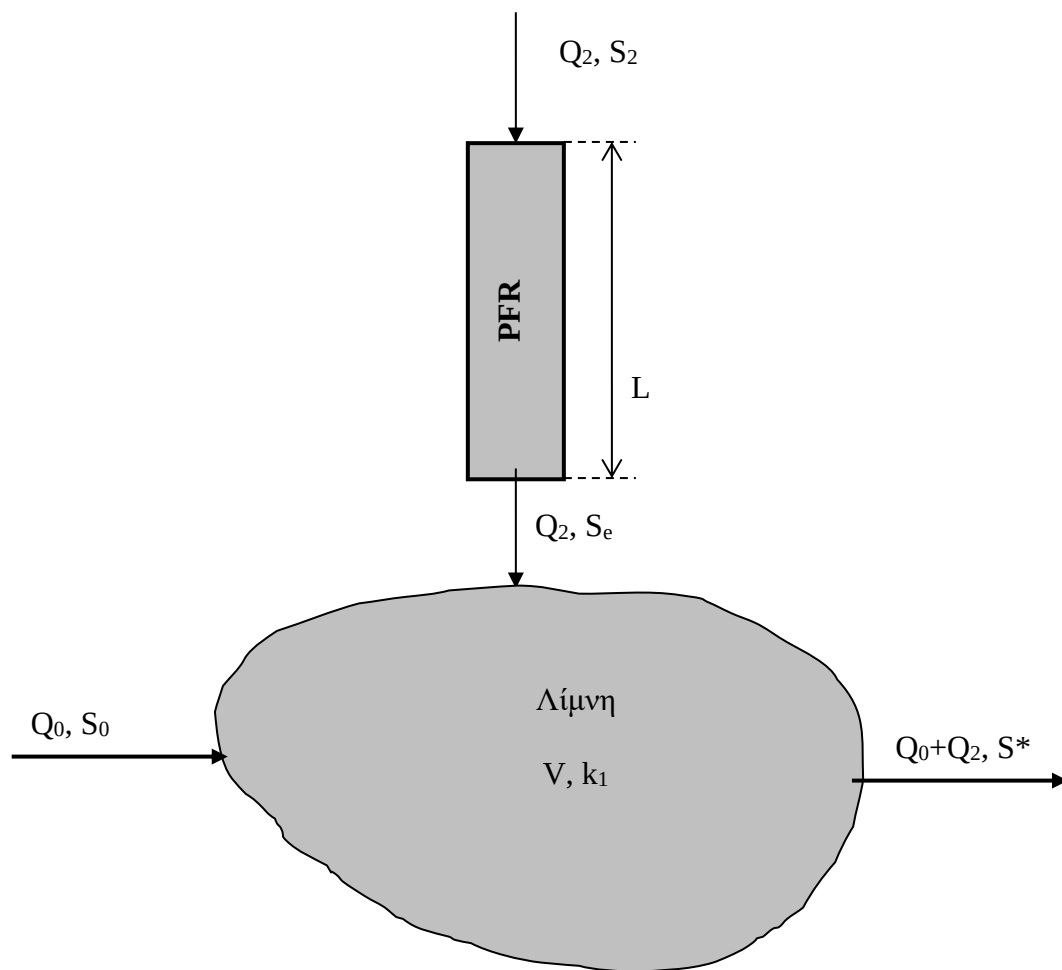
Επίλυση στο Excel:

$S_0=$	300 mg/L	
$Q=$	18 m ³ /h	
$V=$	42 m ³	
$\lambda=$	15%	$E_2=(1+\lambda)E_1$
$A=x \cdot h=$	1,2 m ²	
$k_1=$	0,2 h ⁻¹	
$k_2=$	0,3 h ⁻¹	
Κόστος επένδυσης ευρώ ανά τρέχον μέτρο μήκους	450 €/m	
$v =$	5	CFSTR
t_1 (h)	2,333	
S_{e1} (mg/L)	44,20	
E_1	0,8527	
E_2	0,9806	
S_{e2} (mg/L)	5,835	
t_2 (h)	13,13	
u (m/h)	15,00	
L (m)	197,0	
Κόστος επένδυσης (€)	88.648,31	

14. Προσδιορισμός απαιτούμενης ηλεκτρικής ισχύος σε μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ώστε να επιτυγχάνεται ανακύκλωση του νερού και αξιοποίηση φυσικού αποδέκτη

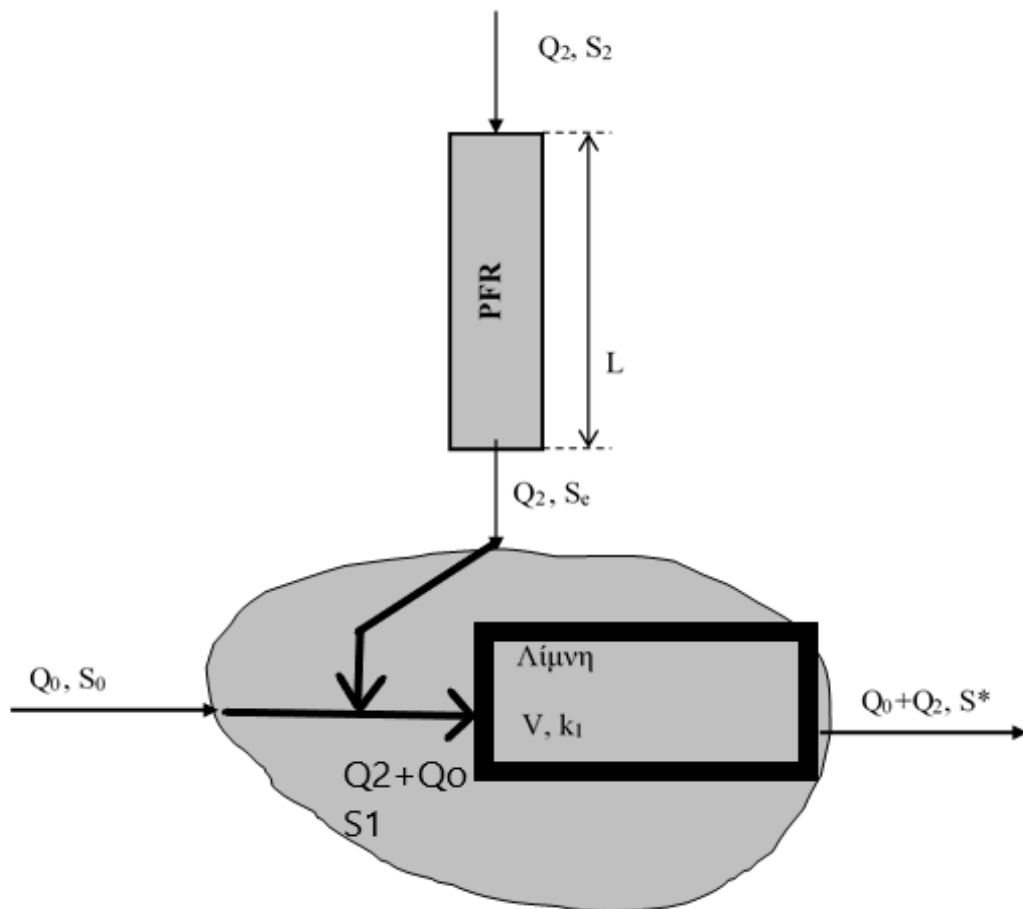
Βιομηχανική επιχείρηση τροφίμων προγραμματίζει την διάθεση των επεξεργασμένων σε σχεδιαζόμενο PFR υγρών αποβλήτων παροχής $Q_2 = 280 \text{ m}^3/\text{h}$ με BOD $S_2=350 \text{ mg/L}$ σε παρακείμενη λίμνη. Να υπολογίσετε την συνολικά απαιτούμενη ηλεκτρική ισχύ σε kW για την κίνηση των υγρών αποβλήτων κατά μήκος του PFR, ώστε να προκύπτει η μέγιστη τιμή BOD εκροής S_e (δηλ. ελάχιστο μήκος L του PFR), προκειμένου το νερό της λίμνης να είναι κατάλληλο για τα ψάρια, τα οποία αναπτύσσονται καλύτερα σε καθαρό νερό, δηλ. να έχει τιμή $BOD S^* \leq 8,5 \text{ mg/L}$.

Δεδομένα: $S_0=12 \text{ mg/L}$, $Q_0 = 3200 \text{ m}^3/\text{h}$, η λίμνη προσομοιάζεται με έναν CFSTR ο οποίος ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως με $k_1 = 0,2 \text{ h}^{-1}$ σε συνθήκες σταθεροποιημένης κατάστασης (steady state conditions), όγκος λίμνης $V=12530 \text{ m}^3$, για τον PFR $k_2 = 0,5 \text{ h}^{-1}$, διατομή της υγρής φάσης του PFR $A=1,1 \text{ m}^2$. Απαιτούμενη ηλεκτρική ισχύς για την κίνηση των υγρών αποβλήτων κατά μήκος του PFR = 0,5 kW ανά τρέχον μέτρο του PFR.



(3,4 μονάδες).

Λύση:



PFR:

$$S_e = S_2 e^{-k_2 * t_2} \quad (1)$$

$$(1) \rightarrow \frac{S_e}{S_2} = e^{-k_2 * t_2} \rightarrow \ln \frac{S_e}{S_2} = -k_2 * t_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow t_2 = \frac{\ln \frac{S_e}{S_2}}{-k_2} \quad (2)$$

$$u = \frac{L}{t_2} \rightarrow L = t_2 * u \quad (3)$$

$$u = \frac{Q_2}{A} = \frac{280}{1,1} = 254,5 \text{ m/h}$$

Ισοζύγιο μάζας BOD στον 'πλασματικό' κόμβο πριν τον CFSTR ο οποίος προσομοιάζει την λίμνη:

$$Q_0 * S_0 + Q_2 * S_e = (Q_0 + Q_2) * S_1 \quad (4)$$

$$(4) \rightarrow S_e = [(Q_0 + Q_2) * S_1 - Q_0 * S_0] / Q_2 \quad (4a)$$

CFSTR ο οποίος προσομοιάζει την λίμνη:

$$S^* = \frac{S_1}{1 + k_1 * t_1} \quad (5)$$

$$t_1 = \frac{V}{Q_2 + Q_0} = \frac{12530}{3200 + 280} = \frac{12530}{3480} = 3,601 \text{ h}$$

$$(5) \rightarrow S_1 = S^* * (1 + k_1 * t_1) = 8,5 * (1 + 0,2 * 3,601) = 14,62 \text{ mg/L}$$

$$(4a) \rightarrow S_e = [(3480) * 14,62 - 3200 * 12] / 280 = 44,58 \text{ mg/L}$$

$$(2) \rightarrow t_2 = \frac{\ln \frac{44,58}{350}}{-0,5} = 4,122 \text{ h}$$

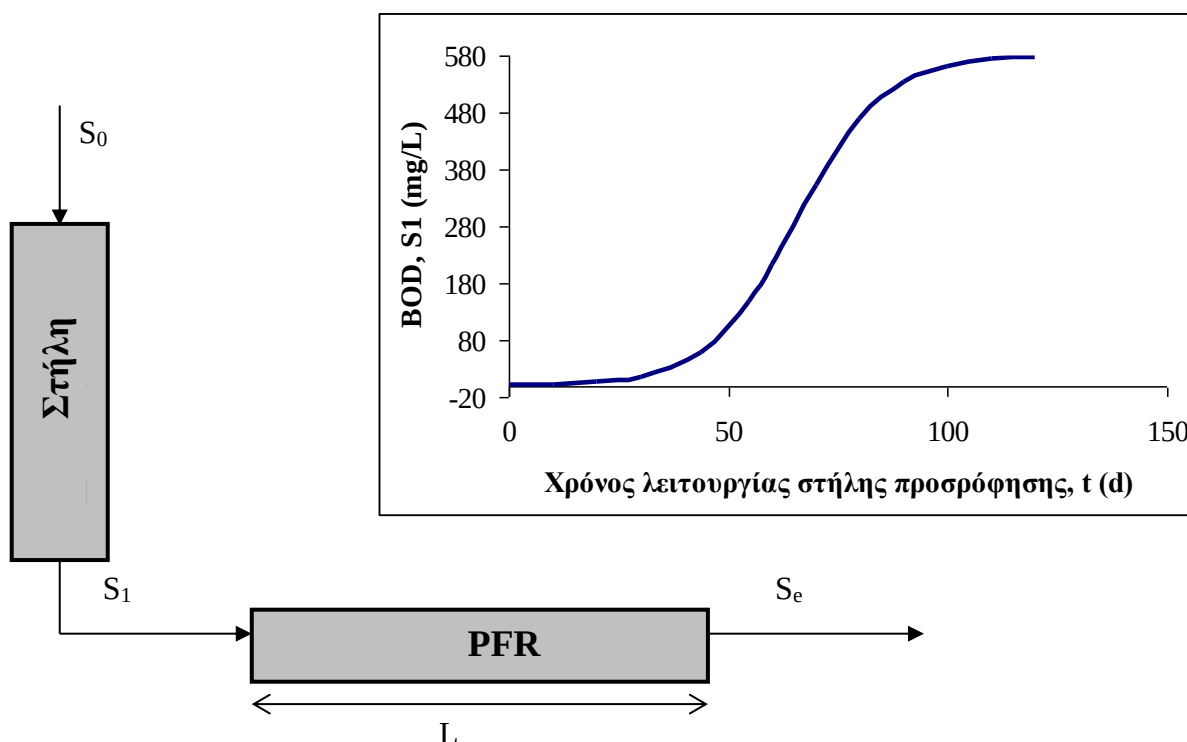
$$(3) \rightarrow L = 4,122 * 254,5 = 1049 \text{ m}$$

Απαιτούμενη ηλεκτρική ισχύς για την κίνηση των υγρών αποβλήτων κατά μήκος του PFR = 0,5 kW ανά τρέχον μέτρο του PFR:

$$0,5 * L = 524,6 \text{ kW}$$

15. Αύξηση λειτουργικού κόστους στήλης προσρόφησης λόγω εφαρμογής αυστηρότερου περιβαλλοντικού προτύπου

Βιομηχανία επεξεργάζεται τα υγρά απόβλητα της με BOD $S_0 = 580 \text{ mg/L}$ σε εγκατάσταση που αποτελείται από στήλη προσρόφησης συνδεδεμένη στη σειρά με PFR. Να υπολογίσετε την % αύξηση του ημερήσιου λειτουργικού κόστους (ευρώ/d) της στήλης προσρόφησης λόγω εφαρμογής αυστηρότερου περιβαλλοντικού προτύπου, σύμφωνα με το οποίο η μέγιστη επιτρεπτή τιμή του BOD εκροής που ήταν αρχικά $S_e = 20 \text{ mg/L}$ μειώνεται κατά 60%.



Δίνεται ότι:

(α) για την στήλη προσρόφησης $\frac{S_1}{S_0} = \frac{1}{1 + m \cdot e^{-bt}}$, $m=700$, $b=0,1 \text{ d}^{-1}$, η τιμή

αγοράς/εγκατάστασης μιας στήλης είναι διαχρονικά σταθερή και ίση με 5000 ευρώ, και

(β) για τον PFR $\frac{S_e}{S_1} = e^{-k \cdot L/u}$, $L=1000 \text{ m}$, $u=250 \text{ m/h}$, $k=0,5 \text{ h}^{-1}$.

Υπόδειξη: Έστω K η λειτουργική δαπάνη ανά ημέρα ($1 \text{ d} = 24 \text{ h}$) με το παλαιό περιβαλλοντικό θεσμικό πλαίσιο, όπως αυτή προκύπτει αν διαιρέσουμε την τιμή αγοράς/εγκατάστασης μιας στήλης (σε ευρώ) δια του χρόνου λειτουργίας αυτής (σε ημέρες). Με όμοιο τρόπο υπολογίζεται η λειτουργική δαπάνη K' με το νέο περιβαλλοντικό θεσμικό πλαίσιο, όπου το ζητούμενο ποσοστό δίνεται από την έκφραση $100(K'-K)/K$.

(3,4 μονάδες)

Λύση

Για τον PFR

$$S_e/S_1 = \exp(-k \cdot L/u) \quad (1)$$

$$\frac{20}{S_1} = e^{\frac{-0,5 \cdot 1000}{250}}$$

$$S_1 = \frac{20}{e^{\frac{-0,5 \cdot 1000}{250}}}$$

$$S_1 = 20e^{\frac{0,5 \cdot 1000}{250}} = 147,8 \text{ mg/L}$$

Για την στήλη προσρόφησης

$$\frac{S_1}{S_0} = \frac{1}{1 + m \cdot e^{-bt}} \quad (2)$$

$$\frac{147,8}{580} = \frac{1}{1 + 700 \cdot e^{-0,1 \cdot t}}$$

$$1 + 700 \cdot e^{-0,1 \cdot t} = \frac{580}{147,8}$$

$$700 \cdot e^{-0,1 \cdot t} = \frac{580}{147,8} - 1$$

$$e^{-0,1 \cdot t} = \frac{\frac{580}{147,8} - 1}{700}$$

$$-0,1 \cdot t = \ln \frac{\frac{580}{147,8} - 1}{700}$$

$$t = \frac{1}{-0,1} \ln \frac{\frac{580}{147,8} - 1}{700} = 54,78 \text{ days}$$

ημερήσιο λειτουργικό κόστος (€/d)

$$K = \frac{5000}{t} = 5000/54,78 = 91,28 \text{ €/day}$$

Λόγω εφαρμογής αυστηρότερου περιβαλλοντικού προτύπου, σύμφωνα με το οποίο η μέγιστη επιτρεπτή τιμή του BOD εκροής που ήταν αρχικά $S_e = 20 \text{ mg/L}$ μειώνεται κατά 60%, δηλαδή

$$S'_e = (1 - 0,6) \cdot 20 = 8 \text{ mg/L}$$

$$(1) \rightarrow \frac{8}{S'_1} = e^{\frac{-0,5 \cdot 1000}{250}}$$

$$S'_1 = 8e^{\frac{0,5 \cdot 1000}{250}} = 59,11 \text{ mg/L}$$

$$(2) \rightarrow \frac{59,11}{580} = \frac{1}{1 + 700 \cdot e^{-0,1 \cdot t'}}$$

$$t' = \frac{1}{-0,1} \ln \frac{\frac{580}{59,11} - 1}{700} = 43,75 \text{ days}$$

ημερήσιο λειτουργικό κόστος (€/d) με το νέο περιβαλλοντικό θεσμικό πλαίσιο:

$$K' = \frac{5000}{t'} = 5000/43,75 = 114,29 \text{ €/day}$$

Να υπολογίσετε την % αύξηση του ημερήσιου λειτουργικού κόστους (€/d) της στήλης προσρόφησης λόγω εφαρμογής αυστηρότερου περιβαλλοντικού προτύπου:

$$100(K' - K)/K = 100(114,29 - 91,28)/91,28 = 25,21$$

Δηλαδή, 25,21%

16. Αξιοποίηση βιομάζας για παραγωγή βιοαιθανόλης

Από δοκιμές αξιοποίησης βιομάζας (παραπροϊόντος της βιομηχανίας ζάχαρης) σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor) προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα απορρόφησης σε φασματοφωτόμετρο (ABS) όσον αφορά την μετατροπή της βιομάζας σε σάκχαρα συγκέντρωσης C (σε g/L) ζυμώσιμα προς βιοαιθανόλη:

t (min)	ABS	C (g/L)	x=t	y=ln(C _e -C)	x ²	x·y
0	0,4					
10	0,6					
20	0,9					
30	1,1					
άθροισμα						

Από την καμπύλη αναφοράς προκύπτει ότι $ABS=0,032 \cdot C$. Επίσης, σε άπειρο χρόνο αντίδρασης η τιμή του ABS από την οποία μπορεί να υπολογιστεί το C_e γίνεται ίση με 1,15.

- (α) Να υπολογίσετε με την μέθοδο γραμμικής παλινδρόμησης με ελάχιστα τετράγωνα την k σε min^{-1} και τον συντελεστή B σε g/L της σχέσης

$$C = C_e - B \cdot e^{-kt}$$

- (β) Να υπολογίσετε τον χρόνο αντίδρασης t_1 (σε min, με ακριβεια δυο δεκαδικών) κατά τον οποίο $\frac{C_1}{C_e} = 0,90$.

Λύση

- (α) Να υπολογίσετε με την μέθοδο γραμμικής παλινδρόμησης με ελάχιστα τετράγωνα την k σε min^{-1} και τον συντελεστή B σε g/L της σχέσης $C = C_e - B \cdot e^{-kt}$.

t (min)	ABS	C (g/L)	x=t	y=ln(C _e -C)	x ²	x·y
0	0,4	12,50	0	3,1543	0	0,0000
10	0,6	18,75	10	2,8442	100	28,4418
20	0,9	28,13	20	2,0557	400	41,1145
30	1,1	34,38	30	0,4463	900	13,3886
άθροισμα			$\sum x_i = 60$	$\sum y_i = 8,5005$	$\sum x_i^2 = 1400$	$\sum x_i y_i = 82,9449$

$$(\sum x_i)^2 = 3600$$

$$n'=4$$

$$ABS=0,032 \cdot C \rightarrow C=ABS/0,032 \quad (1)$$

Σε άπειρο χρόνο αντίδρασης η τιμή του ABS από την οποία μπορεί να υπολογιστεί το C_e γίνεται ίση με 1,15:

$$(1) \rightarrow C_e=1,15/0,032 \rightarrow C_e=35,94 \text{ mg/L}$$

$$C = C_e - B \cdot e^{-kt} \quad (2)$$

$$(2) \rightarrow C - C_e = -B \cdot e^{-kt} \rightarrow$$

$$C_e - C = B \cdot e^{-kt} \rightarrow$$

$$\ln(C_e - C) = \ln(B \cdot e^{-kt}) \rightarrow$$

$$\ln(C_e - C) = \ln(B) + \ln(e^{-kt}) \rightarrow$$

$$\ln(C_e - C) = \ln B - kt \quad (3)$$

$$y=a+bx \quad (4)$$

Θέτω:

$$x=t$$

$$y = \ln(C_e - C)$$

$$a=\ln B \rightarrow B = e^a \quad (5)$$

$$b=-k \rightarrow k=-b \quad (6)$$

$$a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n' \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (7)$$

$$b = \frac{n' \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n' \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (8)$$

Θέτω:

$$D = n' \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 \quad (9)$$

$$a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{D} \quad (7a)$$

$$b = \frac{n' \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{D} \quad (8a)$$

$$(9) \rightarrow D=4 \cdot 1400 - 3600 = 2000$$

$$(7a) \rightarrow a = \frac{8,5005 \cdot 1400 - 60 \cdot 82,9449}{2000} = 3,462$$

$$(8a) \rightarrow b = \frac{4 \cdot 82,9449 - 60 \cdot 8,5005}{2000} = -0,08913$$

$$(5) \rightarrow B = e^{3,462} = 31,88 \text{ g/L}$$

$$(6) \rightarrow k = -(-0,08913) = 0,08913 \text{ min}^{-1}$$

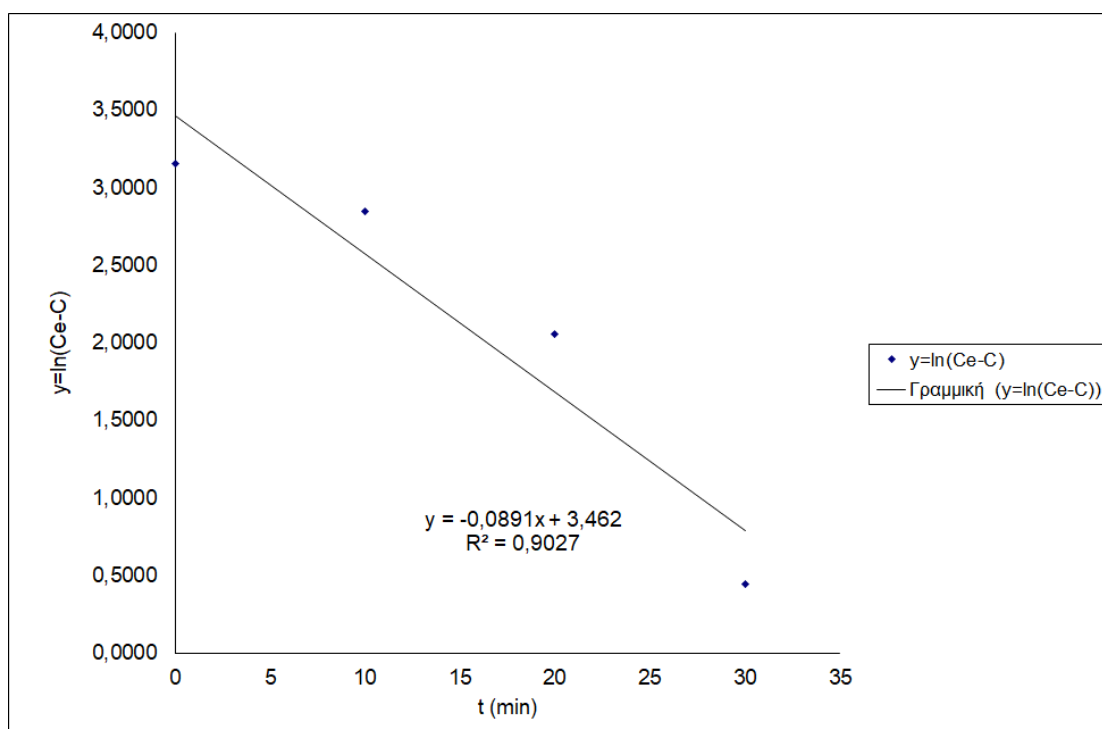
(β) Να υπολογίσετε τον χρόνο αντίδρασης t_1 (σε min, με ακριβεια δυο δεκαδικων) κατά τον οποίο $\frac{C_1}{C_e} = 0,90$.

$$C_1 = 0,90 \cdot C_e = 0,90 \cdot 35,94 = 32,34 \text{ g/L}$$

$$(3) \rightarrow t = \frac{\ln B - \ln(C_e - C)}{k}$$

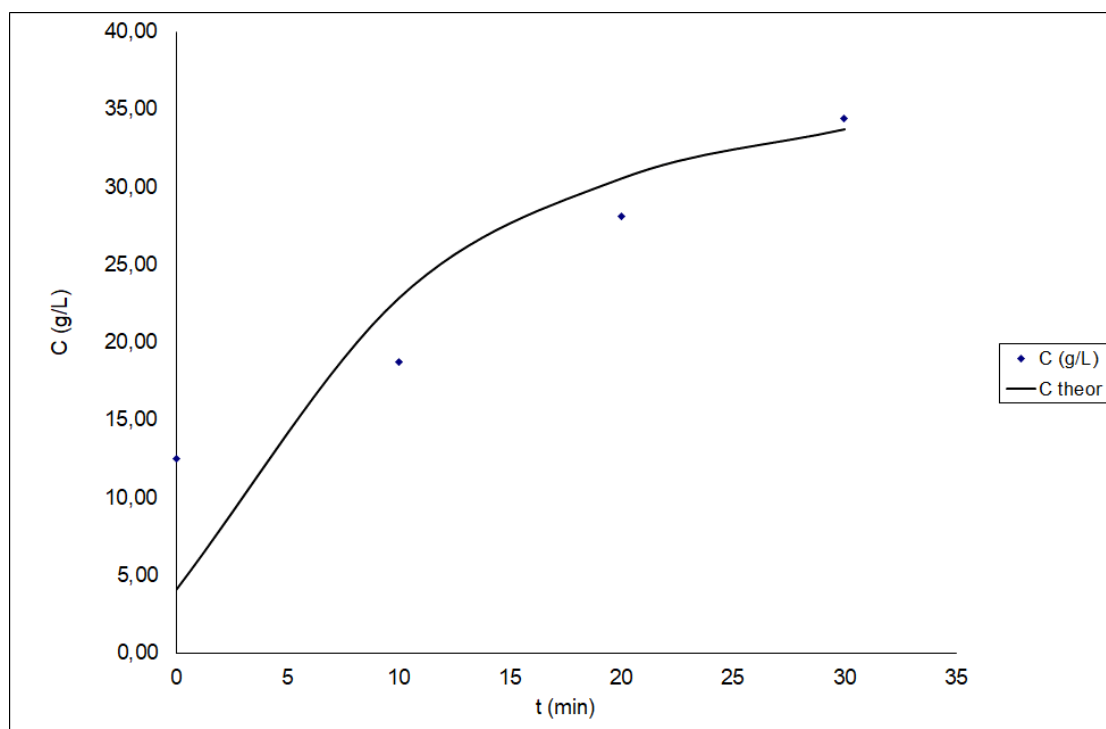
$$\rightarrow t_1 = \frac{3,462 - \ln(35,94 - 32,34)}{0,08913} = 24,49 \text{ min}$$

Προαιρετικά:



Σχήμα 1.

t (min)	C (g/L)	C_{theor} (g/L)
0	12,50	4,06
10	18,75	22,86
20	28,13	30,57
30	34,38	33,74



Σχήμα 2.

17. Προσδιορισμός του βέλτιστου αριθμού αντιδραστήρων που συνδέονται στη σειρά

Ο προσδιορισμός του βέλτιστου αριθμού n_{opt} αντιδραστήρων που συνδέονται στη σειρά και είναι ίσοι μεταξύ τους γίνεται ως εξής:

1. Η σχέση $\frac{S_T}{S_o} = \frac{1}{(1+k\frac{V}{Q})^n}$ λύνεται ως προς V και υπολογίζεται ο απαιτούμενος όγκος

$$\text{κάθε αντιδραστήρα } V = \frac{Q}{k} \left[\left(\frac{S_o}{S} \right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right]$$

2. Υπολογίζεται ο γεωμετρικός όγκος κάθε αντιδραστήρα $V_g = \frac{V}{\alpha}$ όπου α είναι το λειτουργικό κλάσμα που προσδιορίστηκε πειραματικά, δηλ. το ποσοστό (με 100%=1) του όγκου που λειτουργεί ως ιδανικός CFSTR.
3. Υπολογίζεται ο όγκος σχεδιασμού κάθε αντιδραστήρα $V_d = SF \cdot V_g$, όπου $SF = 1,5$ είναι συντελεστής ασφάλειας.
4. Υπολογίζεται η ελάχιστη ολική επιφάνεια E_d κάθε αντιδραστήρα, η οποία είναι $6\pi R^2$ αν είναι κυλινδρικός ή $6x^2$ αν είναι ορθογώνιος, όπου $R = \left(\frac{V_d}{2\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$ και $x = (V_d)^{\frac{1}{3}}$.
5. Υπολογίζεται ο συνολικός όγκος $V_{dt} = n \cdot V_d$ και η συνολική επιφάνεια του συστήματος $E_{dt} = n \cdot E_d$.
6. Με βάση τη σχέση $\frac{C_{er}}{C_{er1}} = \left(\frac{V_d}{V_{d1}} \right)^{\frac{2}{3}}$, η οποία δείχνει ότι ισχύουν οικονομίες κλίμακας (scale economies), όπου
 C_{er} : κόστος εξοπλισμού κάθε αντιδραστήρα
 C_{er1} : κόστος εξοπλισμού στην περίπτωση που το σύστημα αποτελείται από έναν αντιδραστήρα = 165 ν.μ.
 V_{d1} : όγκος σχεδιαστού στην περίπτωση που το σύστημα αποτελείται από έναν αντιδραστήρα,
 υπολογίζεται η τιμή του C_{er} : $C_{er} = C_{er1} \cdot \left(\frac{V_d}{V_{d1}} \right)^{\frac{2}{3}}$.
7. Με βάση το κόστος κατασκευής ανά μονάδα επιφάνειας, $C_{ce}=0,08$ ν.μ./m², υπολογίζεται το συνολικό κόστος κατασκευής $C_c = C_{ce} \cdot E_{dt}$.
8. Υπολογίζεται το συνολικό κόστος εξοπλισμού $C_e = n \cdot C_{er}$.
9. Υπολογίζεται το συνολικό κόστος $C = C_c + C_e$.
10. Μεταβάλλεται η τιμή του n από 1 μέχρι 15 και επιλέγεται εκείνη που δίνει την ελάχιστη τιμή του C . Αν το n δεν είναι ακέραιος, τότε η λύση είναι INT($n+1$).

Δίνονται: $S_o=300$ mg/L, $S_T=30$ mg/L, $k=0,5$ h⁻¹, $Q=60$ m³/h.

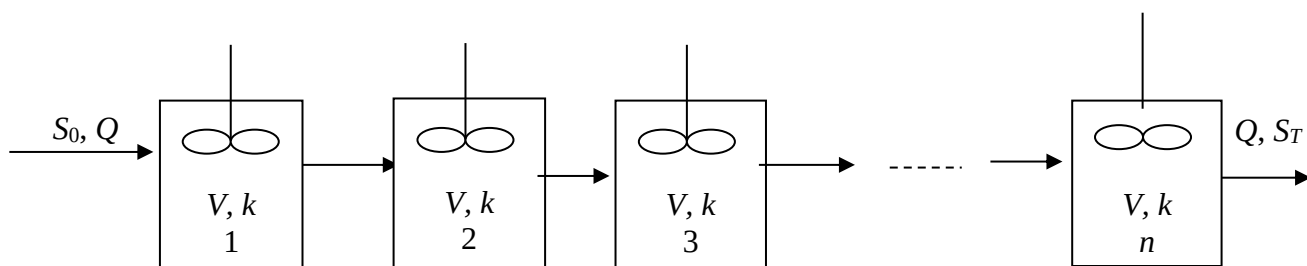
Λύση

Προσδιορισμός του βέλτιστου αριθμού n_{opt} αντιδραστήρων που συνδέονται στη σειρά και είναι ίσοι μεταξύ τους:

1. Η σχέση $\frac{S_T}{S_o} = \frac{1}{(1+k\frac{V}{Q})^n}$ λύνεται ως προς V και υπολογίζεται ο απαιτούμενος

$$\text{όγκος κάθε αντιδραστήρα } V = \frac{Q}{k} \left[\left(\frac{S_o}{S_T} \right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right]$$

n αντιδραστήρες CFSTR που συνδέονται στη σειρά:



$$\frac{S_T}{S_o} = \frac{1}{(1+kt)^n} \quad (1)$$

$$t = \frac{V}{Q} = \frac{V}{60}$$

$$(1) \rightarrow \frac{S_T}{S_o} = \frac{1}{(1+k\frac{V}{Q})^n} \quad (2)$$

$$(2) \rightarrow V = \frac{Q}{k} \left[\left(\frac{S_o}{S_T} \right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right] \quad (3)$$

$$(3) \rightarrow V = \frac{60}{0,5} \left[\left(\frac{300}{30} \right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right] \rightarrow V = 120(10^{\frac{1}{n}} - 1) \quad (3a)$$

2. Υπολογίζεται ο γεωμετρικός όγκος κάθε αντιδραστήρα $V_g = \frac{V}{\alpha}$ όπου α είναι το λειτουργικό κλάσμα που προσδιορίστηκε πειραματικά, δηλ. το ποσοστό (με 100%=1) του όγκου που λειτουργεί ως ιδανικός CFSTR.

Έστω $\alpha = 0,9$ το λειτουργικό κλάσμα που προσδιορίστηκε πειραματικά.

$$V_g = \frac{V}{\alpha} = \frac{V}{0,9} \quad (4)$$

$$(3a), (4) \rightarrow V_g = \frac{120(10^{\frac{1}{n}} - 1)}{0,9} \rightarrow V_g = 133,33(10^{\frac{1}{n}} - 1) \quad (4a)$$

3. Υπολογίζεται ο όγκος σχεδιασμού κάθε αντιδραστήρα $V_d = SF \cdot V_g$, όπου $SF = 1,5$ είναι συντελεστής ασφάλειας.

$$V_d = SF \cdot V_g = 1,5V_g \quad (5)$$

$$(5), (4a) \rightarrow V_d = 1,5 \cdot 133,33(10^{\frac{1}{n}} - 1) \rightarrow V_d = 200(10^{\frac{1}{n}} - 1) \quad (5a)$$

4. Υπολογίζεται η ελάχιστη ολική επιφάνεια E_d κάθε αντιδραστήρα, η οποία είναι $6\pi R^2$ αν είναι κυλινδρικός ή $6x^2$ αν είναι ορθογώνιος, όπου $R = \left(\frac{V_d}{2\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$ και $x = (V_d)^{\frac{1}{3}}$.

Αν είναι κυλινδρικός:

$$R = \left(\frac{V_d}{2\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

$$(6), (5a) \rightarrow R = \left(\frac{200(10^{\frac{1}{n}} - 1)}{2\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rightarrow R = 3,169 \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{1}{3}} \quad (6a)$$

$$E_d = 6\pi R^2 \quad (7)$$

$$(7), (6a) \rightarrow E_d = 6\pi \left(\frac{200(10^{\frac{1}{n}} - 1)}{2\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \rightarrow E_d = 189,3 \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{2}{3}} \quad (7a)$$

5. Υπολογίζεται ο συνολικός όγκος $V_{dt} = n \cdot V_d$ και η συνολική επιφάνεια του συστήματος $E_{dt} = n \cdot E_d$.

$$V_{dt} = n \cdot V_d \quad (8)$$

$$(8), (5a) \rightarrow V_{dt} = 200n(10^{\frac{1}{n}} - 1) \quad (8a)$$

$$E_{dt} = n \cdot E_d \quad (9)$$

$$(9), (7a) \rightarrow E_{dt} = 189,3n \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{2}{3}} \quad (9a)$$

6. Με βάση τη σχέση $\frac{C_{er}}{C_{er1}} = \left(\frac{V_d}{V_{d1}}\right)^{\frac{2}{3}}$, η οποία δείχνει ότι ισχύουν οικονομίες κλίμακας (scale economies), όπου

C_{er} : κόστος εξοπλισμού κάθε αντιδραστήρα

C_{er1} : κόστος εξοπλισμού στην περίπτωση που το σύστημα αποτελείται από έναν αντιδραστήρα = 165 ν.μ.

V_{d1} : όγκος σχεδιαστού στην περίπτωση που το σύστημα αποτελείται από έναν αντιδραστήρα,

υπολογίζεται η τιμή του C_{er} : $C_{er} = C_{er1} \cdot \left(\frac{V_d}{V_{d1}}\right)^{\frac{2}{3}}$.

$$\frac{C_{er}}{C_{er1}} = \left(\frac{V_d}{V_{d1}}\right)^{\frac{2}{3}} \rightarrow C_{er} = C_{er1} \cdot \left(\frac{V_d}{V_{d1}}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (10)$$

Για $n=1$ προκύπτει από τον

$$(5a) \rightarrow V_{d1} = 200(10^{\frac{1}{1}} - 1) \rightarrow V_{d1} = 200(10 - 1) \rightarrow V_{d1} = 1800 \text{ m}^3$$

$$(10), (5a) \rightarrow C_{er} = 165 \cdot \left(\frac{200(10^{\frac{1}{n}} - 1)}{1800}\right)^{\frac{2}{3}} \rightarrow C_{er} = 38,13 \cdot \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{2}{3}} \quad (10a)$$

7. Με βάση το κόστος κατασκευής ανά μονάδα επιφάνειας, $C_{ce}=0,08 \text{ ν.μ./m}^2$, υπολογίζεται το συνολικό κόστος κατασκευής $C_c = C_{ce} \cdot E_{dt}$.

$$C_c = C_{ce} \cdot E_{dt} \quad (11)$$

$$(11), (9a) \rightarrow C_c = 0,08 \cdot 189,3n \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{2}{3}} \rightarrow C_c = 15,14n \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{2}{3}} \quad (11a)$$

8. Υπολογίζεται το συνολικό κόστος εξοπλισμού $C_e = n \cdot C_{er}$.

$$C_e = n \cdot C_{er} \quad (12)$$

$$(12), (10a) \rightarrow C_e = 38,13n \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{2}{3}} \quad (12a)$$

9. Υπολογίζεται το συνολικό κόστος $C = C_c + C_e$.

$$C = C_c + C_e \quad (13)$$

$$(13), (11a), (12a) \rightarrow C = 15,14n \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{2}{3}} + 38,13n \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{2}{3}} \rightarrow$$

$$\rightarrow C = 53,27n \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{2}{3}} \quad (14)$$

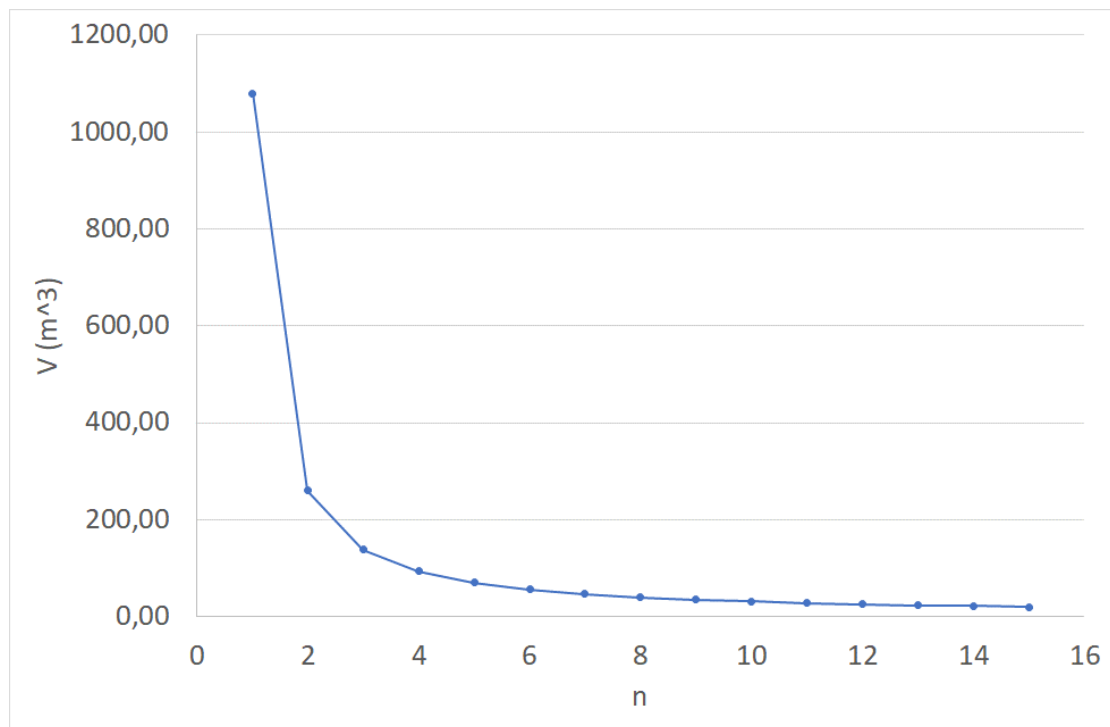
10. Μεταβάλλεται η τιμή του n από 1 μέχρι 15 και επιλέγεται εκείνη που δίνει την ελάχιστη τιμή του C .

S_0	300 mg/L
S_T	30 mg/L
k	0,5 h ⁻¹
Q	60 m ³ /h
α	0,9
S_F	1,5
π	3,1415927
C_{er1}	165 ν.μ.
V_{d1}	1800,00 m ³
C_{ce}	0,08 ν.μ./m ²

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

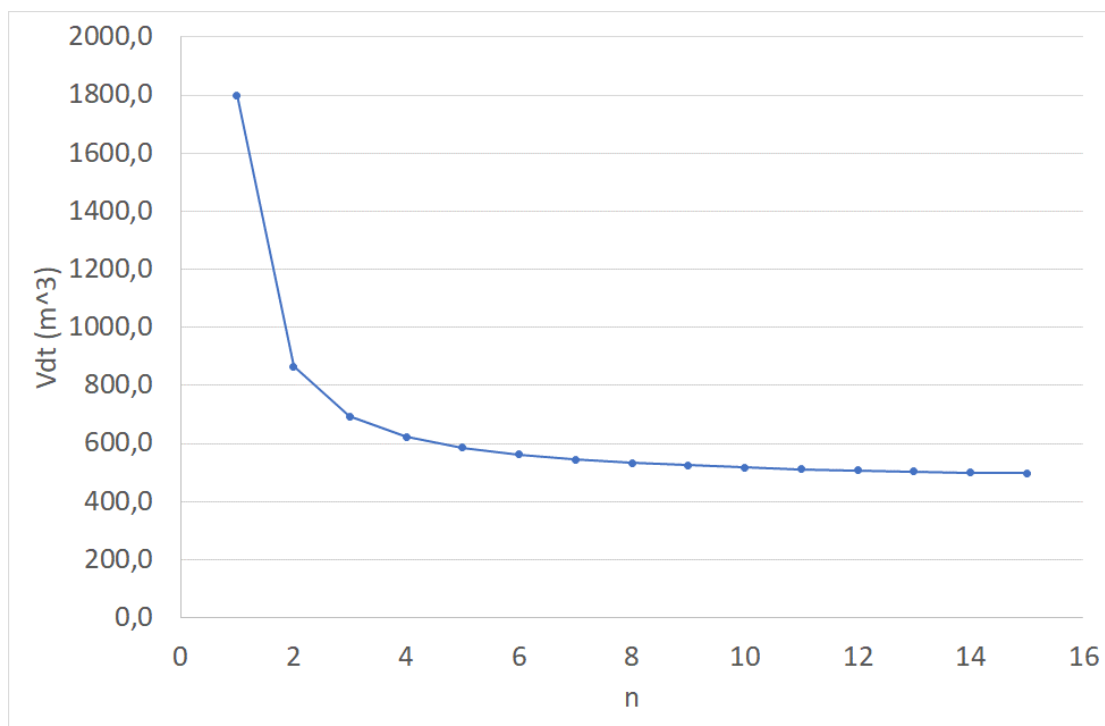
n	V (m ³)	V _g (m ³)	V _d (m ³)	R (m)	E _d (m ²)	V _{dt} (m ³)	E _{dt} (m ²)	C _{er}	C _c	C _e	C = C _c + C _e
1	1080	1200	1800	6,592	819,15	1800	819,1	165,00	65,53	165,00	230,53
2	259,47	288,30	432,46	4,098	316,57	864,9	633,1	63,77	50,65	127,53	178,19
3	138,53	153,92	230,89	3,325	208,34	692,7	625,0	41,97	50,00	125,90	175,90
4	93,39	103,77	155,66	2,915	160,19	622,6	640,7	32,27	51,26	129,06	180,32
5	70,19	77,99	116,98	2,650	132,41	584,9	662,0	26,67	52,96	133,36	186,32
6	56,14	62,37	93,56	2,460	114,09	561,4	684,5	22,98	54,76	137,88	192,65
7	46,74	51,93	77,90	2,314	100,97	545,3	706,8	20,34	56,54	142,37	198,92
8	40,02	44,47	66,70	2,198	91,05	533,6	728,4	18,34	58,27	146,72	204,99
9	34,99	38,87	58,31	2,101	83,24	524,8	749,2	16,77	59,93	150,91	210,84
10	31,07	34,52	51,79	2,020	76,91	517,9	769,1	15,49	61,53	154,92	216,45
11	27,94	31,05	46,57	1,950	71,66	512,3	788,2	14,43	63,06	158,77	221,82
12	25,38	28,20	42,31	1,888	67,21	507,7	806,5	13,54	64,52	162,46	226,98
13	23,25	25,84	38,76	1,834	63,40	503,8	824,2	12,77	65,93	166,01	231,94
14	21,45	23,84	35,75	1,785	60,08	500,6	841,1	12,10	67,29	169,43	236,71
15	19,91	22,12	33,18	1,741	57,16	497,7	857,5	11,51	68,60	172,72	241,31

$n_{opt}=3$

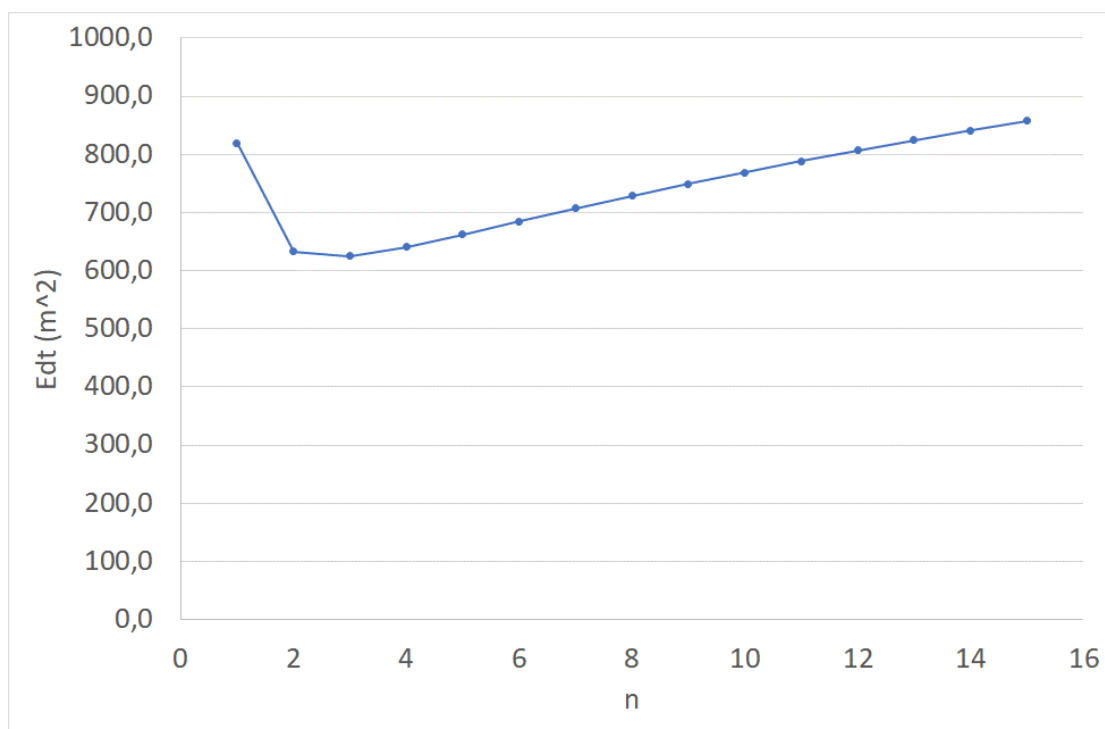


Σχήμα 1

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

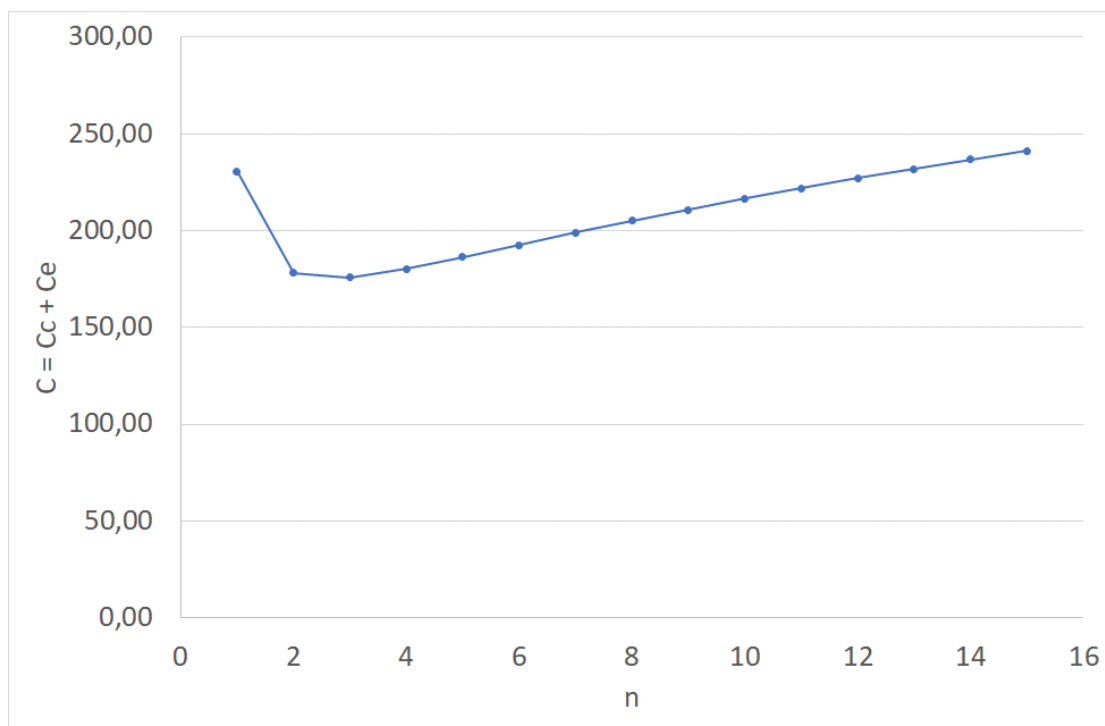


Σχήμα 2

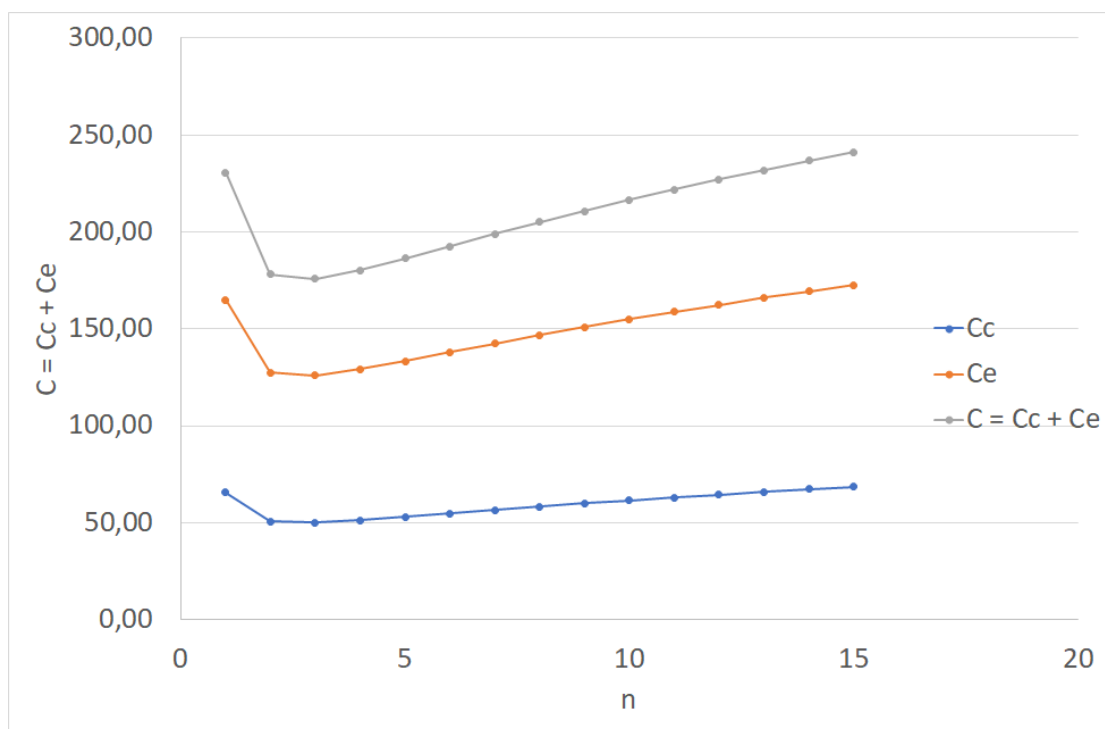


Σχήμα 3

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ



Σχήμα 4



Σχήμα 5

Για ορθογώνιο (κυβικό) σχήμα αντιδραστήρα:

$$x = (V_d)^{\frac{1}{3}} \quad (15)$$

$$E_d = 6x^2 \quad (16)$$

$$(5a), (15) \rightarrow x = \left(200(10^{\frac{1}{n}} - 1)\right)^{\frac{1}{3}} \rightarrow x = 5,848 \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{1}{3}} \quad (15a)$$

$$(16), (15a) \rightarrow E_d = 6 * \left[5,848 \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{1}{3}}\right]^2$$

$$\rightarrow E_d = 205,2 \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{2}{3}} \quad (16a)$$

$$\rightarrow E_{dt} = 205,2n \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{2}{3}} \quad (17)$$

$$C_c = C_{ce} \cdot E_{dt} \rightarrow C_c = 0,08 * 205,2n \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{2}{3}} \rightarrow$$

$$C_c = 16,42n \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{2}{3}} \quad (18)$$

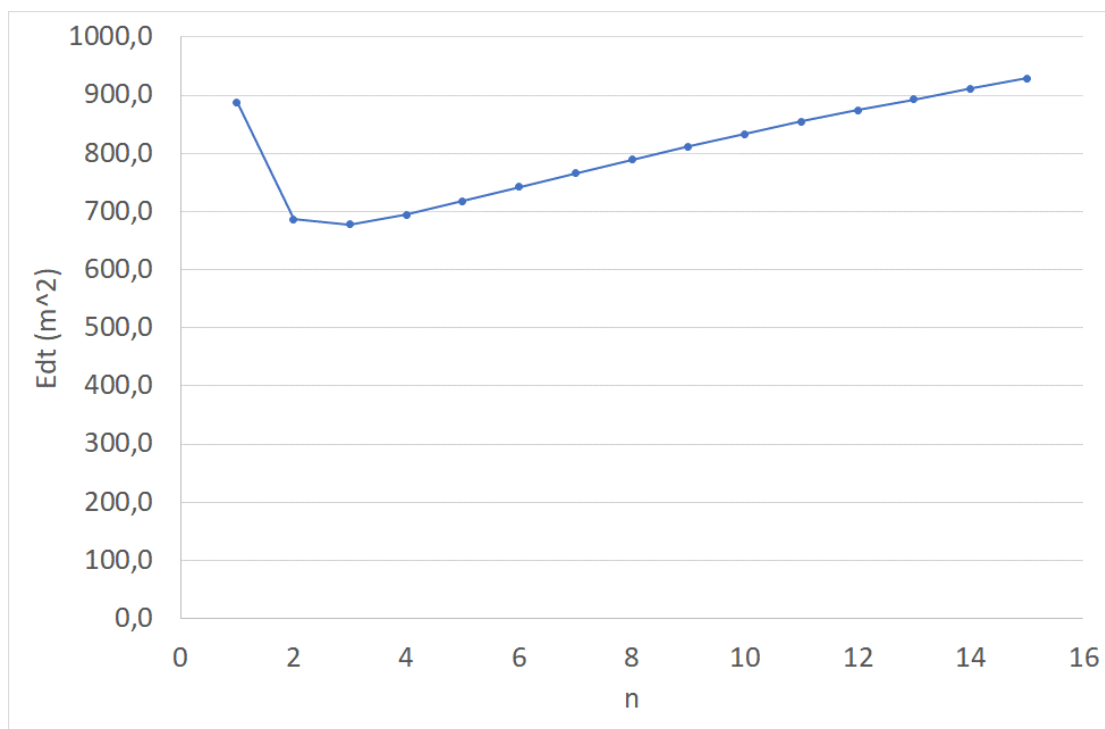
$$C = C_c + C_e \rightarrow C = 16,42n \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{2}{3}} + 38,13n \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{2}{3}} \rightarrow$$

$$\rightarrow C = 54,55n \left(10^{\frac{1}{n}} - 1\right)^{\frac{2}{3}} \quad (19)$$

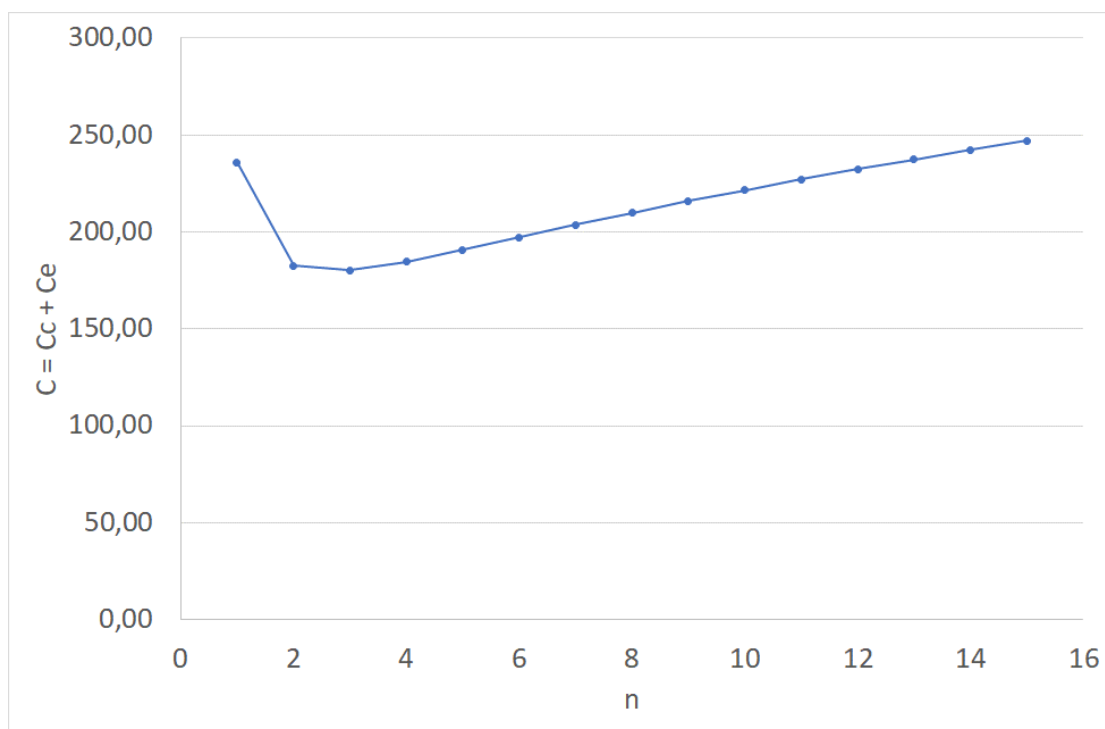
n	V (m ³)	V _g (m ³)	V _d (m ³)	x (m)	E _d (m ²)	V _{dt} (m ³)	E _{dt} (m ²)	C _{er}	C _c	C _e	C = C _c + C _e
1	1080	1200	1800	12,16	887,84	1800,0	887,8	165,00	71,03	165,00	236,03
2	259,47	288,30	432,46	7,56	343,12	864,9	686,2	63,77	54,90	127,53	182,43
3	138,53	153,92	230,89	6,13	225,81	692,7	677,4	41,97	54,20	125,90	180,09
4	93,39	103,77	155,66	5,38	173,62	622,6	694,5	32,27	55,56	129,06	184,62
5	70,19	77,99	116,98	4,89	143,51	584,9	717,6	26,67	57,40	133,36	190,76
6	56,14	62,37	93,56	4,54	123,65	561,4	741,9	22,98	59,35	137,88	197,24
7	46,74	51,93	77,90	4,27	109,44	545,3	766,1	20,34	61,29	142,37	203,66
8	40,02	44,47	66,70	4,06	98,69	533,6	789,5	18,34	63,16	146,72	209,88
9	34,99	38,87	58,31	3,88	90,22	524,8	812,0	16,77	64,96	150,91	215,87
10	31,07	34,52	51,79	3,73	83,36	517,9	833,6	15,49	66,69	154,92	221,61
11	27,94	31,05	46,57	3,60	77,66	512,3	854,3	14,43	68,34	158,77	227,11
12	25,38	28,20	42,31	3,48	72,85	507,7	874,2	13,54	69,93	162,46	232,39
13	23,25	25,84	38,76	3,38	68,71	503,8	893,3	12,77	71,46	166,01	237,47
14	21,45	23,84	35,75	3,29	65,12	500,6	911,6	12,10	72,93	169,43	242,36
15	19,91	22,12	33,18	3,21	61,96	497,7	929,4	11,51	74,35	172,72	247,07

$$n_{opt}=3$$

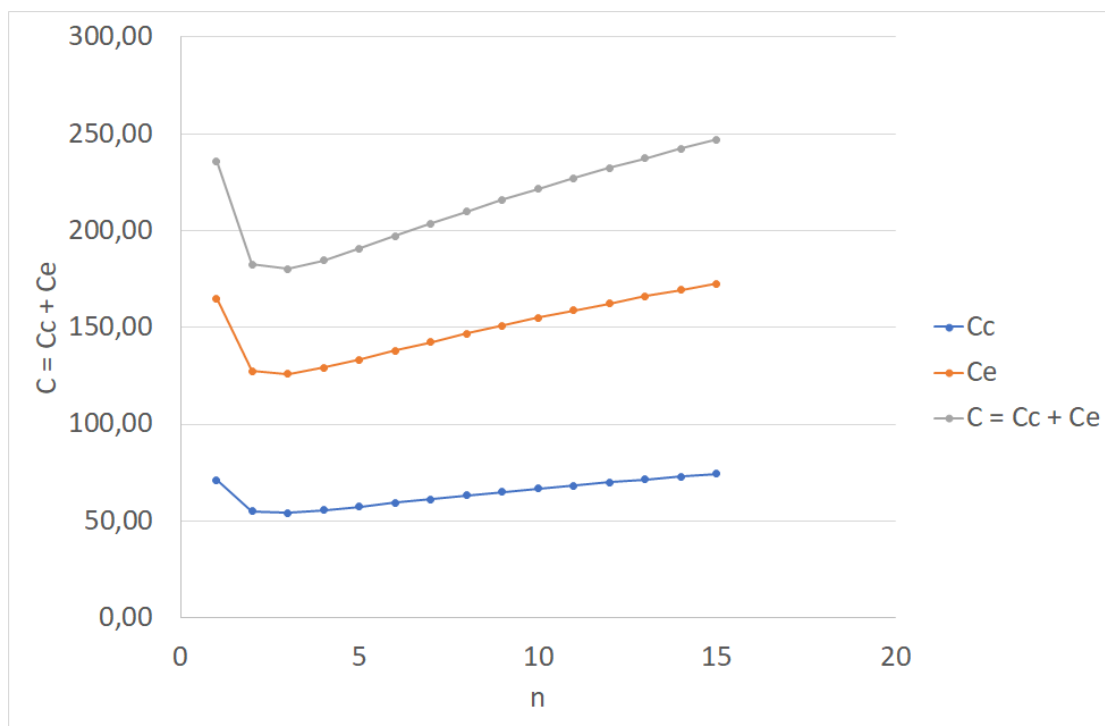
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ



Σχήμα 6



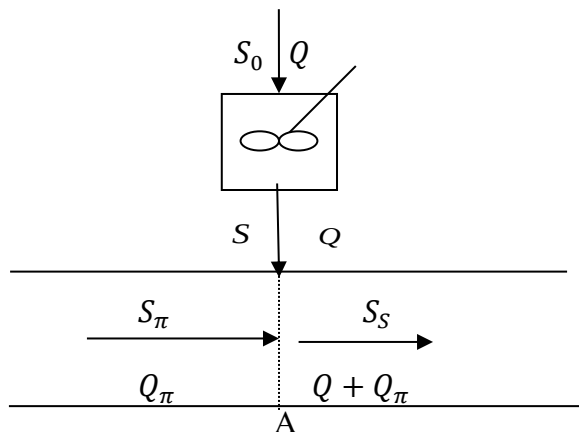
Σχήμα 7



Σχήμα 8

18. Κατασκευή βιοαντιδραστήρα τύπου CFSTR

Μελετάται η κατασκευή βιοαντιδραστήρα τύπου CFSTR ο οποίος διοχετεύει τα απόβλητά του σε παρακείμενο ποταμό . Ο αντιδραστήρας επεξεργάζεται απόβλητα βιομηχανικής μονάδας με σταθερή τιμή αρχικού BOD $S_0 = 720 \text{ mg/L}$, παροχής $Q = 40 \text{ m}^3/\text{h}$ και $k = 0,6 \text{ h}^{-1}$. Στη συνέχεια τα απόβλητα διοχετεύονται σε παρακείμενο ποταμό στο σημείο A . Στο ίδιο σημείο και πριν την ανάμειξη , το BOD του ποταμού είναι $S_\pi = 8 \text{ mg/L}$ και η παροχή του είναι $Q_\pi = 9 \text{ m}^3/\text{h}$. Ζητείται να υπολογιστεί το ελάχιστο συνολικό κόστος κατασκευής του CFSTR όγκου $V^* = 1,8V$ (όπου V ο όγκος της υγρής φάσης στον CFSTR) , ο οποίος είναι ορθογώνιος με σκέπασμα και τετραγωνικής βάσης πλευράς $x=15 \text{ m}$, έτσι ώστε το BOD του ποταμού να μην υπερβαίνει το standard $S_s = 25 \text{ mg/L}$ που καθορίζεται από τους κανονισμούς περιβαλλοντικών προτύπων. Δίνεται ότι το κόστος υλικών και εργασίας είναι 150 €/m^2 παράπλευρης επιφανείας και 180 €/m^2 επιφανείας πυθμένα και σκεπάσματος .



Υπόδειξη: Για τον βιοαντιδραστήρα CFSTR έχουμε : $\frac{S}{S_0} = \frac{1}{1+kt}$, $t = \frac{V}{Q}$ (1)

Το ισοζύγιο θρεπτικού συστήματος , πριν και μετά την ανάμειξη στο σημείο A , δίνει:
 $SQ + S_\pi Q_\pi = S_s(Q + Q_\pi)$ (2)

Το BOD μετά την ανάμειξη είναι $S_s = 25 \text{ mg/L}$ επειδή στο σημείο αυτό έχουμε την τιμή BOD max .

$$\begin{aligned} V^* &= x^2 h \\ E_{\text{παρ}} &= 4xh \\ E_{\text{σκεπ.+βασης}} &= 2x^2 \end{aligned}$$

Όπου h το ύψος του αντιδραστήρα.

Λύση

ισοζύγιο BOD , πριν και μετά την ανάμιξη στον κομβο Α

$$S_Q + S_{\pi} Q_{\pi} = S_S (Q + Q_{\pi})$$

$$S * 40 + 8 * 9 = 25 * (40 + 9)$$

$$S = \frac{[25 * (40 + 9) - 8 * 9]}{40} = 28,83 \text{ mg/L}$$

$$\frac{S}{S_0} = \frac{1}{1 + kt}$$

$$\frac{28,83}{720} = \frac{1}{1 + 0,6 * t}$$

$$\frac{1 + 0,6 * t}{720} = \frac{1}{28,83}$$

$$1 + 0,6 * t = \frac{720}{28,83}$$

$$0,6 * t = \frac{720}{28,83} - 1$$

$$t = \frac{\frac{720}{28,83} - 1}{0,6} = 39,96 \text{ h}$$

$$t = \frac{V}{Q}$$

$$V = t * Q = 39,96 * 40 = 1598,6 \text{ m}^3$$

$$V^* = 1,8 * V = 1,8 * 1598,6 = 2877,4 \text{ m}^3$$

$$V^* = x^2 h$$

$$h = \frac{V^*}{x^2} = \frac{2877,4}{15^2} = 12,79 \text{ m}$$

$$E_{\pi\alpha\rho} = 4xh = 4 * 15 * 12,79 = 767,3 \text{ m}^2$$

$$E_{\sigma\kappa\epsilon\pi.+β\alpha\sigma\eta\varsigma} = 2x^2 = 2 * 15^2 = 450 \text{ m}^2$$

$$K_{\pi\alpha\rho} = 150 * 767,3 = 115096 \text{ euros}$$

$$K_{\sigma\kappa\epsilon\pi.+β\alpha\sigma\eta\varsigma} = 180 * 450 = 81000 \text{ euros}$$

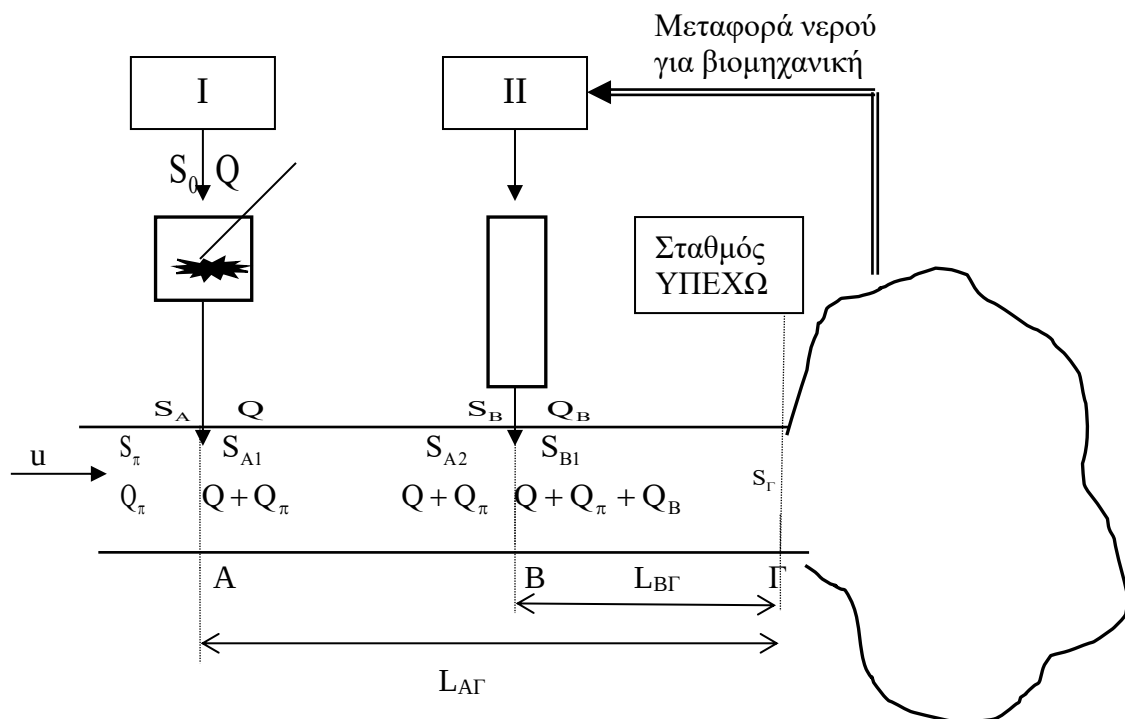
$$K_{ολικο} = 115096 + 81000 = 196096 \text{ euros}$$

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

S (mg/L)	28,83
t (h)	39,96
V (m ³)	1598,6
V* (m ³)	2877,398
h (m)	12,79
E _{παρ}	767,3
E _{σκεπ.+βασης}	450
K _{παρ}	115.096
K _{σκεπ.+βασης}	81.000
K _{ολικο} (ευρω)	196.096

19. Λήψη απόφασης για την εγκατάσταση / χωροθέτηση βιομηχανικής μονάδας με περιβαλλοντικά κριτήρια.

Η βιομηχανική μονάδα I επεξεργάζεται τα απόβλητά της σε έναν αντιδραστήρα τύπου CFSTR και στη συνέχεια τα ρίχνει σε ένα ποτάμι, στο σημείο A. Πρόκειται να εγκατασταθεί μια νέα βιομηχανική μονάδα II, η οποία θα προμηθεύεται με σωληνώσεις / αντλίες νερό από τη λίμνη, θα επεξεργάζεται τα απόβλητά της σε αντιδραστήρα τύπου PFR και θα ρίχνει τα επεξεργασμένα απόβλητα σε σημείο B του ποταμού. Ζητείται να προσδιοριστεί αν η απόσταση μεταξύ των B, Γ ($L_{BΓ}$) επαρκεί ώστε το BOD του ποταμού στο σημείο Γ (πριν τη λίμνη), όπου είναι εγκατεστημένος σταθμός μέτρησης του ΥΠΕΧΩΔΕ, να μην υπερβαίνει μια προκαθορισμένη τιμή S_Y , σύμφωνα με τα περιβαλλοντικά πρότυπα. Στην περίπτωση που η απόσταση δεν είναι αρκετή, να προσδιοριστεί η ελάχιστη απαιτούμενη απόσταση μεταξύ των B', Γ ($x=L_{B'Γ}$), προκειμένου να ελαχιστοποιείται το κόστος μεταφοράς νερού από τη λίμνη, ώστε να τηρούνται τα περιβαλλοντικά πρότυπα. Δίνονται: $S_0=550$ mg/L, $k=0,5$ h⁻¹, $Q=16$ m³/h, $V=320$ m³, $S_\pi=8$ mg/L, $k_\pi=0,2$ h⁻¹, $Q_\pi=240$ m³/h, $u=300$ m/h, $S_B=50$ mg/L, $Q_B=9$ m³/h, $L_{AΓ}=2400$ m, $L_{BΓ}=1000$ m, $S_Y=2,6$ mg/L. Η ταχύτητα u των νερών του ποταμού (ο οποίος προσομοιάζεται με PFR) είναι σταθερή σε όλο το μήκος του.



Όπως είναι γνωστό για ένα μεμονωμένο αντιδραστήρα CFSTR όγκου υγρής φάσης V , με BOD εισροής S_0 , BOD εκροής S και παροχή Q , ισχύει ότι $\frac{S}{S_0} = \frac{1}{1 + k \frac{V}{Q}}$. Επίσης

για ένα αντιδραστήρα PFR με μήκος L , ταχύτητα ροής u , BOD εισροής S_0 , BOD εκροής S και παροχή Q , ισχύει ότι $S = S_0 e^{-kt}$, όπου $t = \frac{L}{u}$.

Λύση

Ζητείται να προσδιοριστεί αν η απόσταση μεταξύ των B, Γ ($L_{B\Gamma}$) επαρκεί ώστε το BOD του ποταμού στο σημείο Γ (πριν τη λίμνη), όπου είναι εγκατεστημένος σταθμός μέτρησης του ΥΠΕΧΩΔΕ, να μην υπερβαίνει μια προκαθορισμένη τιμή S_{γ} , σύμφωνα με τα περιβαλλοντικά πρότυπα.

$$S_0=550 \text{ mg/L}, k=0,5 \text{ h}^{-1}, Q=16 \text{ m}^3/\text{h}, V=320 \text{ m}^3$$

$$t = \frac{V}{Q} = \frac{320}{16} = 20 \text{ h}$$

$$S_A = \frac{S_0}{1+kt} \quad (1)$$

$$(1) \rightarrow S_A = \frac{550}{1 + 0,5 * 20} = 50 \text{ mg/L}$$

Ισοζύγιο μάζας BOD στον κόμβο A:

$$Q_{\pi}S_{\pi} + QS_A = (Q + Q_{\pi})S_{A1} \quad (2)$$

$$(2) \rightarrow S_{A1} = (Q_{\pi}S_{\pi} + QS_A)/(Q + Q_{\pi}) \rightarrow S_{A1} = (240 * 8 + 16 * 50)/256=10,63 \text{ mg/L}$$

Έστω PFR1 το τμήμα AB του ποταμού:

$$S_{A2} = S_{A1}e^{-k_{\pi}t_1} \quad (3)$$

$$t_1 = \frac{L_{AB}}{u} = \frac{L_{A\Gamma}-L_{B\Gamma}}{u} = \frac{2400-1000}{300} = \frac{1400}{300}=4,667 \text{ h}$$

$$(3) \rightarrow S_{A2} = 10,63e^{-0,2*4,667} = 4,178 \text{ mg/L}$$

Ισοζύγιο μάζας BOD στον κόμβο B:

$$(Q+Q_{\pi})S_{A2} + Q_B S_B = (Q + Q_{\pi} + Q_B)S_{B1} \quad (4)$$

$$(4) \rightarrow S_{B1} = [(Q+Q_{\pi})S_{A2} + Q_B S_B]/(Q + Q_{\pi} + Q_B) \rightarrow$$

$$S_{B1} = [(256 * 4,178 + 9 * 50)/(265) = 5,734 \text{ mg/L}$$

Έστω PFR2 το τμήμα BΓ του ποταμού:

$$S_{\Gamma} = S_{B1}e^{-k_{\pi}t_2} \quad (5)$$

$$t_2 = \frac{L_{B\Gamma}}{u} = \frac{1000}{300}=3,333 \text{ h}$$

$$(5) \rightarrow S_{\Gamma} = 5,734e^{-0,2*3,333}=2,944 \text{ mg/L} > 2,6 \text{ mg/L}=S_{\gamma}$$

Στην περίπτωση που η απόσταση δεν είναι αρκετή, να προσδιοριστεί η ελάχιστη απαιτούμενη απόσταση μεταξύ των B', Γ ($x=L_{B'\Gamma}$), προκειμένου να ελαχιστοποιείται το κόστος μεταφοράς νερού από τη λίμνη, ώστε να τηρούνται τα περιβαλλοντικά πρότυπα.

$$S_{A2'} = S_{A1} e^{-k_{\pi} t_{1'}} \quad (3\alpha)$$

$$t_{1'} = \frac{L_{AB'}}{u} = \frac{L_{A\Gamma} - L_{B'\Gamma}}{u} = \frac{2400 - x}{300} \quad (6)$$

$$(3\alpha), (6) \rightarrow S_{A2'} = 10,63 e^{-0,2 * (2400 - x) / 300} \quad (7)$$

$$(Q + Q_{\pi}) S_{A2'} + Q_B S_B = (Q + Q_{\pi} + Q_B) S_{B'1} \quad (4\alpha)$$

$$S_Y = S_{B'1} e^{-k_{\pi} t_{2'}} \quad (5\alpha)$$

$$t_{2'} = \frac{L_{B'\Gamma}}{u} = \frac{x}{300} \quad (8)$$

$$(5\alpha) \rightarrow S_{B'1} = S_Y e^{k_{\pi} t_{2'}} \rightarrow S_{B'1} = 2,6 e^{0,2x/300} \quad (9)$$

$$(4\alpha), (7), (9) \rightarrow 256 * 10,63 e^{-0,2 * \frac{2400 - x}{300}} + 9 * 50 = 265 * 2,6 e^{0,2x/300} \rightarrow$$

$$256 * 10,63 e^{-0,2 * \frac{2400}{300}} e^{0,2x/300} + 9 * 50 = 265 * 2,6 e^{0,2x/300} \quad (10)$$

Έστω

$$y = e^{0,2x/300} \quad (11)$$

$$(10), (11) \rightarrow 256 * 10,63 e^{-0,2 * \frac{2400}{300}} y + 9 * 50 = 265 * 2,6 y$$

$$549,2y + 450 = 689y$$

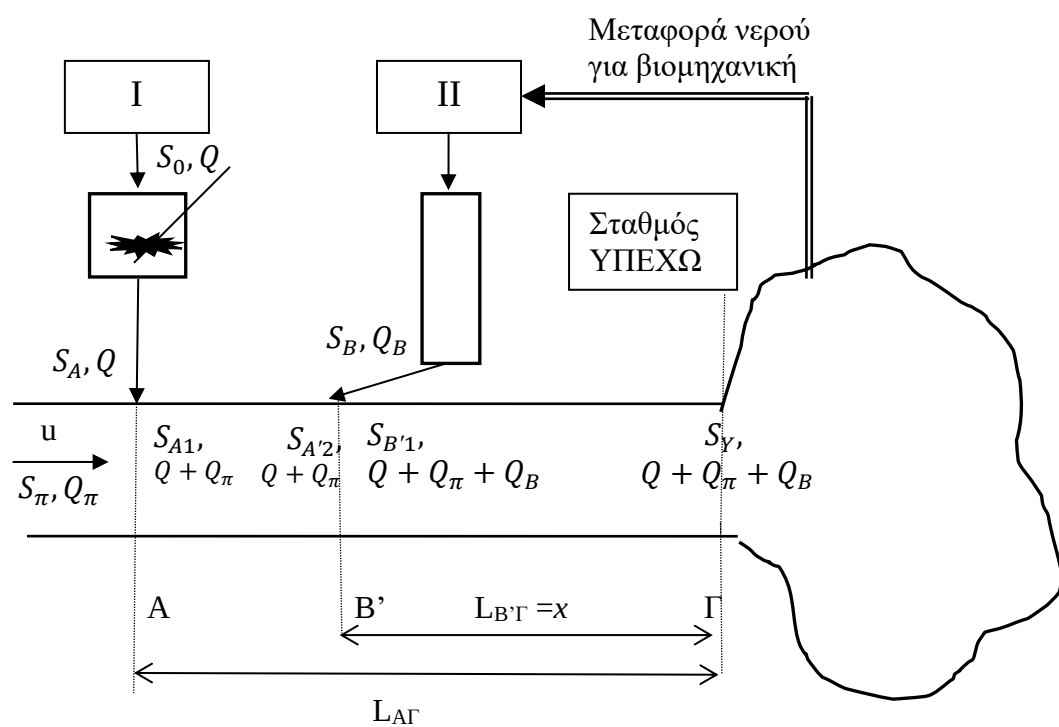
$$y = \frac{450}{689 - 549,2} = 3,218$$

$$(11) \rightarrow \frac{0,2x}{300} = \ln y \quad (11\alpha)$$

$$(11\alpha) \rightarrow x = \frac{300}{0,2} \ln y = 1500 \ln 3,218 = 1753 \text{ m} \rightarrow$$

$$L_{B'\Gamma} = 1753 \text{ m}$$

$$L_{B'\Gamma} = 1753 \text{ m} > 1000 \text{ m} = L_{B\Gamma}$$



Σχήμα 1.

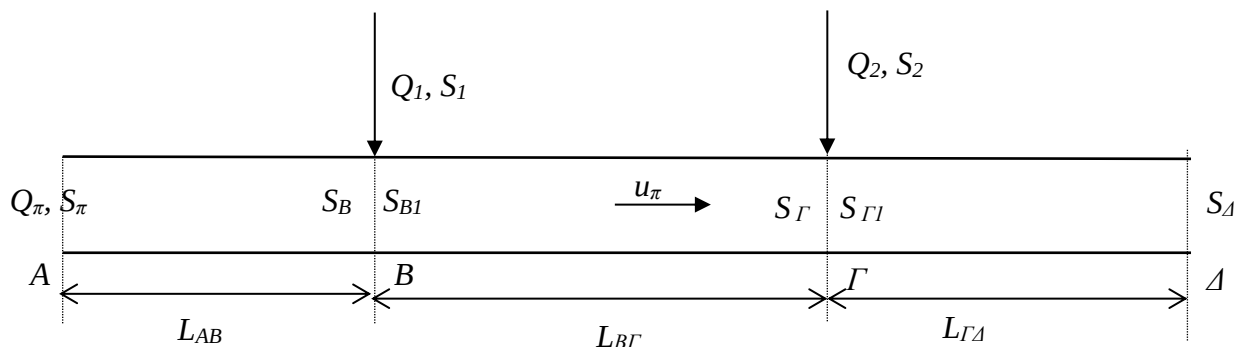
20. Προσδιορισμός ελάχιστης παροχής ποταμού.

Τα επεξεργασμένα απόβλητα δυο βιομηχανιών θα ρίχνονται σε ένα ποτάμι, στα σημεία Β και Γ. Ζητείται να προσδιοριστεί η ελάχιστη παροχή του ποταμού Q_π (με ακρίβεια ενός δεκαδικού ψηφίου σε m^3/h) στο σημείο Α, ώστε η τιμή του BOD του ποταμού στο σημείο Δ (όπου γίνεται έλεγχος με σταθμό μέτρησης της αρμόδιας υπηρεσίας του Υπουργείου Περιβάλλοντος) να είναι $\leq 5 \text{ mg/L}$.

Δίνονται:

Για το ποτάμι: η τιμή του BOD του ποταμού στο σημείο Α είναι $S_\pi = 5 \text{ mg/L}$, $k_\pi = 0,005 \text{ h}^{-1}$, $L_{AB} = 19500 \text{ m}$, $L_{BG} = 28000 \text{ m}$, $L_{GD} = 26000 \text{ m}$. Η ταχύτητα u_π των νερών του ποταμού (ο οποίος προσομοιάζεται με PFR) είναι 300 m/h σταθερή σε όλο το μήκος του.

Για τα επεξεργασμένα απόβλητα των δυο βιομηχανιών: $S_1 = 70 \text{ mg/L}$, $Q_1 = 21 \text{ m}^3/\text{h}$, $S_2 = 65 \text{ mg/L}$, $Q_2 = 25 \text{ m}^3/\text{h}$.



Υπενθυμίζεται ότι για ένα αντιδραστήρα PFR με μήκος L , ταχύτητα ροής υγρών αποβλήτων u , BOD εισροής S_0 , BOD εκροής S και παροχή Q , ισχύει ότι

$$S = S_0 e^{-kt}, \text{ όπου } t = \frac{L}{u}.$$

(Θέμα 1, 13/9/2018, 6 μονάδες).

Λύση

S _π	5	mg/L
Q _{π=χ}	402,5	m ³ /h
k _π	0,005	h ⁻¹
u	300	m/h
S ₁	70	mg/L
Q ₁	21	m ³ /h
S ₂	65	mg/L
Q ₂	25	m ³ /h
L _{AB}	19500	m
L _{BΓ}	28000	m
L _{ΓΔ}	26000	m
S _Δ	5	mg/L

solver

θετω
S_Δ=5mg/L

$$t_1 = \frac{L_{AB}}{u} = 19500/300 = 65h$$

$$S_B = S_\pi e^{-k_\pi t_1}$$

$$S_B = 5e^{-0,005 \cdot 65} = 3,613 \frac{mg}{L}$$

$$Q_\pi S_B + Q_1 S_1 = (Q_\pi + Q_1) S_{B1}$$

$$x * 3,613 + 21 * 70 = (x + 21) S_{B1} \quad (1)$$

$$t_2 = \frac{L_{B\Gamma}}{u} = 28000/300 = 93,33h$$

$$S_\Gamma = S_{B1} e^{-k_\pi t_2}$$

$$S_\Gamma = S_{B1} e^{-0,005 \cdot 93,33}$$

$$S_{B1} = S_\Gamma e^{0,005 \cdot 93,33}$$

$$S_{B1} = 1,595 S_\Gamma \quad (2)$$

$$(Q_\pi + Q_1) S_\Gamma + Q_2 S_2 = (Q_\pi + Q_1 + Q_2) S_{\Gamma 1}$$

$$(x + 21) S_\Gamma + 25 * 65 = (x + 21 + 25) S_{\Gamma 1} \quad (3)$$

$$t_3 = \frac{L_{\Gamma\Delta}}{u} = 26000/300 = 86,67h$$

$$S_\Delta = S_{\Gamma 1} e^{-k_\pi t_3}$$

$$S_{\Gamma 1} = S_\Delta e^{k_\pi t_3}$$

$$S_{\Gamma 1} = 5e^{0,005 \cdot 86,67} = 7,712 mg/L$$

από την εξίσωση 3

$$\begin{aligned}(x+21)S_{\Gamma} + 25 * 65 &= (x + 21 + 25) * 7,712 \\ (x+21)S_{\Gamma} + 1625 &= (x + 46) * 7,712\end{aligned}\quad (4)$$

από την εξίσωση 1 και εξίσωση 2

$$x * 3,613 + 21 * 70 = (x + 21) * 1,595S_{\Gamma}$$

$$x * 3,613 + 1470 = (x + 21) * 1,595S_{\Gamma} \quad (5)$$

από την εξίσωση 4 και εξίσωση 5

$$x * 3,613 + 1470 = 1,595 * [(x+46) * 7,712 - 1625]$$

$$x = \frac{1,595 * 46 * 7,712 - 1,596 * 1625 - 1470}{3,613 - 1,595 * 7,712}$$

$$x = \frac{-3496}{-8,685}$$

$$Q_{\pi} = x = 402,5 \frac{m^3}{h}$$

t AB=t1	65,00
SB	3,613
Qr+Q1	423,47
SB1	6,90
t BΓ=t2	93,33
Qr+Q1+Q2	448,47
SΓ	4,33
SΓ1	7,712
t ΓΔ=t3	86,67
SΔ	5,00

Αλγεβρικά

Qπ	402,5
-	-
arithmitis	3495,6
Q1+Q2	46
-	-
paronomastis	8,6854
exp(kπ*t2)	1,595
SΓ1	7,71

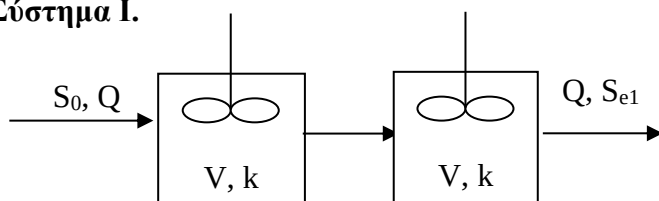
21. Σύγκριση εγκατάστασης δυο CFSTR συνδεόμενων στη σειρά με εγκατάσταση δυο CFSTR συνδεόμενων παράλληλα.

Τα υγρά απόβλητα βιομηχανίας, με BOD $S_0=321$ mg/L και παροχή $Q=11$ m³/h μπορούν να επεξεργαστούν είτε σε δυο συνδεόμενες στη σειρά δεξαμενές CFSTR του ίδιου τύπου και όγκου υγρής φάσης $V=2125$ m³ η κάθε μια, με απόδοση συστήματος E_1 , είτε σε δυο συνδεόμενες παράλληλα δεξαμενές CFSTR του ίδιου τύπου και όγκου υγρής φάσης $V=2125$ m³ η κάθε μια, με απόδοση συστήματος E_2 . Να προσδιορίσετε το BOD εξόδου και τις αποδόσεις % των δυο συστημάτων (με ακρίβεια δυο δεκαδικών ψηφίων). Τι παρατηρείτε;

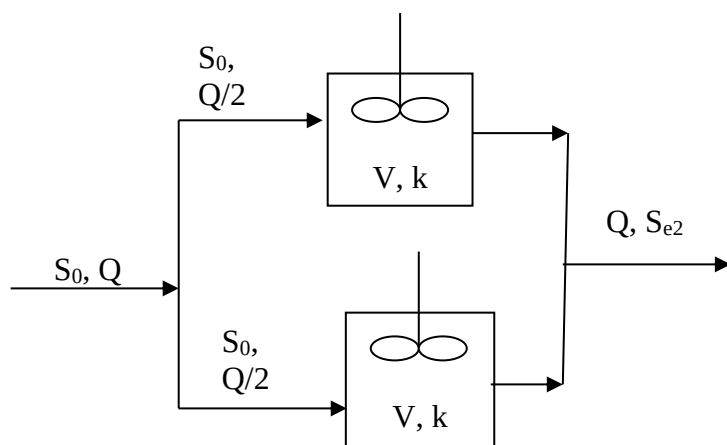
Δίνεται ότι ακολουθείται κινητική πρώτης τάξεως, με $k=0,01$ h⁻¹ για κάθε CFSTR, σε συνθήκες σταθεροποιημένης κατάστασης (steady state conditions).

Υπενθυμίζεται ότι για ένα αντιδραστήρα CFSTR με όγκο υγρών αποβλήτων V , BOD εισροής S_0 , BOD εκροής S και παροχή Q , ισχύει ότι $S = \frac{S_0}{1+kt}$, όπου $t = \frac{V}{Q}$.

Σύστημα Ι.



Σύστημα II.



(Θέμα 2, 13/9/2018, 4 μονάδες).

Λύση

So	321
Q	11
k	0,01
V	2125
t1	193,18
Se1	37,34
E1	88,37%
Q/2	5,5
t2	386,36
Se2	66,00
E2	79,44%

$$S_{e1} = \frac{S_0}{(1 + kt_1)^2}$$

$$t_1 = \frac{V}{Q} = \frac{2125}{11} = 193,2h$$

$$S_{e1} = \frac{321}{(1 + 0,01 * 193,2)^2} = 37,34 \frac{mg}{L}$$

$$E_1 = 1 - \frac{S_{e1}}{S_0}$$

$$E_1 = 1 - \frac{37,34}{321} = 0,8837 = 88,37\%$$

$$S_1 = \frac{S_0}{1 + kt_2}$$

$$S_2 = \frac{S_0}{1 + kt_2}$$

$$t_2 = t_3 = \frac{V}{Q/2} = \frac{2125}{5,5} = 386,4h$$

$$S_1 = S_2$$

$$S_1 \frac{Q}{2} + S_2 \frac{Q}{2} = QS_{e2}$$

$$S_1 = S_{e2}$$

$$S_1 = S_2 = S_{e2}$$

$$S_{e2} = S_1 = \frac{321}{1 + 0,01 * 386,4} = 66,00 \frac{mg}{L}$$

$$E_2 = 1 - \frac{S_{e2}}{S_0}$$

$$E_2 = 1 - \frac{66}{321} = 0,7944 = 79,44\%$$

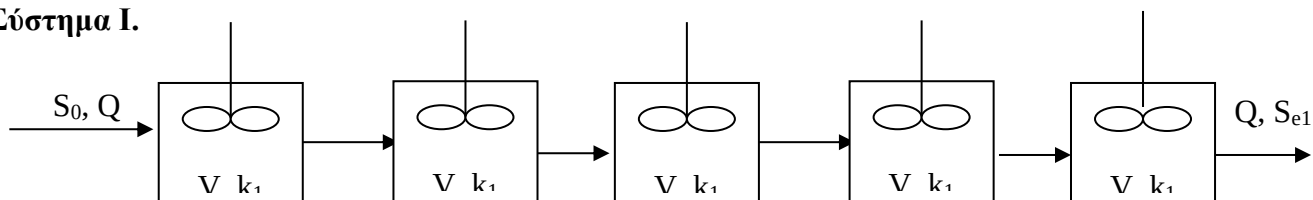
$$E_2 < E_1$$

22. Σύγκριση εγκατάστασης CFSTR συνδεδεμένων στη σειρά με PFR.

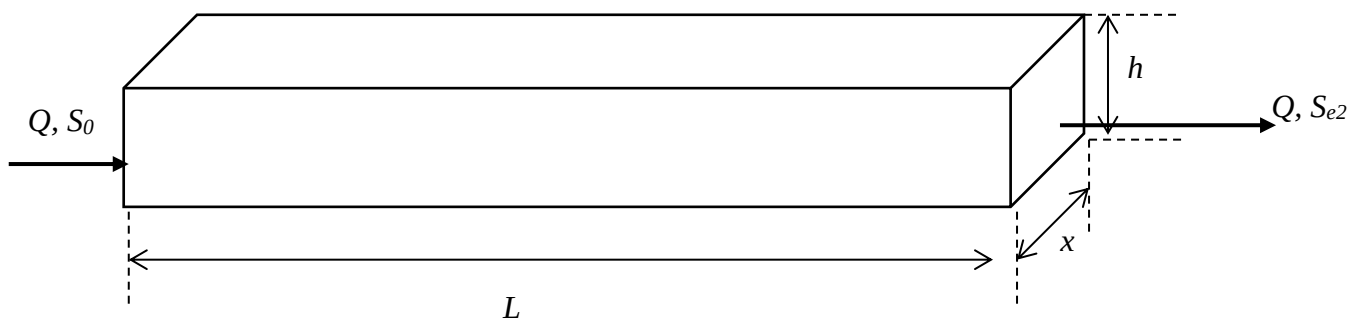
Τα υγρά απόβλητα βιομηχανίας, με BOD $S_0=310$ mg/L και παροχή $Q=20$ m³/h μπορούν να επεξεργαστούν είτε σε πέντε (5) συνδεδεμένες στη σειρά δεξαμενές CFSTR του ίδιου τύπου και όγκου υγρής φάσης η κάθε μια [$V=42$ m³], απόδοσης E_1 , είτε σε έναν PFR της ίδιας απόδοσης $E_2=E_1$. Να προσδιορίσετε το ελάχιστο ποσό της επενδυτικής δαπάνης.

Δίνεται ότι (i) η διατομή της υγρής φάσης του PFR είναι $A=xh=1,2$ m², (ii) ακολουθείται κινητική πρώτης τάξεως (με $k_1=0,2$ h⁻¹ για κάθε CFSTR και $k_2=0,3$ h⁻¹ για τον PFR) σε συνθήκες σταθεροποιημένης κατάστασης (steady state conditions) και (iii) κάθε CFSTR είναι κυβικού σχήματος (κλειστός από πάνω), ακμής x , όγκου $V=x^3$ και επιφάνειας $E_{CFSTR}=6x^2$. Κόστος επένδυσης: 150 ευρώ ανά τετραγωνικό μέτρο επιφάνειας για τους CFSTR και 450 ευρώ ανά τρέχον μέτρο μήκους για τον PFR.

Σύστημα Ι.



Σύστημα ΙΙ.



Θέμα 1. 21-9-2010
(3,4 μονάδες).

Λύση

So	310	mg/L
Q	20	m ³ /h
k ₁	0,2	h ⁻¹
V	42	m ³
n	5	
A	1,2	m ²
k ₂	0,3	h ⁻¹
E ₁ =E ₂		
euro/m PFR	450	
euro/m ² CFSTR	150	
t ₁	2,100	h
Se ₁	53,69	mg/L
E ₁	82,68%	
E ₂	82,68%	
Se ₂	53,69	
t ₂	5,844	
u	16,67	
L	97,40	
euro PFR	43.832	
x	3,476	
E CFSTR	72,50	
euro CFSTR	54.372	

$$S_{e1} = S_0 / \left[(1 + k_1 t_1) \right]^n = 310 / \left[(1 + 0,2 \cdot 2,1) \right]^5 = 53,69 \text{ mg/L}$$

$$t_1 = V/Q = 42/20 = 2,1 \text{ h}$$

$$S_{e1}/S_0 = 1 / \left[(1 + k_1 t_1) \right]^n$$

$$E_2 = 1 - S_{e2}/S_0$$

$$E_1 = 1 - S_{e1}/S_0 = 1 - (53,69/310) = 0,8268 = 82,68\%$$

$$\left[S_{e2} = (1 - E_2) S_0 \right]$$

$$S_{e2} = (1 - 0,8268) \cdot 310 = 53,69 \text{ mg/L}$$

$$S_{e2}/S_0 = e^{(-k_2 t_2)}$$

$$t_2 = (\ln S_{e2}/S_0) / (-k_2)$$

$$t_2 = (\ln 53,69/310) / (-0,3) = 5,844 \text{ h}$$

$$u = Q/A = 20/1,2 = 16,67 \text{ m/h}$$

$$u = L/t_2$$

$$L = u \cdot t_2 = 16,67 \cdot 5,844 = 97,40 \text{ m}$$

$$K_2 = 450 \cdot 97,4 = 43832 \text{ euros}$$

$$K_1 = 150 \cdot E_{CFSTR}$$

$$V = x^3$$

$$x = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{42} = 3,476 \text{ m}$$

$$E_{CFSTR} = 6x^2 = 6 \cdot \left[3,476 \right]^2 = 72,50 \text{ m}^2$$

$$K_1 = 150 \cdot 72,50 \cdot 5 = 54372 \text{ euros}$$

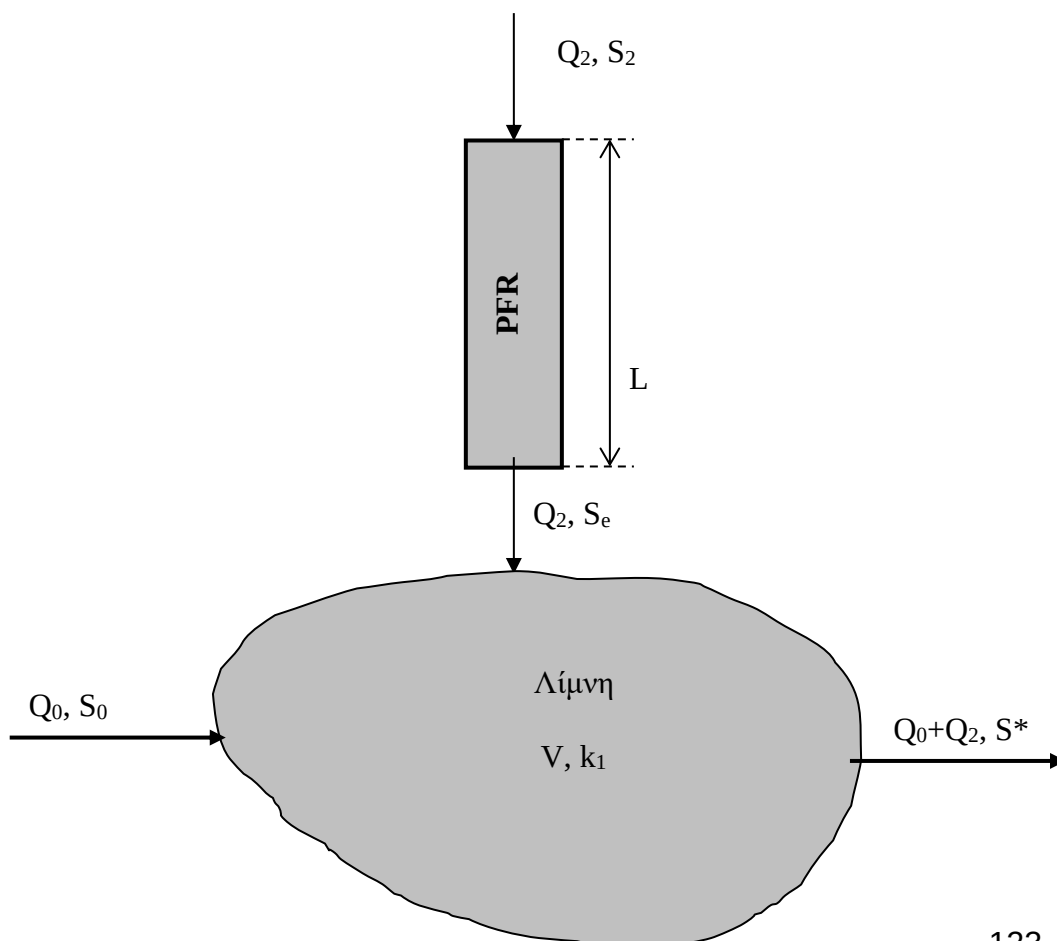
23 - Ελαχιστοποίηση δαπάνης κατασκευής μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ώστε να επιτυγχάνεται ανακύκλωση του νερού και αξιοποίηση φυσικού αποδέκτη

Βιομηχανική επιχείρηση τροφίμων προγραμματίζει την διάθεση των επεξεργασμένων σε σχεδιαζόμενο PFR υγρών αποβλήτων παροχής $Q_2 = 280 \text{ m}^3/\text{h}$ με BOD $S_2=410 \text{ mg/L}$ σε παρακείμενη λίμνη. Να υπολογίσετε την ελάχιστη συνολική δαπάνη κατασκευής του PFR, ώστε να προκύπτει η μέγιστη τιμή BOD εκροής S_e (δηλ. ελάχιστο μήκος L του PFR), προκειμένου το νερό της λίμνης να είναι κατάλληλο για τα ψάρια, τα οποία αναπτύσσονται καλύτερα σε καθαρό νερό, δηλ. να έχει τιμή BOD $S^* \leq 8,5 \text{ mg/L}$.

Δεδομένα: $S_0= 12 \text{ mg/L}$, $Q_0 = 3200 \text{ m}^3/\text{h}$, η λίμνη προσομοιάζεται με έναν CFSTR ο οποίος ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως με $k_1 = 0,2 \text{ h}^{-1}$ σε συνθήκες σταθεροποιημένης κατάστασης (steady state conditions), όγκος λίμνης $V=12530 \text{ m}^3$, για τον PFR $k_2 = 0,5 \text{ h}^{-1}$, διατομή της υγρής φάσης του PFR $A=1,1 \text{ m}^2$. Απαιτούμενη ηλεκτρική ισχύς για την κίνηση των υγρών αποβλήτων κατά μήκος του PFR = 0,5 kW ανά τρέχον μέτρο του PFR. Δαπάνη κατασκευής των τοιχωμάτων του PFR=400 ευρώ ανά τρέχον μέτρο του PFR.

Ηλεκτρική ισχύς για την κίνηση των υγρών αποβλήτων κατά μήκος του PFR (kW)	Δαπάνη αγοράς αντλίας για την κίνηση των υγρών αποβλήτων κατά μήκος του PFR (ευρώ)
100-300	80.000
301-500	100.000
501-800	150.000
801-1000	190.000

Θέμα 2. 21-9-2010 (3,4 μονάδες).



Λύση

S2	410	mg/L	
Q2	280	m3/h	
k2	0,5	h-2	
A	1,1	m^2	
So	12	mg/L	
Qo	3200	m3/h	38400
k1	0,2	h-1	
V	12530	m^3	
S*	8,5	mg/L	
kW/m	0,5		
euro/m	400		
euro αντλία	150.000	501<kW<800	
Qi	3480		
t1	3,601		
Si	14,62		
Se	44,58		
t2	4,438		
u	254,5		
L	1130		
kW	564,8	501<kW<800	
euro 1	451.866		
euro	601.866		

$$S_e/S_2 = \exp(-k_2 \cdot t_2)$$

$$S_e/410 = \exp(-0,5 \cdot t_2)$$

(1)

$$u = Q_2/A = 280/1,1 = 254,5 \text{ m/h}$$

$$t_2 = L/u = L/254,5$$

(2)

$$Q_o S_o + Q_2 S_e = Q_i S_i$$

$$3200 \cdot 12 + 280 \cdot S_e = (3200 + 280) \cdot S_i$$

$$38400 + 280 \cdot S_e = 3480 \cdot S_i$$

(3)

$$S^*/S_i = 1/(1 + k_1 \cdot t_1)$$

$$t_1 = V/Q_i = 12530/3480 = 3,601 \text{ h}$$

$$S_i = (S^*) \cdot (1 + k_1 \cdot t_1) = 8,5 \cdot (1 + 0,2 \cdot 3,601) = 14,62 \text{ mg/L}$$

από την εξίσωση 3

$$38400 + 280 \cdot S_e = 3480 \cdot 14,62$$

$$S_e = (3480 \cdot 14,62 - 38400)/280 = 44,58 \text{ mg/L}$$

από την εξίσωση 1

$$44,58/410 = \exp(-0,5 \cdot t_2)$$

$$t_2 = [\ln(44,58/410)]/(-0,5) = 4,438 \text{ h}$$

από την εξίσωση 2

$$4,438 = L/254,5$$

$$L = 4,438 \cdot 254,5 = 1130 \text{ m}$$

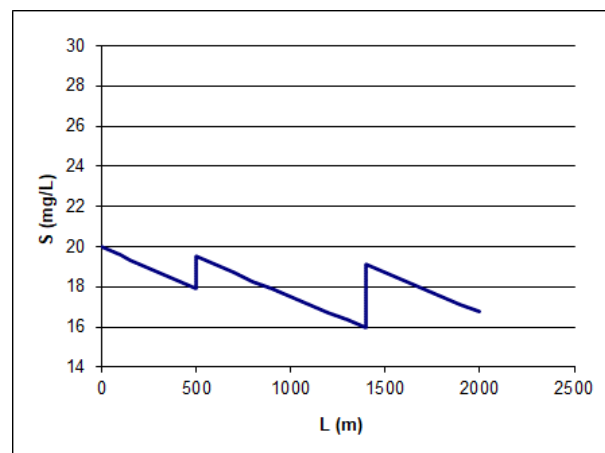
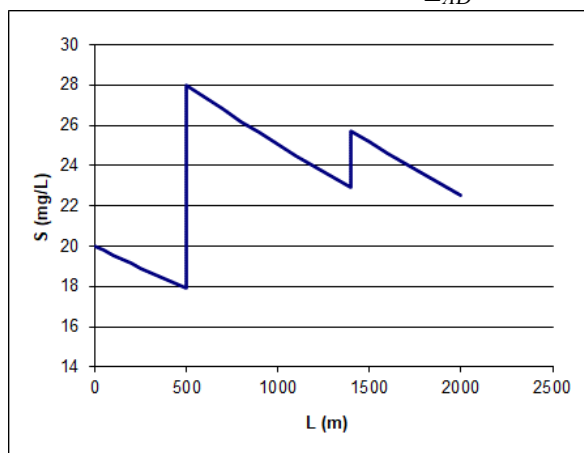
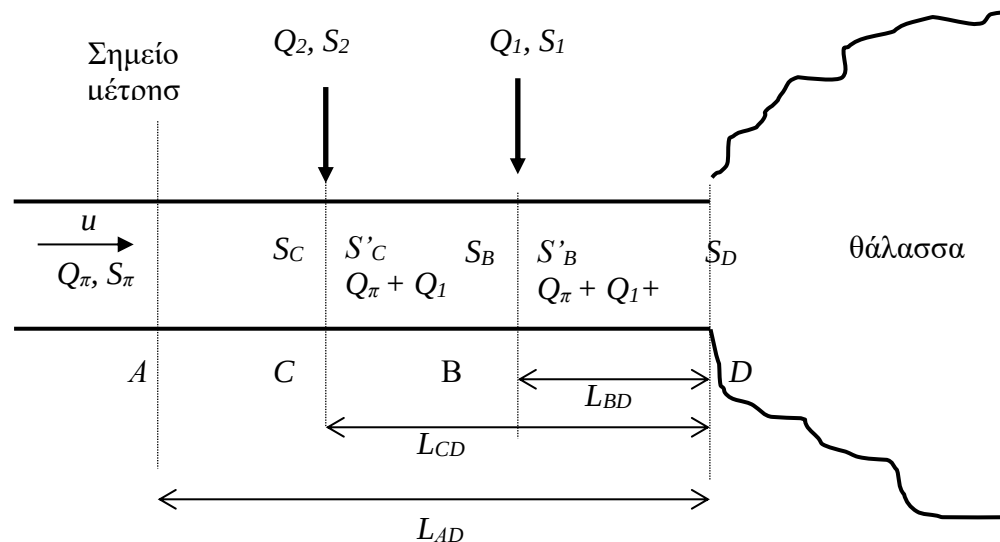
$$0,5 \cdot L = 0,5 \cdot 1130 = 564,8 \text{ kW}$$

$$K = 400 \cdot L + 150000 = 451866 + 150000 = 601866 \text{ euros}$$

24 -Προσδιορισμός ποιότητας νερού φυσικού αποδέκτη επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων

Βιομηχανική επιχείρηση τροφοίων σχεδιάζει την διάθεση των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων παροχής $Q_2 = 280 \text{ m}^3/\text{h}$ της σε σημείο C παρακείμενου ποταμού, το οποίο απέχει απόσταση $CD = 1500 \text{ m}$ από τις εκβολές στην θάλασσα. Να υπολογίσετε την ελάχιστη και τη μέγιστη επιτρεπτή τιμή $BOD S_2$, ώστε το νερό σε όλο το μήκος του ποταμού να είναι κατάλληλο για τα ψάρια, τα οποία αναπτύσσονται καλύτερα σε καθαρό νερό που όμως εμπεριέχει μικρή ποσότητα οργανικού υλικού και (μη παθογόνων) μικροοργανισμών για τη διατήρηση της τροφικής αλυσίδας, δηλ. να έχει τιμή $16 \leq BOD \leq 28 \text{ mg/L}$.

Δεδομένα: για τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα της προϋπάρχουσας βιομηχανικής επιχείρησης στο σημείο B το οποίο απέχει απόσταση $BD = 600 \text{ m}$ από τις εκβολές στην θάλασσα: $Q_1 = 180 \text{ m}^3/\text{h}$, $S_1 = 80 \text{ mg/L}$, για το ποτάμι: $u = 900 \text{ m/h}$ (σταθερή σε όλο το μήκος του ποταμού) $S_\pi = 20 \text{ mg/L}$, $Q_\pi = 3200 \text{ m}^3/\text{h}$, $k = 0,2 \text{ h}^{-1}$. Απόσταση του σημείου μέτρησης A από το σημείο D : $L_{AD} = 2000 \text{ m}$. Ο δείκτης π αναφέρεται στο σημείο μέτρησης A του ποταμού.



Τα διαγράμματα αυτά δίνονται τόσο για την καλύτερη κατανόηση του θέματος όσο και για την επιβεβαίωση μέρους της λύσης. Δεν επιτρέπεται όμως να χρησιμοποιήσετε δεδομένα από διάγραμμα για να λύσετε την άσκηση.

Θέμα 3. 21-9-2010 (3,4 μονάδες)

Λύση

Προσομοιάζουμε το τμήμα AC του ποταμού με PFR1:

$$t_1 = L_{AC}/u = (2000-1500)/900 = 0,5556 \text{ h}$$

$$S_C = S_{\pi} \cdot \exp(-k \cdot t_1) = 20 \cdot \exp(-0,2 \cdot 0,5556) = 17,90 \text{ mg/L}$$

Ισοζύγιο μάζας BOD στον κόμβο C:

$$Q_{\pi} \cdot S_C + Q_2 \cdot S_2 = (Q_{\pi} + Q_2) \cdot S'_C \quad (1)$$

Θέτω $S'_C = 28 \text{ mg/L}$, δηλαδή, το ανώτερο επιτρεπτό όριο, διότι είναι η μέγιστη τιμή BOD στο πρώτο σχήμα της εκφώνησης (αριστερά):

$$(1) \rightarrow 3200 \cdot 17,9 + 280 \cdot S_2 = (3200 + 280) \cdot 28$$

$$\rightarrow S_2 = [(3200 + 280) \cdot 28 - 3200 \cdot 17,9] / 280$$

$$\rightarrow S_2 = 143,5 \text{ mg/L}$$

Προσομοιάζουμε το τμήμα CB του ποταμού με PFR2:

$$t_2 = L_{CB}/u = (1500-600)/900 = 1,000 \text{ h}$$

$$S_B = S'_C \cdot \exp(-k \cdot t_2) = 28 \cdot \exp(-0,2 \cdot 1) = 22,92 \text{ mg/L}$$

Ισχύει ο περιορισμός $16 \text{ mg/L} < S_B < 28 \text{ mg/L}$

Ισοζύγιο μάζας BOD στον κόμβο B:

$$(Q_{\pi} + Q_1) \cdot S_B + Q_2 \cdot S_1 = (Q_{\pi} + Q_1 + Q_2) \cdot S'_B$$

$$\rightarrow (3200 + 280) \cdot 22,92 + 180 \cdot 80 = (3200 + 280 + 180) \cdot S'_B$$

$$\rightarrow S'_B = [(3200 + 280) \cdot 22,92 + 180 \cdot 80] / (3200 + 280 + 180) = 25,73 \text{ mg/L}$$

Ισχύει ο περιορισμός $16 \text{ mg/L} < S'_B < 28 \text{ mg/L}$

Προσομοιάζουμε το τμήμα BD του ποταμού με PFR3:

$$t_3 = L_{BD}/u = 600/900 = 0,6667 \text{ h}$$

$$S_D = S'_B \cdot \exp(-k \cdot t_3) = 25,73 \cdot \exp(-0,2 \cdot 0,6667) = 22,52 \text{ mg/L}$$

Ισχύει ο περιορισμός $16 \text{ mg/L} < S_D < 28 \text{ mg/L}$

άρα $S_2 = 143,5 \text{ mg/L}$ είναι μέγιστη τιμή η οποία ικανοποιεί τον περιορισμό $16 \text{ mg/L} \leq BOD \leq 28 \text{ mg/L}$ για το νερό σε όλο το μήκος του ποταμού.

Δεύτερο σκέλος της άσκησης:

Έστω $S_B=16$ mg/L, δηλαδή, το κατώτερο επιτρεπτό όριο, διότι είναι η ελάχιστη τιμή BOD στο δεύτερο Σχήμα της εκφώνησης (δεξιά):

Ισοζύγιο μάζας BOD στον κόμβο C:

$$\begin{aligned} Q_{\pi} * S_C + Q_2 * S_2 &= (Q_{\pi} + Q_2) * S'_C \\ \rightarrow 3200 * 17,9 + 280 * S_2 &= (3200 + 280) * S'_C \\ \rightarrow S_2 &= [(3200 + 280) * S'_C - 3200 * 17,9] / 280 \end{aligned}$$

(1α)

Προσομοιάζουμε το τμήμα CB του ποταμού με PFR2:

$$t_2 = L_{CB} / u = (1500 - 600) / 900 = 1,000 \text{ h}$$

$$S_B = S'_C * \exp(-k * t_2)$$

Επειδή έχω θέσει $S_B = 16$ mg/L

$$\rightarrow S'_C = S_B * \exp(k * t_2) = 16 * \exp(0,2 * 1) = 19,54 \text{ mg/L}$$

$$(1\alpha) \rightarrow S_2 = [(3200 + 280) * 19,54 - 3200 * 17,9] / 280$$

$$\rightarrow S_2 = 38,35 \text{ mg/L}$$

Ισοζύγιο μάζας BOD στον κόμβο B:

$$\begin{aligned} (Q_{\pi} + Q_1) * S_B + Q_1 * S_1 &= (Q_{\pi} + Q_1 + Q_2) * S'_B \\ \rightarrow (3200 + 280) * 16 + 180 * 80 &= (3200 + 280 + 180) * S'_B \\ \rightarrow S'_B &= [(3200 + 280) * 16 + 180 * 80] / (3200 + 280 + 180) = 19,15 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

για $S_B = 16$ mg/L
Ισχύει ο περιορισμός $16 \text{ mg/L} < S'_B < 28 \text{ mg/L}$

Προσομοιάζουμε το τμήμα BD του ποταμού με PFR3:

$$t_3 = L_{BD} / u = 600 / 900 = 0,6667 \text{ h}$$

$$S_D = S'_B * \exp(-k * t_3) = 19,15 * \exp(-0,2 * 0,6667) = 16,76 \text{ mg/L}$$

Ισχύει ο περιορισμός $16 \text{ mg/L} < S_D < 28 \text{ mg/L}$

άρα $S_2 = 38,35$ mg/L είναι ελάχιστη τιμή η οποία ικανοποιεί τον περιορισμό $16 \text{ mg/L} \leq BOD \leq 28 \text{ mg/L}$ για το νερό σε όλο το μήκος του ποταμού.

Συνοπτική λύση στο Excel:

Δεδομένα:

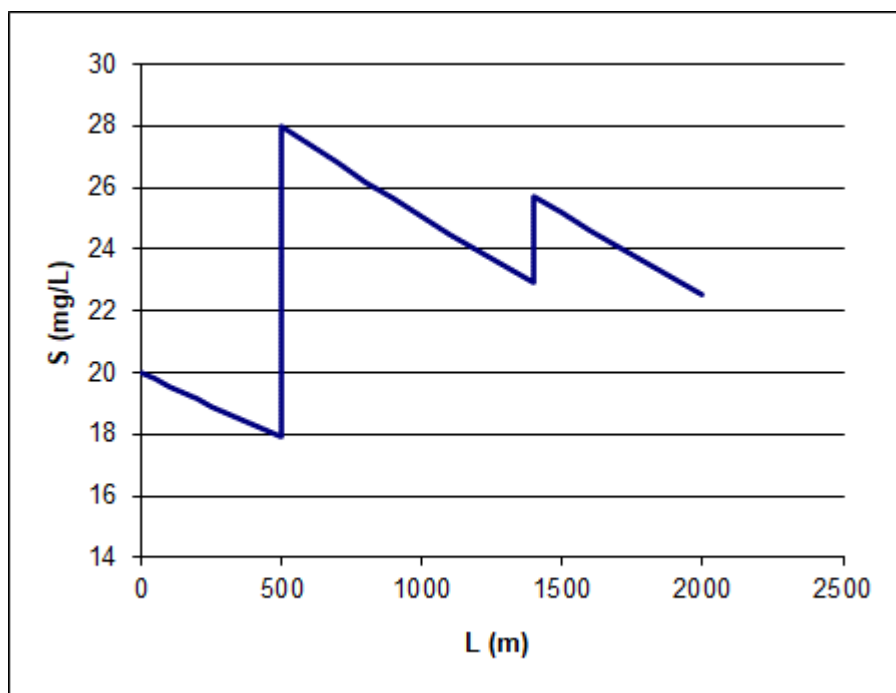
S_1	80	mg/L
Q_1	180	m ³ /h
Q_2	280	m ³ /h
S_{π}	20	mg/L
Q_{π}	3200	m ³ /h
k	0,2	h ⁻¹
u	900	m/h
L_{AD}	2000	m
L_{BD}	600	m
L_{CD}	1500	m

$S'_C=S_{r,max}$	28 mg/L
L_{AC}	500
t_1	0,56
S_C	17,90
$Q_{\pi}+Q_2$	3480
$S_{2,max}$	143,47
L_{BC}	900
t_2	1,00
S_B	22,92
$Q_{\pi}+Q_1+Q_2$	3660
$S_{B'}$	25,7315
t_3	0,67
S_D	22,52 mg/L
$S_{r,min}$	16 mg/L

L_{AC}	500
t_1	0,56
S_C	17,90
$Q_{\pi}+Q_2$	3480
S'_C	19,542
L_{BC}	900
t_2	1,00
S_C	
$Q_{\pi}+Q_1+Q_2$	3660
S_B	16 mg/L
t_3	1,67
S_D	
$S_{2,min}$	38,35

Για την κατασκευή των διαγραμμάτων της εκφώνησης έχουμε:

L (m)	t (h)	S (mg/L)
0	0,00	20,00
50	0,06	19,78
100	0,11	19,56
150	0,17	19,34
200	0,22	19,13
250	0,28	18,92
300	0,33	18,71
350	0,39	18,50
400	0,44	18,30
450	0,50	18,10
500	0,56	17,90
500	0,56	28
600	0,67	27,38
700	0,78	26,78
800	0,89	26,19
900	1,00	25,62
1000	1,11	25,06
1100	1,22	24,50
1200	1,33	23,97
1300	1,44	23,44
1400	1,56	22,92
1400	1,56	25,7315
1500	1,67	25,17
1600	1,78	24,61
1700	1,89	24,07
1800	2,00	23,54
1900	2,11	23,03
2000	2,22	22,52

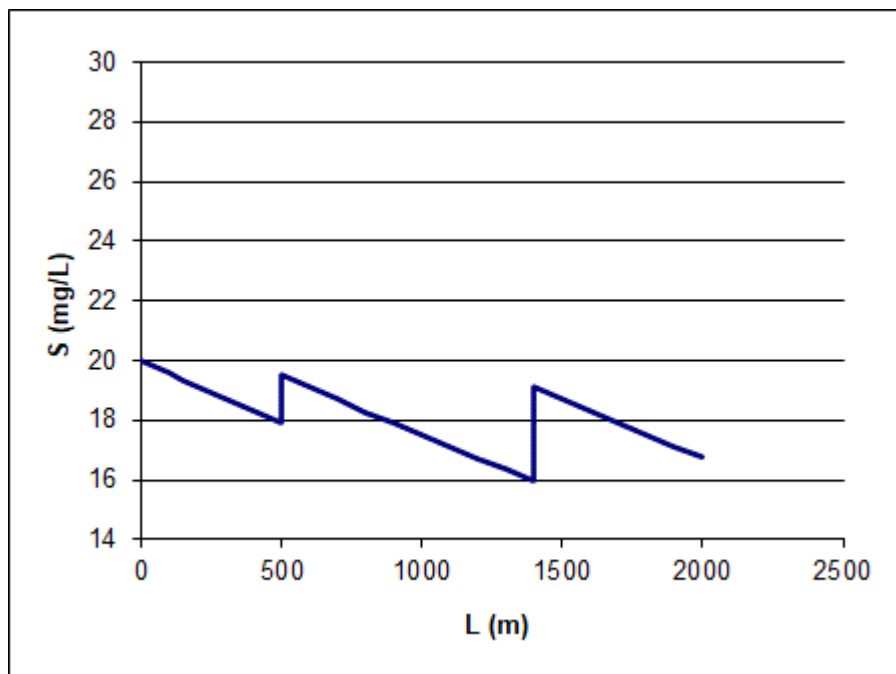


Σχήμα 1α

L (m)	t (h)	S (mg/L)
0	0,00	20,00
50	0,06	19,78
100	0,11	19,56
150	0,17	19,34
200	0,22	19,13
250	0,28	18,92
300	0,33	18,71
350	0,39	18,50
400	0,44	18,30
450	0,50	18,10
500	0,56	17,90
500	0,56	19,5424
600	0,67	19,11
700	0,78	18,69
800	0,89	18,28
900	1,00	17,88
1000	1,11	17,49
1100	1,22	17,10
1200	1,33	16,73
1300	1,44	16,36
1400	1,56	16,00
1400	1,56	19,1475
1500	1,67	18,73
1600	1,78	18,32

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

1700	1,89	17,91
1800	2,00	17,52
1900	2,11	17,13
2000	2,22	16,76



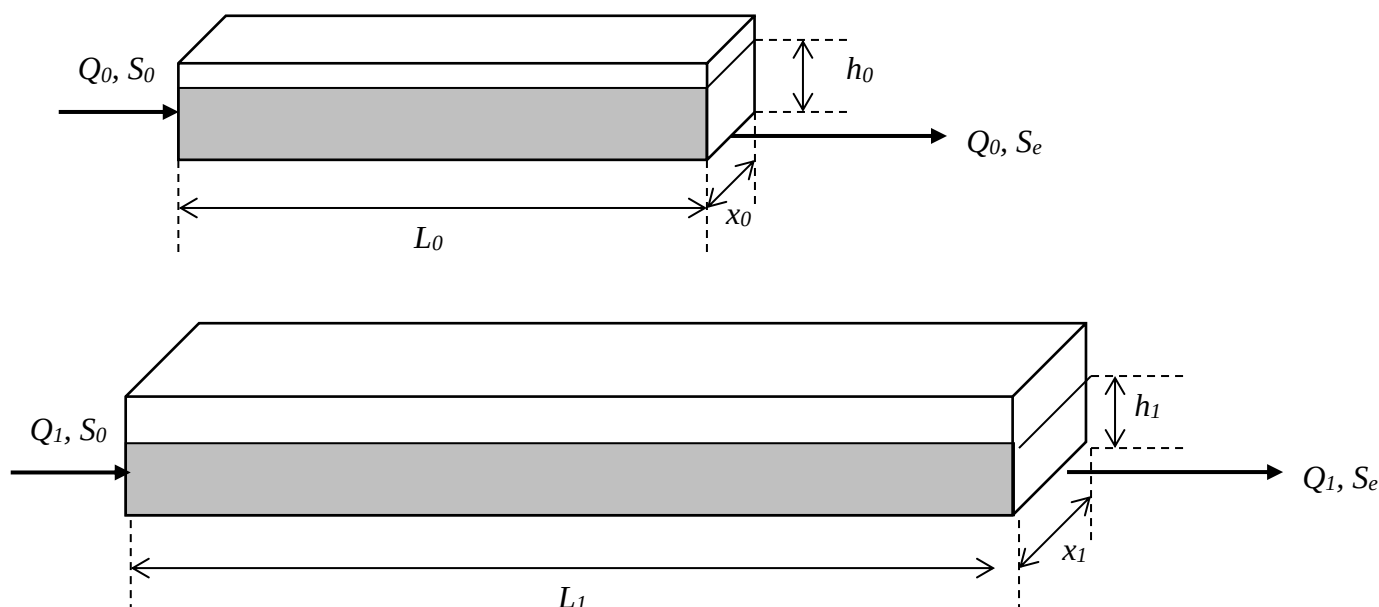
Σχήμα 1β.

25. Κατασκευή και λειτουργία μεγάλης κλίμακας εγκατάστασης βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Σχεδιάζεται η κατασκευή / λειτουργία μεγάλης κλίμακας εγκατάστασης βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αρχικού BOD S_0 και τελικού BOD S_e , βασιζόμενη σε αντιδραστήρα PFR. Για τη σχεδίαση χρησιμοποιείται ως προσομοιωτής αντιδραστήρας μικρής εγκατάστασης ίδιας απόδοσης (δηλ. ίδιου αρχικού BOD S_0 και τελικού BOD S_e), με παροχή $Q_0=0,4 \text{ m}^3/\text{h}$, πλάτος $x_0=0,05 \text{ m}$, ύψος υγρής φάσης $h_0=0,04 \text{ m}$, συντελεστή ασφαλείας $SF_0=1,4$, σταθερά ταχύτητας βιοαποδόμησης των αποβλήτων $k_0 = 0,7 \text{ h}^{-1}$ και κόστος για την κατασκευή του αντιδραστήρα C_0 σε ευρώ/ m^2 . Ο αντιδραστήρας PFR μεγάλης κλίμακας θα έχει παροχή $Q_1=150 \text{ m}^3/\text{h}$, πλάτος $x_1=1 \text{ m}$, ύψος υγρής φάσης $h_1=0,5 \text{ m}$ συντελεστή ασφαλείας $SF_1=1,8$, σταθερά ταχύτητας βιοαποδόμησης των αποβλήτων $k_1 = 0,5 \text{ h}^{-1}$ και κόστος για την κατασκευή του αντιδραστήρα C_1 σε ευρώ/ m^2 . Αναμενόμενο ύψος της επένδυσης για την κατασκευή τους D_0 και D_1 ευρώ, αντίστοιχα. Να προσδιορίσετε τον λόγο C_0/C_1 ούτως ώστε $\alpha=0,7$, δηλ. να ισχύουν ισχυρές

οικονομίες κλίμακας. Δίνεται η σχέση $\frac{D_1}{D_0} = \left(\frac{V_{d,1}}{V_{d,0}} \right)^a$, όπου $V_{d,0}$ και $V_{d,1}$ οι

γεωμετρικοί όγκοι σχεδιασμού (design) στην μικρή και την μεγάλη εγκατάσταση, αντίστοιχα. Υπενθυμίζεται ότι $V_d=(SF) \cdot V$, όπου V ο όγκος της υγρής φάσης των αποβλήτων στον αντιδραστήρα τύπου PFR. Οι αντιδραστήρες είναι ανοικτοί από πάνω.

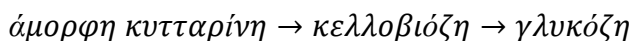


Θέμα 3. 21-9-2010 (3,4 μονάδες).

26. Παραγωγή κελλοβιόζης από άμορφη κυτταρίνη σε Αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου (Batch Reactor)

Τις τελευταίες δεκαετίες εμφανίζεται ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις τεχνολογίες των ανανεώσιμων πηγών υλικών και ενέργειας. Γίνονται σημαντικές προσπάθειες για την έρευνα, ανάπτυξη και βιομηχανική εφαρμογή τεχνολογιών κλασμάτωσης των συστατικών των βιολογικών πόρων, καθώς και προκατεργασίας τους που να αντιμετωπίζει τα προβλήματα χημικής ή/και βιολογικής τους μετατροπής σε χρήσιμα προϊόντα. Έμφαση δίνεται στην επεξεργασία των λιγνοκυτταρινούχων υλικών (άχυρα, ξύλο κλπ.) με στόχο την αξιοποίηση των τριών βασικών συστατικών (κυτταρίνη, ημικυτταρίνες, λιγνίνη). Βιομηχανικές διεργασίες επεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών, που αποτελούν αντικείμενο έντονων ερευνητικών προσπαθειών και εκτεταμένων βιομηχανικών εφαρμογών σε διεθνές επίπεδο είναι η αυτοϋδρόλυση, η όξινη υδρόλυση, η αλκαλική κατεργασία, η επεξεργασία με οργανικούς διαλύτες κτλ.

Κατά την όξινη υδρόλυση άχυρου σιταριού στον αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου (Batch Reactor) του Εργαστηρίου μας, λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις:



Η περιεκτικότητα της άμορφης κυτταρίνης στο στερεό υπόλειμμα δίνεται από την σχέση:

$$C_1 = C_{10} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (1)$$

Η συγκέντρωση της κελλοβιόζης δίνεται από την σχέση:

$$C_2 = C_{10} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2)$$

Να υπολογίσετε την μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης της κελλοβιόζης C_2 , (ως % w/w), τον χρόνο αντίδρασης t (σε min) για τον οποίο εμφανίζεται αυτή η μέγιστη τιμή και την τιμή της άμορφης κυτταρίνης στο στερεό υπόλειμμα C_1 (ως % w/w) για αυτόν τον χρόνο αντίδρασης.

Δίνονται: $C_{10}=100\%$ w/w, $k_1=0,035 \text{ min}^{-1}$, $k_2=0,489 \text{ min}^{-1}$.

Λύση

$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,035
$k_2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,489
$C_{10} \text{ \% w/w}$	100%=1

$$k_2 - k_1 = 0,489 - 0,035 = 0,454$$

$$k_1 / (k_2 - k_1) = 0,035 / 0,454 = 0,07709$$

$$C_2 = C_{10} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2)$$

$$a = C_{10} \frac{k_1}{k_2 - k_1}$$

$$a = 1 * 0,07709 = 0,07709$$

$$C_2 = a(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2')$$

$$\frac{dC_2}{dt} = a[(-k_1)e^{-k_1 t} - (-k_2)e^{-k_2 t}] \quad (3)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = 0$$

$$a[(-k_1)e^{-k_1 t} - (-k_2)e^{-k_2 t}] = 0 \quad (4)$$

$$(-k_1)e^{-k_1 t} - (-k_2)e^{-k_2 t} = 0$$

$$(-k_1)e^{-k_1 t} = (-k_2)e^{-k_2 t}$$

$$\frac{(-k_1)e^{-k_1 t}}{(-k_2)e^{-k_2 t}} = 1$$

$$\frac{k_1 e^{-k_1 t - (-k_2 t)}}{k_2} = 1$$

$$e^{(-k_1 + k_2)t} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$(-k_1 + k_2)t = \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$t = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{(k_2 - k_1)} \quad (5)$$

$$t = \frac{\ln \frac{0,489}{0,035}}{(0,489 - 0,035)} = \frac{\ln 13,97}{0,454} = \frac{2,637}{0,454} = 5,808 \text{ min}$$

$$\frac{d^2C_2}{dt^2} = a[(-k_1)^2 e^{-k_1 t} - (-k_2)^2 e^{-k_2 t}] \quad (6)$$

$$\frac{d^2C_2}{dt^2} = a[(k_1)^2 e^{-k_1 t} - (k_2)^2 e^{-k_2 t}] \quad (6')$$

$$\frac{d^2C_2}{dt^2} = 0,07709[(0,035)^2 e^{-0,035t} - (0,489)^2 e^{-0,489t}]$$

$$\frac{d^2C_2}{dt^2} = 0,07709[(0,035)^2 e^{-0,035 \cdot 5,808} - (0,489)^2 e^{-0,489 \cdot 5,808}] = -0,001000 < 0$$

$$C_1 = C_{10} \cdot e^{-k_1 t} \quad (1)$$

$$C_1 = 1 * e^{-0,035 \cdot t}$$

$$C_1 = 1 * e^{-0,035 \cdot 5,808} = 0,8160 = 81,60\% \text{ w/w άμορφη κυτταρίνη}$$

$$C_2 = a(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2')$$

$$C_2 = 0,07709 * (e^{-0,035t} - e^{-0,489t})$$

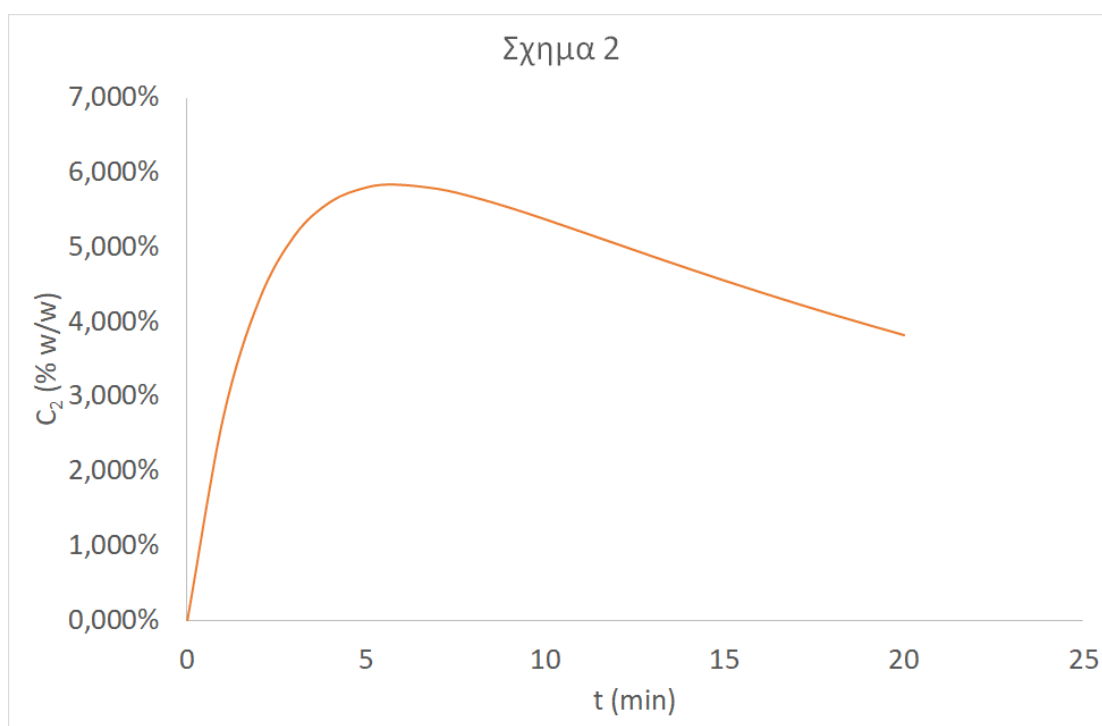
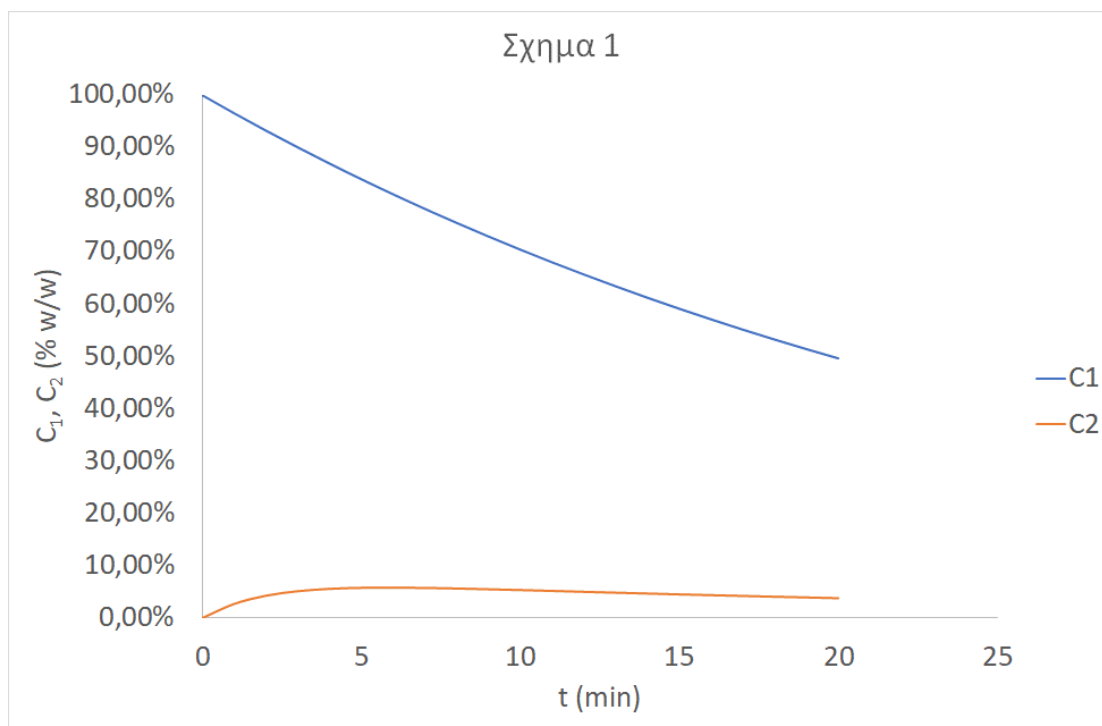
$$C_2 = 0,07709 * (e^{-0,035 \cdot 5,808} - e^{-0,489 \cdot 5,808}) = 0,05841 = 5,841\% \frac{w}{w} \text{ κελλοβιόζη}$$

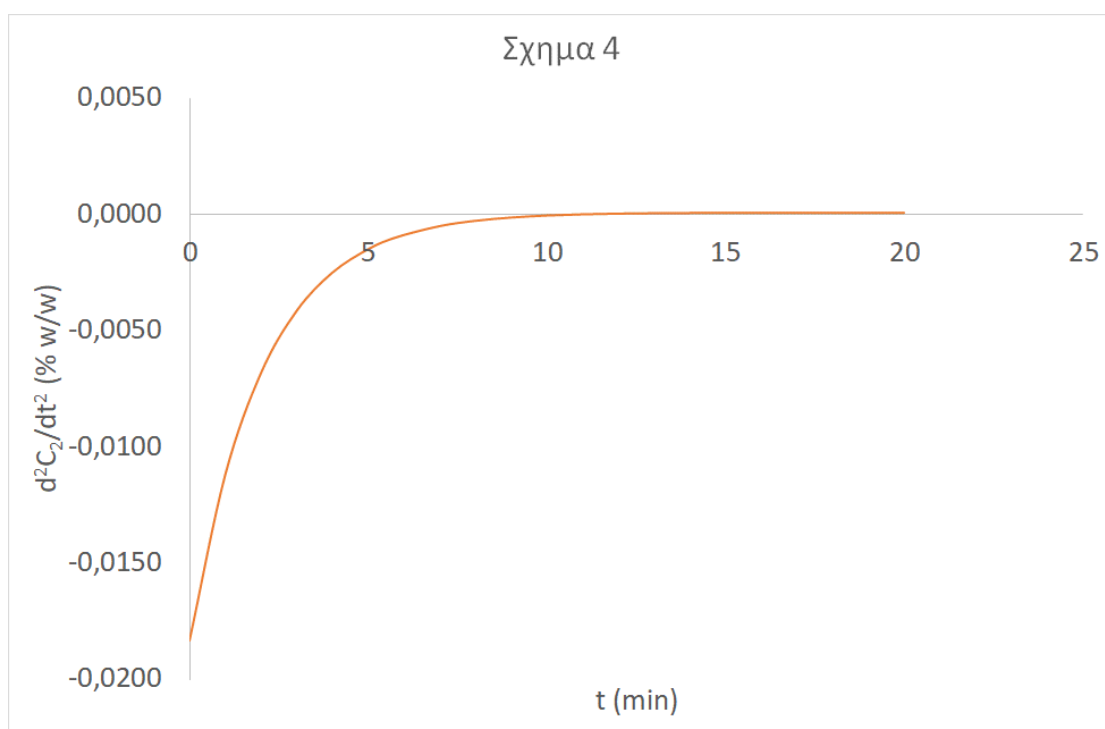
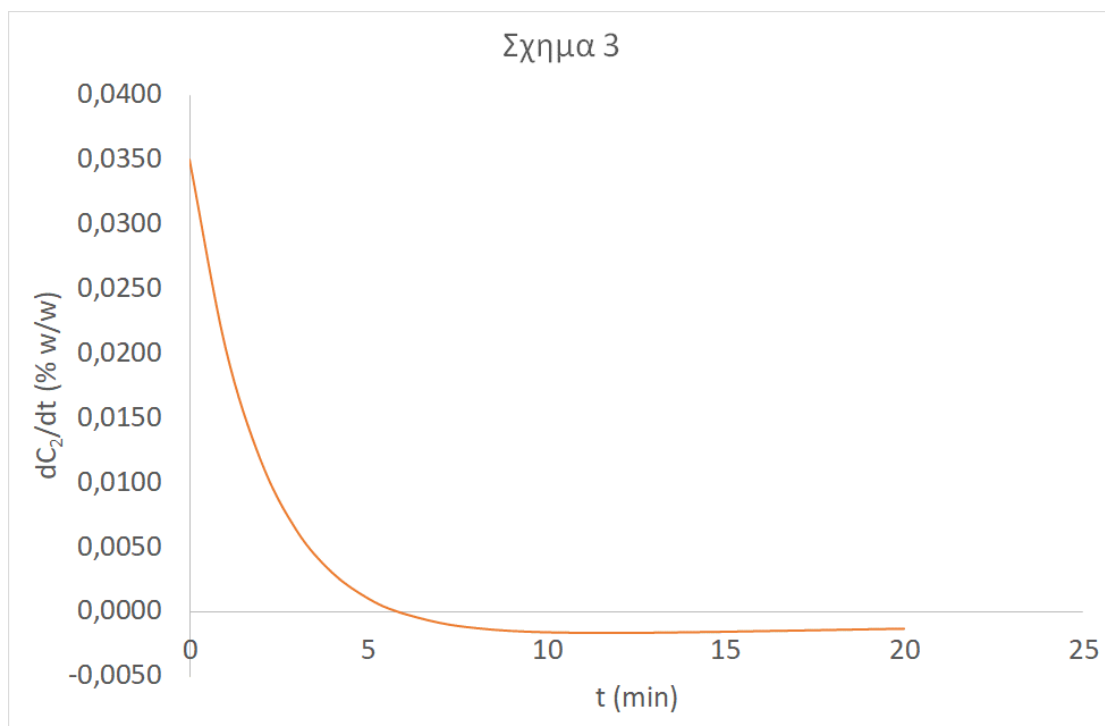
Επίλυση με τη βοήθεια του Excel

k₁ (min⁻¹)	0,035	
k₂ (min⁻¹)	0,489	
C₁₀ (% w/w)	1	100%
(k ₂ -k ₁)	0,454	
k ₁ /(k ₂ -k ₁)	0,07709	
a=C ₁₀ *k ₁ /(k ₂ -k ₁)	0,07709	
k ₂ /k ₁	13,97	
ln(k ₂ /k ₁)	2,637	
t (min)	5,808	

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

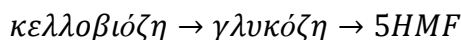
t (min)	C ₁ (% w/w)	C ₂ (% w/w)	dC ₂ /dt	d ² C ₂ /dt ²
0	100,00%	0,000%	0,0350	-0,0183
1	96,56%	2,716%	0,0205	-0,0112
2	93,24%	4,289%	0,0117	-0,0068
3	90,03%	5,163%	0,0063	-0,0042
4	86,94%	5,612%	0,0030	-0,0025
5	83,95%	5,803%	0,0010	-0,0015
5,808	81,60%	5,841%	0,0000	-0,001000
7	78,27%	5,783%	-0,0009	-0,000527
8	75,58%	5,672%	-0,0013	-0,000297
9	72,98%	5,532%	-0,0015	-0,000157
10	70,47%	5,375%	-0,0016	-0,000072
11	68,05%	5,210%	-0,0017	-2,077E-05
12	65,70%	5,044%	-0,0017	9,908E-06
13	63,44%	4,878%	-0,0016	2,794E-05
14	61,26%	4,715%	-0,0016	3,825E-05
15	59,16%	4,555%	-0,0016	4,384E-05
16	57,12%	4,401%	-0,0015	4,657E-05
17	55,16%	4,250%	-0,0015	4,757E-05
18	53,26%	4,105%	-0,0014	4,752E-05
19	51,43%	3,964%	-0,0014	4,687E-05
20	49,66%	3,828%	-0,0013	4,585E-05





27. Παραγωγή γλυκόζης από κελλοβιόζη σε Αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου (Batch Reactor)

Κατά την όξινη υδρόλυση κελλοβιόζης στον αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου (Batch Reactor) του Εργαστηρίου μας, λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις:



Η περιεκτικότητα της κελλοβιόζης στο στερεό υπόλειμμα δίνεται από την σχέση:

$$C_1 = C_{10} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (1)$$

Η συγκέντρωση της γλυκόζης δίνεται από την σχέση:

$$C_2 = C_{10} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2)$$

Να υπολογίσετε την μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης της γλυκόζης C_2 , (ως % w/w), τον χρόνο αντίδρασης t (σε min) για τον οποίο εμφανίζεται αυτή η μέγιστη τιμή και την τιμή της κελλοβιόζης στο στερεό υπόλειμμα C_1 (ως % w/w) για αυτόν τον χρόνο αντίδρασης.

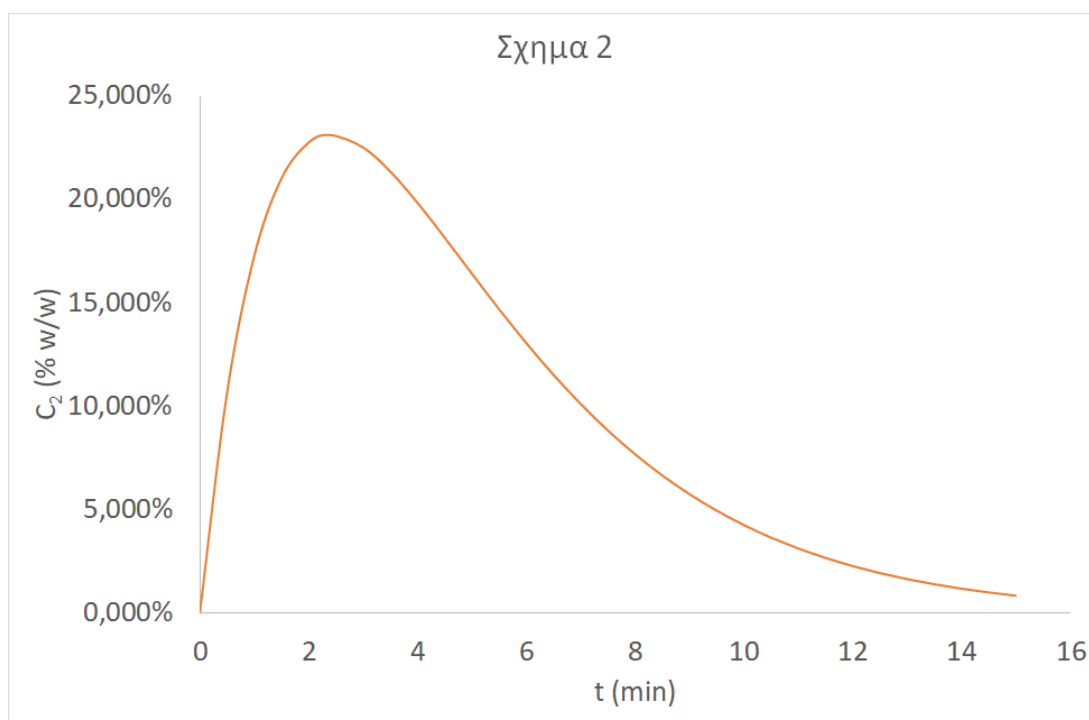
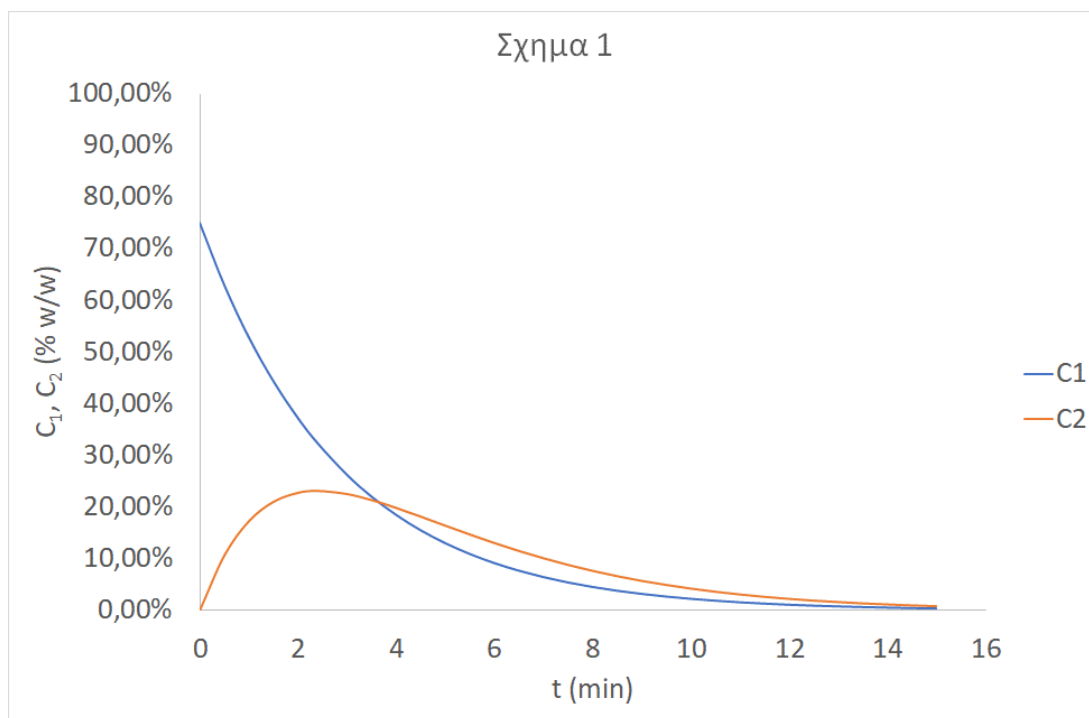
Δίνονται: $C_{10}=75\%$ w/w, $k_1=0,35 \text{ min}^{-1}$, $k_2=0,489 \text{ min}^{-1}$.

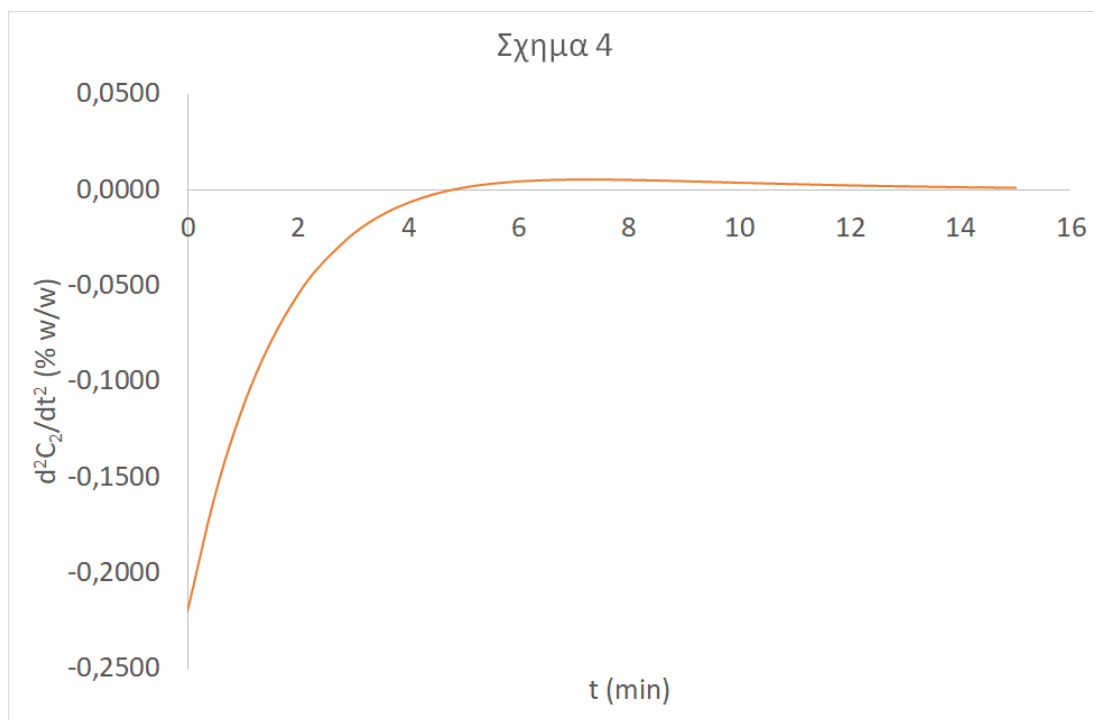
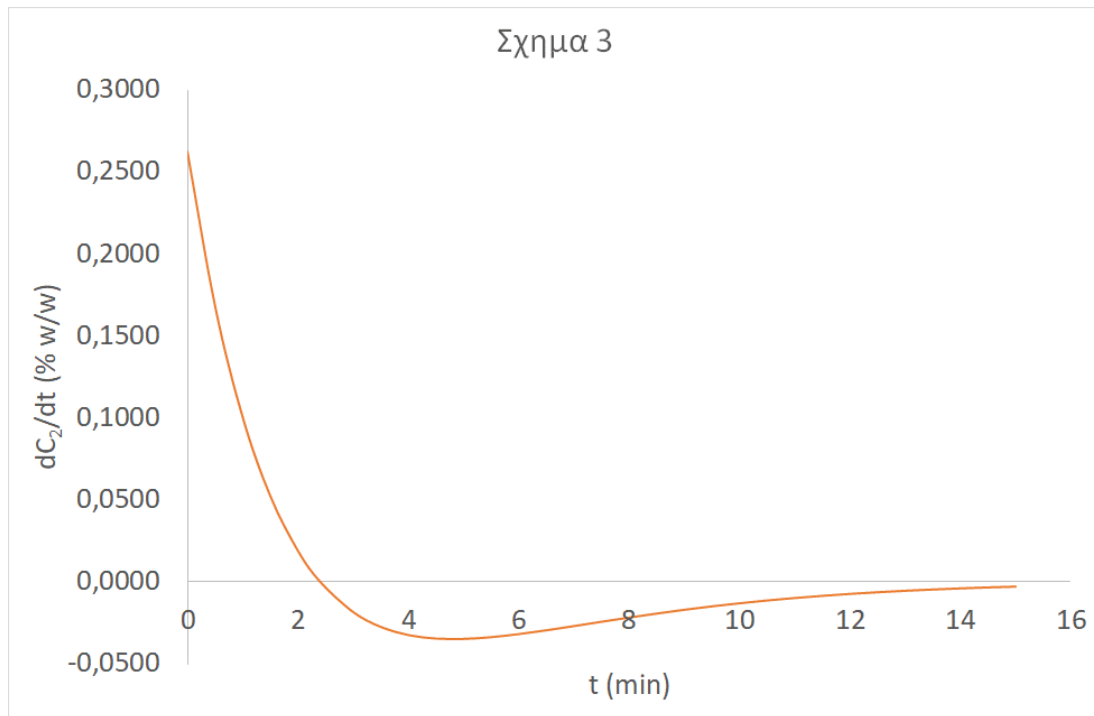
Επίλυση με τη βοήθεια του Excel

k₁ (min⁻¹)	0,35	
k₂ (min⁻¹)	0,489	
C₁₀ (% w/w)	0,75	75%
(k ₂ -k ₁)	0,139	
k ₁ /(k ₂ -k ₁)	2,51799	
a=C ₁₀ *k ₁ /(k ₂ -k ₁)	1,8884892	
k ₂ /k ₁	1,40	
ln(k ₂ /k ₁)	0,334	
t (min)	2,406	

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

t	C ₁	C ₂	dC ₂ /dt	d ² C ₂ /dt ²
0	75,00%	0,000%	0,2625	-0,2202
0,5	62,96%	10,644%	0,1683	-0,1594
1	52,85%	17,270%	0,1005	-0,1139
1,5	44,37%	21,025%	0,0525	-0,0800
2	37,24%	22,761%	0,0191	-0,0549
2,406	32,31%	23,126%	0,0000	-0,0396
3	26,25%	22,534%	-0,0183	-0,0232
3,5	22,03%	21,371%	-0,0274	-0,0136
4	18,49%	19,862%	-0,0324	-0,0068
4,5	15,53%	18,179%	-0,0346	-0,0021
5	13,03%	16,439%	-0,0348	0,0010
5,5	10,94%	14,723%	-0,0337	0,0031
6	9,18%	13,082%	-0,0318	0,0043
6,5	7,71%	11,548%	-0,0295	0,0050
7	6,47%	10,137%	-0,0269	0,0052
7,5	5,43%	8,857%	-0,0243	0,0052
8	4,56%	7,707%	-0,0217	0,0050
8,5	3,83%	6,682%	-0,0193	0,0047
9	3,21%	5,776%	-0,0170	0,0044
9,5	2,70%	4,980%	-0,0149	0,0040
10	2,26%	4,282%	-0,0130	0,0036
10,5	1,90%	3,675%	-0,0113	0,0032
11	1,60%	3,148%	-0,0098	0,0028
11,5	1,34%	2,691%	-0,0085	0,0025
12	1,12%	2,298%	-0,0073	0,0022
12,5	0,94%	1,959%	-0,0063	0,0019
13	0,79%	1,668%	-0,0054	0,0017
13,5	0,67%	1,419%	-0,0046	0,0014
14	0,56%	1,205%	-0,0039	0,0012
14,5	0,47%	1,023%	-0,0034	0,0011
15	0,39%	0,868%	-0,0029	0,0009





28. Προσδιορισμός ελάχιστης παροχής ποταμού.

Τα επεξεργασμένα απόβλητα δυο βιομηχανιών θα ρίχνονται σε ένα ποτάμι, στα σημεία Β και Γ. Ζητείται να προσδιοριστεί η ελάχιστη παροχή του ποταμού Q_π (με ακρίβεια ενός δεκαδικού ψηφίου σε m^3/h) στο σημείο Α, ώστε η τιμή του BOD του ποταμού στο σημείο Δ (όπου γίνεται έλεγχος με σταθμό μέτρησης της αρμόδιας υπηρεσίας του Υπουργείου Περιβάλλοντος) να είναι $\leq 5 \text{ mg/L}$.

Δίνονται:

Έστω λ τα τελευταία δυο ψηφία του αριθμού μητρώου φοιτητή.

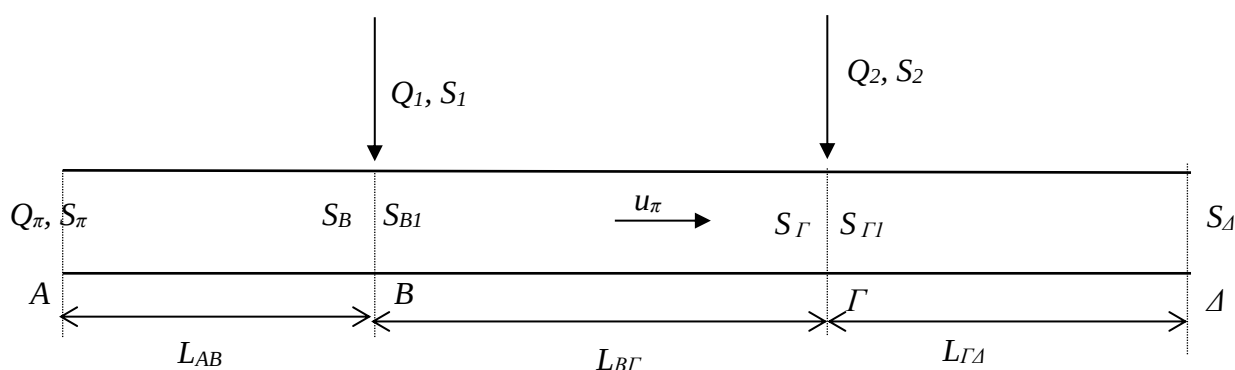
Για το ποτάμι:

Η τιμή του BOD του ποταμού στο σημείο Α είναι $S_\pi = 5 \text{ mg/L}$, $k_\pi = 0,005 \text{ h}^{-1}$, $L_{AB} = 19500 \text{ m}$, $L_{BG} = 28000 \text{ m}$, $L_{GD} = 26000 \text{ m}$. Η ταχύτητα u_π των νερών του ποταμού (ο οποίος προσομοιάζεται με PFR) είναι 300 m/h σταθερή σε όλο το μήκος του.

Για τα επεξεργασμένα απόβλητα των δυο βιομηχανιών:

$S_1 = 70 \text{ mg/L}$, $Q_1 = 10 + \lambda \text{ m}^3/\text{h}$, $S_2 = 65 \text{ mg/L}$, $Q_2 = 25 \text{ m}^3/\text{h}$.

Π.χ. για αριθμό μητρώου φοιτητή T18037 έχουμε $\lambda = 37$ και $Q_1 = 10 + \lambda = 10 + 37 = 47 \text{ m}^3/\text{h}$.



Υπενθυμίζεται ότι για ένα αντιδραστήρα PFR με μήκος L , ταχύτητα ροής υγρών αποβλήτων u , BOD εισροής S_0 , BOD εκροής S και παροχή Q , ισχύει ότι

$$S = S_0 e^{-kt}, \text{ όπου } t = \frac{L}{u}.$$

(εξατομικευμένα θέματα 13-9-2018)

(6 μονάδες)

(βλέπε Σημειώσεις άσκηση 20).

Λύση

Έστω λ τα τελευταία δυο ψηφιά του αριθμού μητρώου φοιτητή.

λ	37
---	----

θέμα 1			
Sr	5	mg/L	

kr	0,005	h ⁻¹
ur	300	m/h
S1	70	mg/L
Q1=10+λ	47	m ³ /h
S2	65	mg/L
Q2	25	m ³ /h
LAB	19500	m
LBF	28000	m
LΓΔ	26000	m
SΔ	5	mg/L

Qr	575,2	Qr	575,2	m ³ /h
arithmitis	4995,88			
Q1+Q2	72			
paronomastis	8,68538			
exp(kr*tBC)	1,5947			
SΓ1	7,71			
t AB	65,00			
SB	3,61	0,00	solver	
Qr+Q1	622,21			
SB1	8,63			
t BΓ	93,33			
Qr+Q1+Q2	647,21			
SΓ	5,41			
SΓ1	7,71			
t ΓΔ	86,67			
SΔ	5,00			

29. Σύγκριση εγκατάστασης δυο CFSTR συνδεδεμένων στη σειρά με εγκατάσταση δυο CFSTR συνδεδεμένων παράλληλα.

Τα υγρά απόβλητα βιομηχανίας, με BOD $S_0=321 \text{ mg/L}$ και παροχή $Q=11 \text{ m}^3/\text{h}$ μπορούν να επεξεργαστούν είτε σε δυο συνδεδεμένες στη σειρά δεξαμενές CFSTR του ιδίου τύπου και όγκου υγρής φάσης $V=500+\lambda \text{ m}^3$ η κάθε μια, με απόδοση συστήματος E_1 , είτε σε δυο συνδεδεμένες παράλληλα δεξαμενές CFSTR του ιδίου τύπου και όγκου υγρής φάσης V σε m^3 η κάθε μια, με απόδοση συστήματος E_2 . Να προσδιορίσετε το BOD εξόδου και τις αποδόσεις % των δυο συστημάτων (με ακρίβεια δυο δεκαδικών ψηφίων). Τι παρατηρείτε;

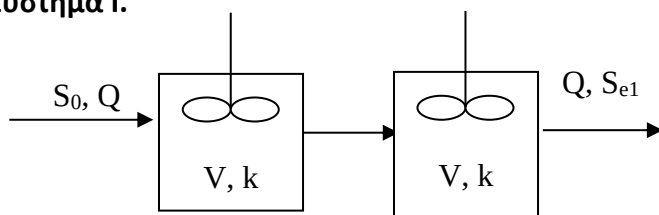
Έστω λ τα τελευταία δυο ψηφιά του αριθμού μητρώου φοιτητή.

Π.χ. για αριθμό μητρώου φοιτητή T18037 έχουμε $\lambda=37$ και $V=500+\lambda=500+37=537 \text{ m}^3$.

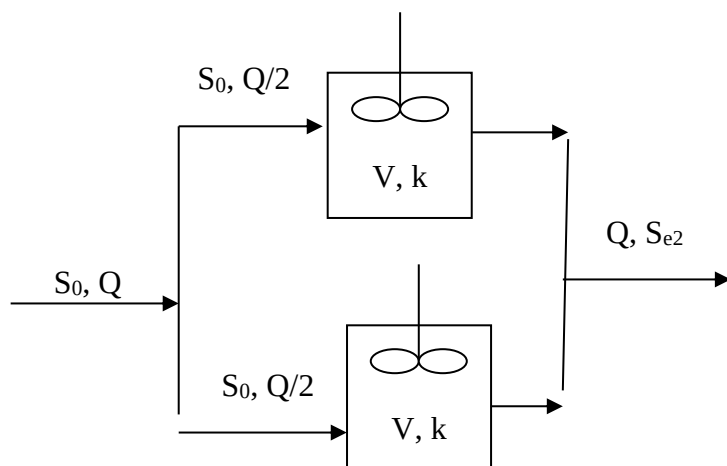
Δίνεται ότι ακολουθείται κινητική πρώτης τάξεως, με $k=0,03 \text{ h}^{-1}$ για κάθε CFSTR, σε συνθήκες σταθεροποιημένης κατάστασης (steady state conditions).

Υπενθυμίζεται ότι για ένα αντιδραστήρα CFSTR με όγκο υγρών αποβλήτων V , BOD εισροής S_0 , BOD εκροής S και παροχή Q , ισχύει ότι $S = \frac{S_0}{1+kt}$, όπου $t = \frac{V}{Q}$.

Σύστημα Ι.



Σύστημα II.



(εξατομικευμένα θέματα 13-9-2018)

(4 μονάδες)

(βλέπε Σημειώσεις άσκηση 21).

Λύση

Έστω λ τα τελευταία δυο ψηφιά του αριθμού μητρώου φοιτητή.

λ	37
Θέμα 2	
So	321
Q	11
k	0,03
$V=500+\lambda$	537
t1	48,82
Se1	52,85
E1	83,54%
Q/2	5,5
t2	97,64
Se2	81,70
E2	74,55%

Παράρτημα

- 1) Εκτίμηση της τιμής της παραμέτρου b του γραμμικού υποδείγματος χωρίς σταθερό όρο $y = bx$, με γραμμική παλινδρόμηση, σύμφωνα με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων:

$$\sum \left(y_i - \hat{y}_i \right)^2 = \min,$$

$$\hat{y}_i = bx_i$$

Θέτουμε

$$z = \sum \left(y_i - \hat{y}_i \right)^2$$

ή

$$z = \sum (y_i - bx_i)^2$$

οπότε για να υπάρξει εσωτερικό ακρότατο πρέπει

$$\frac{dz}{db} = 0$$

ή

$$2 \sum (y_i - bx_i)(-x_i) = 0$$

ή

$$\sum x_i y_i - b \sum x_i^2 = 0$$

ή

$$b = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}$$

- 2) Εκτίμηση των τιμών των παραμέτρων a , b του γραμμικού υποδείγματος με σταθερό όρο $y = a + bx$, με γραμμική παλινδρόμηση, σύμφωνα με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων:

$$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2 = \min, \quad \hat{y}_i = a + bx_i$$

Θέτουμε $z = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2$ ή $z = \sum (y_i - a - bx_i)^2$ οπότε για να υπάρχει εσωτερικό ακρότατο πρέπει

$$\frac{\partial z}{\partial a} = 0 \quad \text{ή} \quad 2 \sum (y_i - a - bx_i)(-1) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial z}{\partial b} = 0 \quad \text{ή} \quad 2 \sum (y_i - a - bx_i)(-x_i) = 0 \quad (2)$$

$$(1) \rightarrow \sum y_i - \sum a - b \sum x_i = 0 \quad (1a)$$

$$\sum x_i y_i - a \sum x_i - b \sum x_i^2 = 0 \quad (2a)$$

$$(1a) \rightarrow na + \left(\sum x_i\right)b = \sum y_i \quad (1b)$$

$$(2a) \rightarrow \left(\sum x_i\right)a + \left(\sum x_i^2\right)b = \sum x_i y_i \quad (2b)$$

Στη συνέχεια, λύνουμε το σύστημα των εξισώσεων (1b) και (2b) με τη μέθοδο των οριζουσών:

$$a = \frac{\begin{vmatrix} \sum y_i & \sum x_i \\ \sum x_i y_i & \sum x_i^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n & \sum x_i \\ \sum x_i & \sum x_i^2 \end{vmatrix}} = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2}$$

$$b = \frac{\begin{vmatrix} n & \sum y_i \\ \sum x_i & \sum x_i y_i \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n & \sum x_i \\ \sum x_i & \sum x_i^2 \end{vmatrix}} = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2}$$

ΜΕΡΟΣ ΤΡΙΤΟ: ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Εργαστηριακή Άσκηση 1^η. Βελτιστοποίηση Αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου (Batch Reactor) για την Αξιοποίηση Βιομάζας

Εξοπλισμός και υλικά



Εργαστηριακός αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (ασυνεχής - batch) όγκου 3,75 L, με θερμαινόμενο ηλεκτρικό μανδύα και ψυχόμενη με νερό σπείρα, ελεγχόμενος από Η/Υ.



Εργαστηριακός αντιδραστήρας διαλείποντος έργου 2 L, με θερμαινόμενο ηλεκτρικό μανδύα και ψυχόμενη με νερό σπείρα, ελεγχόμενος από Η/Υ.

Ο εξοπλισμός, τα υλικά και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

- Άχυρο ή πριονίδι
- Διάλυμα H_2SO_4
- Νερό
- Μεταλλικός αντιδραστήρας PARR 4553 χωρητικότητας 3,75 λίτρων με κάθετο αναδευτήρα και σπирάλ ψυκτήρα
- 2 θερμοζεύγη, ηλεκτρικός θερμαντικός μανδύας και μανόμετρο
- Πίνακας ελέγχου οργάνων (controller) με δυνατότητα μεταφοράς δεδομένων στον Η/Υ με κατάλληλο λογισμικό.
- Κωνική φιάλη κενού
- Ηθμός Buchner
- Όργανο μέτρησης pH



Εργαστηριακός αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (ασυνεχής - batch) όγκου 20 L, με θερμαινόμενο ηλεκτρικό μανδύα και ψυχόμενη με νερό σπείρα.



Διήθηση με ηθμό Gooch και μηχανική αντλία κενού.

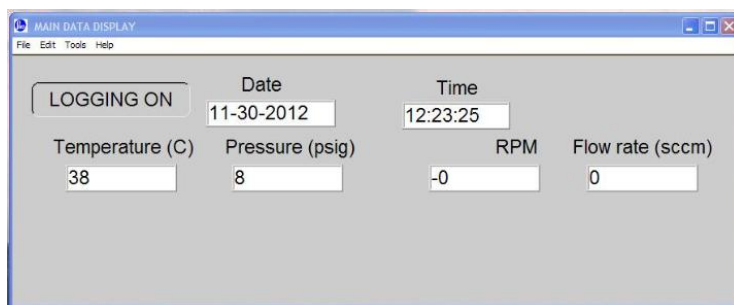


Ηθμός Buchner όπου γίνεται η διήθηση υπό κενό, αριστερά το δοχείο του αντιδραστήρα και στη μέση το pH-μετρο.

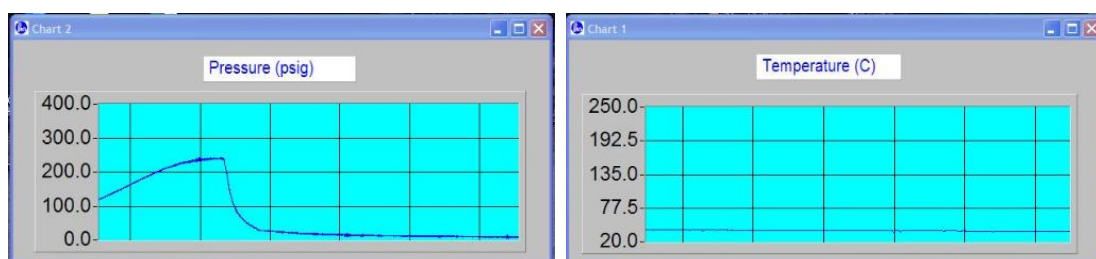
Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Η όξινη υδρόλυση πραγματοποιείται με χρήση αραιού θειικού οξέος H_2SO_4 σε συγκεντρώσεις 0,005N - 0,090N, σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου πλήρους ανάδευσης. Ο λόγος στερεού : υγρού είναι 1:20. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε για θερμοκρασίες 120 - 220 °C και χρόνους παραμονής 0 - 60 min.

Τα αριθμητικά δεδομένα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της όξινης υδρόλυσης αποθηκεύονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού μέσω H/Y.



(a)



(b)

(c)

Πρόγραμμα DataPart. (a)Πίνακας ενδείξεων αυτόκλειστου, (b)διάγραμμα πίεσης – χρόνου, (c)διάγραμμα θερμοκρασίας - χρόνου

Μετά το πέρας της αντίδρασης και αφού ο αντιδραστήρας έχει ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό του παραγόμενου προϊόντος ώστε να χωρίσουμε τις 2 φάσεις, υγρή φάση και στερεή (διήθηση). Η στερεή φάση περιέχει την αδιάλυτη λιγνίνη, την κρυσταλλική κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες που δεν έχουν μετατραπεί. Η υγρή φάση περιέχει τα μονομερή σάκχαρα, ολιγομερή γλυκάνης και ξυλάνης και προϊόντα καταστροφής.



Διήθηση υπό κενό με ηθμό Buchner

Οδηγίες χρήσης αυτοκλείστου PARR 4553

1. Για να ανοίξουμε την ηλεκτρική παροχή πατάμε το κουμπί **MAIN POWER** πίσω αριστερά στον *CONTROLLER PARR 4843* ώστε από την θέση '0' να πάει στην θέση 'I'.
2. Για να ανάψουν οι φωτεινές ενδείξεις στον *CONTROLLER PARR 4843* πατάμε το κουμπί **DISPLAY** ώστε από την θέση '0' να πάει στην θέση 'I'.
3. Πατάμε το κουμπί **HIGH LIMIT RESET** πίσω στη μέση στον *CONTROLLER*, για να σβήσει το λαμπάκι **HIGH LIMIT** που έχει ανάψει και να εμφανιστούν οι σωστές ενδείξεις στις οθόνες στην πρόσοψη του *CONTROLLER*.
4. Ανοίγουμε αρκετά την παροχή του νερού ψύξης (βρύση στην μέση του πάγκου αριστερά) και ελέγχουμε οπτικά την ροή στον πλαστικό σωλήνα στον νεροχύτη αριστερά.
5. Ανοίγουμε το κομπρεσέρ στο υπόγειο: (i) πατάμε το πράσινο επίπεδο κουμπί ώστε η ένδειξη στην ψηφιακή οθόνη να γίνει 'ON', και (ii) πατάμε το φωτεινό κουμπί ώστε να ανάψει. Η πίεση του αέρα πρέπει να ανέβει από το 0 στις 8,8 atm (βλέπε ψηφιακή ένδειξη πάνω δεξιά στο κομπρεσέρ, αναλογική ένδειξη στο μανόμετρο μπροστά χαμηλά στο κομπρεσέρ, αναλογική ένδειξη στο μανόμετρο μπροστά χαμηλά στον κίτρινο σωλήνα στον τοίχο αριστερά της πόρτας μπαίνοντας στο Εργαστήριο). Η βάνα στον κίτρινο σωλήνα πεπιεσμένου αέρα που συνδέεται εν τον σωλήνα του αυτοκλείστου πρέπει να παραμένει ανοιχτή (κάθετη θέση). **ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΚΟΜΠΡΕΣΕΡ**: Τεχνική Υπηρεσία, Δημήτρης Λαγγούσης, τηλ. 2065.
6. Με τον μοχλό αριστερά κατεβάζουμε πνευματικά το δοχείο του αυτοκλείστου (δεν πρέπει να είναι βιδωμένο ή ασφαλισμένο με τα 'κλιπς').
7. Τοποθετούμε στο δοχείο 2 L διαλύματος π.χ. 0,045 N H₂SO₄ (25 mL διαλύματος 3,6 N H₂SO₄ και το υπόλοιπο νερό) και 200 g πριονίδι (π.χ. πεύκου) ή 400 g ελαιοπυρήνα κοκ.
8. Αναδεύουμε με γυάλινο ραβδί μέχρι ομοιογενοποίησης του αιωρήματος.
9. Με τον μοχλό αριστερά ανεβάζουμε πνευματικά το δοχείο του αυτοκλείστου (πρέπει αν το ευθυγραμμίσουμε καθέτως πλήρως ώστε να εφαρμόσει ακριβώς στο σταθερό καπάκι του αντιδραστήρα).
10. Τοποθετούμε το 'κολάρο' και ασφαλίζουμε τα δυο 'κλιπς' (εμπρός και πίσω).
11. Βιδώνουμε χαλαρά τις 10 βίδες και τις σφίγγουμε αντιδιαμετρικά ανά δυο με το ειδικό δυναμόκλειδο (το δυναμόκλειδο το αφήνουμε πάντα στην ένδειξη 25 που είναι ήδη ρυθμισμένο).
12. Με τον μοχλό αριστερά κατεβάζουμε πνευματικά την βάση όπου στηρίζεται το δοχείο του αυτοκλείστου και την τοποθετούμε τέρμα δεξιά.
13. Ανεβάζουμε τον μανδύα με την θερμαντική αντίσταση έτσι ώστε να αγκαλιάσει όλο το δοχείο. Για να κινηθεί πάνω / κάτω κρατάμε τραβηγμένο το μικρό μοχλό ασφαλείας στο στέλεχος / άξονα του και (με τα δυο χέρια) τον κινούμε εντελώς κάθετα (αν δεν είναι εντελώς κάθετη η κίνηση δεν κινείται πάνω / κάτω). Δεν ασκούμε μεγάλη δύναμη αλλά φροντίζουμε να τον κινούμε εντελώς κάθετα. Όταν φτάσει στην ανώτατη θέση αφήνουμε τον μοχλό ασφαλείας.
14. Ρυθμίζουμε την επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης στην οθόνη πάνω αριστερά στον *CONTROLLER PARR 4843* πατώντας το κουμπί * και αλλάζοντας την ένδειξη

με τα δυο κουμπιά με τα βελάκια που δειχθούν πάνω και κάτω. Πατάμε ξανά το κουμπί *.

15. Ενεργοποιούμε την μηχανική ανάδευση πατώντας τον διακόπτη **MOTOR** από το 0 στο I, και γυρίζοντας το περιστρεφόμενο κουμπί **MIN – MAX SPEED** ώστε στην οθόνη **TACHOMETER RPM** πάνω δεξιά στον **CONTROLLER PARR 4843** να εμφανιστεί η επιθυμητή ταχύτητα ανάδευσης (π.χ. 150 rpm).
16. Ανοίγουμε τον H/Y τον συνδεδεμένο μέσω data logger με το αυτόκλειστο και κάνουμε διπλό κλικ στο εικονίδιο Datalog (με την εικόνα της Parr).
17. Επιλέγουμε Logging on > select file και δίνουμε όνομα αρχείου π.χ. 011107.csv. Πατάμε Enter και μετά Logging on.
18. Πατάμε αμέσως το κουμπί **HEATER** στη θέση II για έναρξη γρήγορης θέρμανσης (θα έπρεπε να ήταν στην μεσαία θέση δηλαδή κλειστή η θερμαντική αντίσταση).
19. Παρακολουθούμε την θερμοκρασία αντίδρασης στον **CONTROLLER** (στην οθόνη πάνω αριστερά και στην οθόνη **HIGH TEMPERATURE LIMIT C°**) και στο παράθυρο του λογισμικού καταγραφής και παρακολούθησης ενδείξεων στον H/Y.
20. Παρακολουθούμε την πίεση του αντιδραστήρα στον **CONTROLLER** (στην οθόνη **TRANSDUCER PSI**) στο μεγάλο κυκλικό αναλογικό μανόμετρο στο αυτόκλειστο (δείχνει ένδειξη από 0 – 137 bar ή 0 - 2000 psi) και στο παράθυρο του λογισμικού καταγραφής και παρακολούθησης ενδείξεων στον H/Y.
21. Όταν η θερμοκρασία φτάσει στην επιθυμητή τιμή αρχίζουμε να μετράμε τον χρόνο αντίδρασης (ο χρόνος μέχρι το σημείο αυτό είναι ο χρόνος προθέρμανσης).
22. Όταν φθάσουμε τον επιθυμητό χρόνο αντίδρασης, για να ενεργοποιήσουμε την ψύξη, ρυθμίζουμε την θερμοκρασία αντίδρασης στους 25 °C στην οθόνη πάνω αριστερά στον **CONTROLLER PARR 4843** πατώντας το κουμπί * και αλλάζοντας την ένδειξη με τα δυο κουμπιά με τα βελάκια που δειχθούν πάνω και κάτω. Πατάμε ξανά το κουμπί *.
23. Ταυτόχρονα πατάμε αμέσως το κουμπί **HEATER** στη μεσαία θέση ώστε να κλείσει η θερμαντική αντίσταση.
24. Κατεβάζουμε τελείως κάτω τον μανδύα με την θερμαντική αντίσταση και τον σπρώχνουμε τέρμα αριστερά. Για να κινηθεί πάνω / κάτω κρατάμε τραβηγμένο το μικρό μοχλό ασφαλείας στο στέλεχος / άξονα του.
25. Όταν η θερμοκρασία πέσει στους 25 °C περίπου κλείνω (i) το κουμπί **DISPLAY** ώστε από την θέση 'I' να πάει στην θέση '0', (ii) τον διακόπτη **MOTOR** από το I στο 0, (iii) το κουμπί **MAIN POWER** πίσω αριστερά στον **CONTROLLER PARR 4843** ώστε από την θέση 'I' να πάει στην θέση '0'.
26. Τερματίζουμε το λογισμικό (που έχει αποθηκεύσει όλες τις ενδείξεις) και κλείνουμε τον H/Y.
27. Κλείνουμε την βάνα του νερού ψύξης (βρύση στην μέση του πάγκου αριστερά).
28. Με τον μοχλό αριστερά ανεβάζουμε πνευματικά την βάση όπου πρέπει να στηρίζεται το δοχείο του αυτοκλείστου και την τοποθετούμε ακριβώς κάτω από αυτό.
29. Ελέγχουμε προσεκτικά με το χέρι αν κρύωσε το κολάρο (το δοχείο μπορεί να έχει κρυώσει πλήρως αλλά το κολάρο μπορεί να καίει επικίνδυνα).
30. Ξεβιδώνουμε τις 10 βίδες.
31. Απασφαλίζουμε τα δυο 'κλιπς' (εμπρός και πίσω) και βγάζουμε το 'κολάρο' από το δοχείο.

32. Με τον μοχλό αριστερά κατεβάζουμε πλήρως πνευματικά την βάση με το δοχείο του αυτοκλείστου και την σπρώχνουμε τέρμα δεξιά.
33. Αδειάζουμε χειροκίνητα το δοχείο στην πλαστική λεκάνη (με τα δυο χέρια γιατί είναι πολύ βαρύ) και στέλνουμε το περιεχόμενο για διήθηση υπό κενό σε ηθμό Buchner και εκπλήσσει του στερεού υπολείμματος με άφθονο νερό.
34. Πλένουμε προσεκτικά με νερό το δοχείο και όλα τα εξαρτήματα που ήταν εμβαπτισμένα στα αντιδραστήρια στο εσωτερικό του δοχείου (σπείρα ψύξης, θήκη θερμοζευγών ,πτερύγια αναδευτήρα).
35. Κλείνουμε το κομπρεσέρ στο υπόγειο: (i) πατάμε το κόκκινο επίπεδο κουμπί που είναι κάτω από το πράσινο ώστε η ένδειξη στην ψηφιακή οθόνη να γίνει 'OFF', και (ii) πατάμε το φωτεινό κουμπί ώστε να σβήσει.

Προσδιορισμός Σακχάρων

Προσδιορισμός σακχάρων πραγματοποιήθηκε στα υδρολύματα του αχύρου σιταριού που προέκυψαν μετά το πέρας της αυτοϋδρόλυσης, της συμπληρωματικής υδρόλυσης και της ποσοτικής σακχαροποίησης. Με τον προσδιορισμό των σακχάρων στα υδρολύματα της αυτοϋδρόλυσης και συμπληρωματικής υδρόλυσης και γνωρίζοντας την αρχική σύσταση του υλικού σε ίνες, μπορούμε να κρίνουμε την επίδραση των συνθηκών της κάθε κατεργασίας στον μηχανισμό της υδρόλυσης προσδιορίζοντας το βαθμό μετατροπής (% w/w) των ινών σε μονομερή και ολιγομερή. Με τον προσδιορισμό των σακχάρων στα υδρολύματα της ποσοτικής σακχαροποίησης μπορούμε να προσδιορίσουμε με αρκετά μεγάλη ακρίβεια την περιεκτικότητα σε κυτταρίνη και ημικυτταρίνες του αρχικού απροκατέργαστου υλικού, αλλά και των στερεών υπολειμμάτων της αυτοϋδρόλυσης. Επιπλέον, με τη χρήση κατάλληλων παραδοχών θα μπορούσαμε να οδηγηθούμε σε ασφαλή συμπεράσματα για το ποσό της άμορφης και κρυσταλλικής κυτταρίνης που περιέχονται στο υλικό μας, καθώς και για το ποσοστό των εύκολα και μη υδρολύσιμων ημικυτταρινών. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης - High-performance liquid chromatography (HPLC).

Ποσοτική Σακχαροποίηση

Το αρχικό απροκατέργαστοάχυρο σιταριού, αλλά και τα στερεά υπολείμματα από τη διεργασία της αυτοϋδρόλυσης επεξεργάστηκαν με τη μέθοδο ποσοτικής σακχαροποίησης, όπως αυτή ορίστηκε από τους Saeman et al. Η ποσοτική σακχαροποίηση αποτελεί μία αναλυτική μέθοδο για την υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών και την μετατροπή τους σε αναγωγικά σάκχαρα με αποδόσεις που αγγίζουν το 100%. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει 2 στάδια. Σε πρώτη φάση πραγματοποιείται κατεργασία του κυτταρινούχου υλικού με πυκνό θειικό οξύ 72% για 45 min στους 30 °C. Στο δεύτερο στάδιο το κατεργασμένο δείγμα υπόκειται σε συμπληρωματική υδρόλυση για 4,5 hrs στο σημείο βρασμού.

Με τη μέθοδο αυτή και σε συνδυασμό με τον ενζυματικό προσδιορισμό σακχάρων μπορέσαμε να προσδιορίσουμε το περιεχόμενο σε λιγνίνη, κυτταρίνη και

ημικυτταρίνη (ξυλάνη) των απροκατέργαστων πρώτων υλών και των υδρολυμένων στερεών.

Για την πειραματική διαδικασία της ποσοτικής σακχαροποίησης ο εξοπλισμός, τα υλικά και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα παρακάτω:

- Απροκατέργαστο και υδρολυμένο άχυρο σιταριού
- Υδατόλουτρο
- Ελαιόλουτρο
- Σφαιρόμυλος
- Γυάλινος αντιδραστήρας 2lt
- Κάθετος ψυκτήρας
- Γυάλινοι ηθμοί
- Ποτήρι ζέσεως 50ml
- Κωνική φιάλη κενού 500ml
- Ογκομετρική φιάλη των 250ml
- Πυκνό H_2SO_4 72% v/v
- Απιονισμένο νερό



Εικόνα ελαιόλουτρου

Ακολούθως περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε:

1. Το δείγμα κονιοποιείται σε σφαιρόμυλο ωσότου περνά από κόσκινο 0,5mm.
2. Ρυθμίζεται το υδατόλουτρο στους 30 °C και το ελαιόλουτρο στους 140 °C.

3. Σε ποτήρι των 50ml ζυγίζονται 0,5 gr στερεού δείγματος και προσθέτουμε 5ml H_2SO_4 72% v/v. Αναδεύουμε πολύ καλά με γυάλινο ραβδάκι.
4. Τοποθετούμε το ποτήρι στο υδατόλουτρο και το αφήνουμε εκεί για 45 min αναδεύοντας ανά 5 min.
5. Στη συνέχεια προσθέτουμε στον γυάλινο αντιδραστήρα το περιεχόμενο του ποτηριού και 140 ml απιονισμένο νερό έτσι ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση οξέος στο μίγμα μας 0,8N H_2SO_4 .
6. Ασφαλίζουμε τον αντιδραστήρα και τον τοποθετούμε στο ελαιόλουτρο.
7. Συνδέουμε το σύστημα κάθετου ψυκτήρα και αφήνουμε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση για 4,5 hrs.
8. Μετά το πέρας της αντίδρασης απομακρύνουμε τον αντιδραστήρα από το ελαιόλουτρο και τον αφήνουμε να ψυχθεί.
9. Πραγματοποιούμε διήθηση υπό κενό του προϊόντος της αντίδρασης.
10. Η στερεά φάση ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και τοποθετείται στον φούρνο ξήρανσης.
11. Η υγρή φάση αραιώνεται στα 250 ml με απιονισμένο νερό και φυλάσσεται στο ψυγείο.

Συμπληρωματική Υδρόλυση

Στα υδρολύματα που προκύπτουν από την αυτοϋδρόλυση, τα οποία περιέχουν κυρίως μονομερή και ολιγομερή της γλυκάνης και της ξυλάνης, πραγματοποιείται συμπληρωματική υδρόλυση έτσι ώστε να επιτευχθεί η μετατροπή όλων των ολιγομερών σε μονομερή σάκχαρα.

Για την πειραματική διαδικασία της συμπληρωματικής υδρόλυσης ο εξοπλισμός, τα υλικά και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα παρακάτω:

- Υδρόλυμα από την αυτοϋδρόλυση άχυρου σιταριού
- Ελαιόλουτρο ή φωλιά
- Γυάλινος αντιδραστήρας 2lt
- Κάθετος ψυκτήρας
- Γυάλινοι ηθμοί
- Κωνική φιάλη κενού 500ml
- Ογκομετρική φιάλη των 250ml
- H_2SO_4 3,6N
- Απιονισμένο νερό



Θερμαντική φωλιά και γυάλινος αντιδραστήρας με κάθετο ψυκτήρα

Ακολουθώς περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε:

1. Ρυθμίζεται το ελαιόλουτρο στους 140 °C.
2. Στον γυάλινο αντιδραστήρα τοποθετούμε 100 ml υδρολύματος από την όξινη υδρόλυση και προσθέτουμε 35 ml H_2SO_4 3,6N και 10 ml απιονισμένο νερό έτσι ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση οξέος στο μίγμα μας 0,8N H_2SO_4 .
3. Ασφαλίζουμε τον αντιδραστήρα και τον τοποθετούμε στο ελαιόλουτρο.
4. Συνδέουμε το σύστημα κάθετου ψυκτήρα και αφήνουμε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση για 4,5 hrs.
5. Μετά το πέρας της αντίδρασης απομακρύνουμε τον αντιδραστήρα από το ελαιόλουτρο και τον αφήνουμε να ψυχθεί.
6. Πραγματοποιούμε διήθηση υπό κενό του προϊόντος της αντίδρασης.
7. Το διήθημα αραιώνεται στα 250 ml με απιονισμένο νερό και φυλάσσεται στο ψυγείο.

Τα υδρολύματα που προέρχονται από την συμπληρωματική υδρόλυση και ποσοτική σακχαροποίηση είναι ιδιαιτέρως όξινα , $\text{pH} = 1 - 2,5$. Το ιδανικό pH για να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις που περιγράφονται στην αρχή της μεθόδου είναι στην ουδέτερη περιοχή. Για το λόγο αυτό πραγματοποιούμε εξουδετέρωση των δειγμάτων μας με ανθρακικό ασβέστιο μέχρι $\text{pH} = 5,5$. Εν συνεχεία το εξουδετερωμένο δείγμα διηθείται δις έτσι ώστε να απομακρυνθεί όλο το ανθρακικό ασβέστιο και να είναι όσο το δυνατόν πιο διαυγές.

Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων

Θα πρέπει να παραθέσετε τα πειραματικά σας αποτελέσματα σε πίνακες, καθώς και σε διαγράμματα.

Πίνακας 1. Για το στάδιο της προθέρμανσης $T_e > T$. Η θερμοκρασία στον controller τέθηκε ίση με 180°C

$t_{\text{πειρ}} \text{ min}$	$T \text{ }^{\circ}\text{C}$	$(T_e - T)$	$\ln(T_e - T)$
0	19,8	161,9	5,087
1	19,9	161,7	5,086
2	20,0	161,7	5,085
3	20,1	161,5	5,084
4	20,6	161,0	5,082
5	21,1	160,5	5,078
6	22,2	159,5	5,072
7	23,4	158,2	5,064
8	25,4	156,2	5,051
9	27,8	153,9	5,036
10	31,0	150,6	5,014
11	35,2	146,5	4,987
12	40,9	140,7	4,947
13	47,8	133,8	4,897
14	55,2	126,4	4,839
15	62,2	119,4	4,783
16	69,3	112,3	4,721
17	76,4	105,2	4,656
18	83,1	98,5	4,590
19	90,2	91,5	4,516
20	97,3	84,3	4,435
21	104,1	77,5	4,350
22	110,5	71,2	4,265
23	116,0	65,6	4,183
24	120,9	60,7	4,106
25	124,7	57,0	4,043
26	128,3	53,4	3,977
27	131,6	50,1	3,913
28	134,7	46,9	3,849
29	137,7	44,0	3,783
30	140,6	41,0	3,713
31	143,5	38,2	3,642
32	146,1	35,5	3,571
33	148,8	32,9	3,492
34	151,3	30,3	3,411
35	153,9	27,8	3,323
36	156,4	25,2	3,227

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

37	158,8	22,8	3,128
38	161,1	20,6	3,023
39	163,4	18,2	2,903
40	165,6	16,0	2,771
41	167,8	13,9	2,630
42	169,8	11,8	2,469
43	171,8	9,8	2,287
44	173,7	7,9	2,068
45	175,5	6,2	1,820
46	177,2	4,5	1,496
47	178,6	3,0	1,096

Όπου T_e = τελική θερμοκρασία, T_0 = αρχική θερμοκρασία και β = σταθερά ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας.

$$T_{\text{θωρ}} = T_e - (T_e - T_0) \cdot e^{-\beta \cdot t} \quad (1)$$

Αν θεωρήσουμε ως γενικό υπόδειγμα παλινδρόμησης τη γραμμική (ή γραμμοποιημένη) σχέση

$$y = A_0 + A_1 \cdot x$$

όπου $x=t$ και $y=\ln(T_e-T)$ τότε

$$\ln(T_e - T) = \ln(T_e - T_0) - \beta \cdot t \quad (2)$$

$$\beta = -A_1,$$

$$\ln(T_e - T_0) = A_0 \Rightarrow T_e - T_0 = e^{A_0} \Rightarrow T_0 = T_e - e^{A_0} \quad (3)$$

Η τιμή T_e έχει προσδιοριστεί πειραματικά εκ των προτέρων (ως ο μέσος όρος των μετρήσεων του T του ισοθερμοκρασιακού τμήματος) και εισάγεται εξωγενώς στο υπόδειγμα, άρα και στη γραμμοποιημένη σχέση της παλινδρόμησης.

$$T_e = 181,6$$

$$\beta = -A_1 = 0,07404$$

$$A_0 = 5,691$$

$$T_e - T_0 = 296,2$$

$$T_0 = -114,6$$

$$n = 48$$

Πίνακας 2

$t_{\text{πειρ}}$ (min)	T °C	$T_{\text{θεωρ}}$
0	19,8	
1	19,9	
2	20,0	
3	20,1	
4	20,6	
5	21,1	
6	22,2	
7	23,4	
8	25,4	
9	27,8	29,5
10	31,0	40,4
11	35,2	50,4
12	40,9	59,8
13	47,8	68,5
14	55,2	76,6
15	62,2	84,1
16	69,3	91,0
17	76,4	97,5
18	83,1	103,5
19	90,2	109,1
20	97,3	114,3
21	104,1	119,1
22	110,5	123,5
23	116,0	127,7
24	120,9	131,5
25	124,7	135,1
26	128,3	138,4
27	131,6	141,5
28	134,7	144,4
29	137,7	147,0
30	140,6	149,5
31	143,5	151,8
32	146,1	153,9
33	148,8	155,9
34	151,3	157,7
35	153,9	159,4
36	156,4	161,0
37	158,8	162,5
38	161,1	163,9
39	163,4	165,1
40	165,6	166,3
41	167,8	167,4
42	169,8	168,4

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

43	171,8	169,4
44	173,7	170,2
45	175,5	171,0
46	177,2	171,8
47	178,6	172,5
48	180,0	173,1
49	181,1	173,8
50	182,1	174,3
51	182,9	174,8
52	183,6	175,3
53	184,2	175,8
54	184,6	176,2
55	184,8	176,6
56	185,0	176,9
57	185,1	177,3
58	185,1	177,6
59	185,1	177,9
60	185,0	178,1
61	184,8	178,4
62	184,5	178,6
63	184,3	178,8
64	183,9	179,0
65	183,6	179,2
66	183,3	179,4
67	182,9	179,5
68	182,5	179,7
69	182,1	179,8
70	181,8	180,0
71	181,4	180,1
72	181,2	180,2
73	180,9	180,3
74	180,6	180,4
75	180,3	180,5
76	180,2	180,6
77	180,0	180,6
78	179,8	180,7
79	179,6	180,8
80	179,5	180,8
81	179,5	180,9
82	179,4	180,9
83	179,4	181,0
84	179,4	181,0
85	179,3	181,1
86	179,5	181,1
87	179,5	181,1
88	179,5	181,2
89	179,7	181,2
90	179,7	181,2
91	179,9	181,3
92	179,9	181,3

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

93	180,1	181,3
94	180,2	181,3
95	180,3	181,4
96	180,4	181,4
97	180,5	181,4
98	180,6	181,4
99	178,1	
100	159,6	
101	143,9	
102	131,0	
103	120,7	
104	111,9	
105	103,9	
106	96,8	
107	90,8	
108	85,3	
109	80,4	
110	76,0	
111	72,1	
112	68,5	
113	65,2	
114	62,0	
115	59,2	
116	56,5	
117	54,0	
118	51,9	
119	49,7	
120	47,8	
121	45,9	
122	44,2	
123	42,6	
124	41,1	
125	39,6	
126	38,4	
127	37,2	
128	36,1	
129	35,1	
130	33,8	
131	30,9	
132	29,9	
133	28,8	
134	28,2	
135	27,8	

Πίνακας 3. Για χρόνο προθέρμανσης π.χ. 48 min.

$t_{\text{πειρ}}$ (min)	t (min)	y % w/w	$C_1=y-y_e$	$\ln C_1$	$C_{1\text{ θεωρ}}$	$(C_1-C_{1,\text{θεωρ}})^2$
48	0	75%	0,290	-1,238	0,2722	0,0003153
58	10	60%	0,140	-1,966	0,1390	0,0000010
68	20	53%	0,070	-2,659	0,0710	0,0000010
78	30	49%	0,030	-3,507	0,0363	0,0000391
88	40	48%	0,020	-3,912	0,0185	0,0000022
98	50	47%	0,010	-4,605	0,0095	0,0000003
					SUM	
					(άθροισμα)	0,08407
					s	0,1450

$$C_{1,\text{θεωρ}} = C_{10,\text{θεωρ}} \cdot e^{-k \cdot t} \quad (4)$$

$$\ln C_1 = \ln C_{10,\text{θεωρ}} - k \cdot t \quad (5)$$

$$C_{2,\text{θεωρ}} = C_{10,\text{θεωρ}} - C_{1,\text{θεωρ}} \quad (6)$$

Αν θεωρήσουμε ως γενικό υπόδειγμα παλινδρόμησης τη γραμμική (ή γραμμοποιημένη) σχέση $y = A'_0 + A'_1 \cdot x$

όπου $x=t$ και $y=\ln(C_1)$ τότε

$$\begin{aligned} \text{Σταθερά ταχύτητας αντίδρασης } k &= -A'_1, \\ \ln(C_{10,\text{θεωρ}}) &= A'_0 \Rightarrow C_{10,\text{θεωρ}} = e^{A'_0} \end{aligned}$$

$$\text{Τυπικό σφάλμα εκτίμησης: } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{1i} - C_{1i,\text{θεωρ}})^2}{n-p}} \quad (7)$$

ή

$$n=6$$

$$p=2$$

$$f=n-p=6-2=4$$

$$s = \sqrt{\frac{SUM}{4}} \quad (7')$$

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

y_e	46,0%	k=-A'₁	0,06720		
		A'₀	-1,301	C_{10,θεωρ}=exp(A'₀)	0,2722
t_{προθ}	48	R	-0,9969	R²	0,9938

$$K_1 = B_1/C_{2,θεωρ} \quad (8)$$

Όπου K₁ : κόστος πρώτης ύλης σε €/tn και B₁=45,00 €/tn

$$K_2 = B_2 + B_3 \cdot t \quad (9)$$

Όπου : K₂: κόστος ενέργειας, εργασίας και άλλα κόστη ανάλογα του χρόνου σε ν.μ.

t : χρόνος σε min

B₂ = 50,00 €/tn, B₃ = 4,00 €/(tn.min),

$$\text{και} \quad K = K_1 + K_2 \quad (10)$$

όπου: K = συνολικό κόστος σε €/tn

$$\text{απόδοση \%} = \frac{C_{2,θεωρ}}{C_{10,θεωρ}} \quad (11)$$

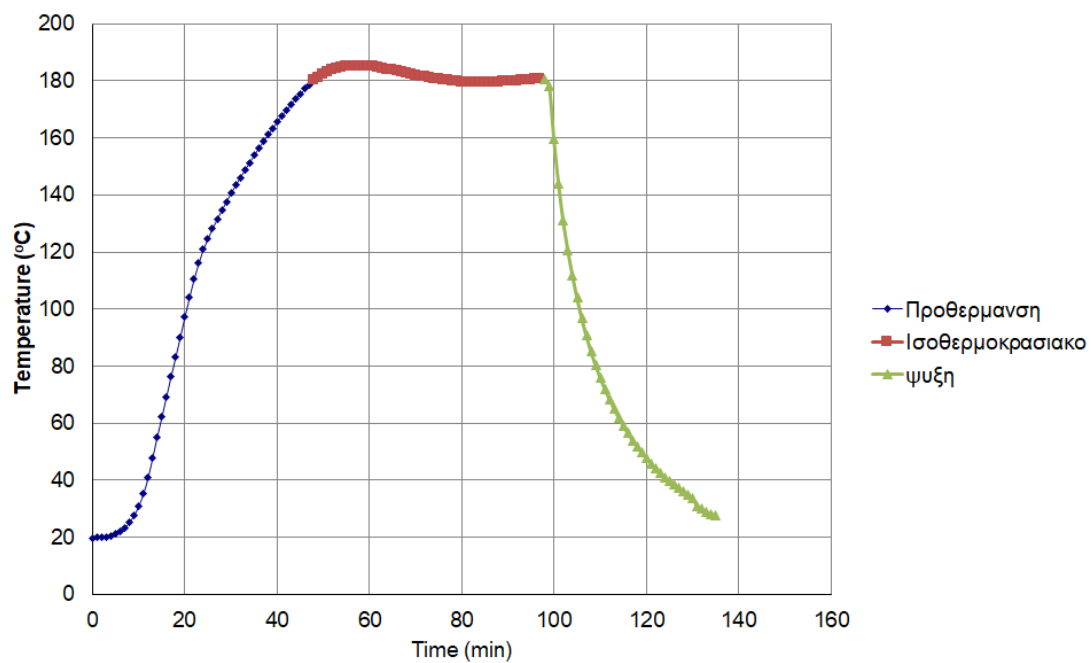
Πίνακας 4

t (min)	C_{1 θεωρ}	C_{2 θεωρ}	K₁ (€/tn)	K₂ (€/tn)	K (€/tn)	Απόδοση %
0	0,272	0,000				0,0%
1	0,255	0,018				6,5%
2	0,238	0,034				12,6%
3	0,223	0,050				18,3%
4	0,208	0,064				23,6%
5	0,195	0,078				28,5%
6	0,182	0,090				33,2%
7	0,170	0,102	440,469	78,000	518,469	37,5%
8	0,159	0,113	397,462	82,000	479,462	41,6%
9	0,149	0,124	364,212	86,000	450,212	45,4%
10	0,139	0,133	337,791	90,000	427,791	48,9%
11	0,130	0,142	316,334	94,000	410,334	52,3%
12	0,122	0,151	298,600	98,000	396,600	55,4%
13	0,114	0,159	283,728	102,000	385,728	58,3%
14	0,106	0,166	271,102	106,000	377,102	61,0%

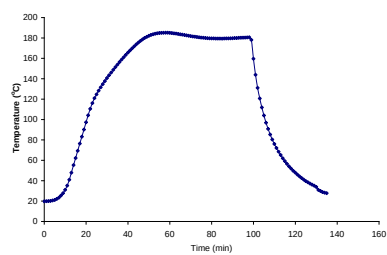
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

15	0,099	0,173	260,273	110,000	370,273	63,5%
16	0,093	0,179	250,903	114,000	364,903	65,9%
17	0,087	0,185	242,732	118,000	360,732	68,1%
18	0,081	0,191	235,559	122,000	357,559	70,2%
19	0,076	0,196	229,226	126,000	355,225	72,1%
20	0,071	0,201	223,604	130,000	353,604	73,9%
21	0,066	0,206	218,592	134,000	352,592	75,6%
22	0,062	0,210	214,105	138,000	352,105	77,2%
23	0,058	0,214	210,073	142,000	352,073	78,7%
24	0,054	0,218	206,438	146,000	352,438	80,1%
25	0,051	0,222	203,151	150,000	353,151	81,4%
26	0,047	0,225	200,171	154,000	354,171	82,6%
27	0,044	0,228	197,463	158,000	355,463	83,7%
28	0,041	0,231	194,997	162,000	356,997	84,8%
29	0,039	0,233	192,745	166,000	358,745	85,8%
30	0,036	0,236	190,687	170,000	360,687	86,7%
31	0,034	0,238	188,802	174,000	362,802	87,5%
32	0,032	0,241	187,073	178,000	365,073	88,4%
33	0,030	0,243	185,484	182,000	367,484	89,1%
34	0,028	0,245	184,023	186,000	370,023	89,8%
35	0,026	0,246	182,678	190,000	372,678	90,5%
36	0,024	0,248	181,437	194,000	375,437	91,1%
37	0,023	0,250	180,293	198,000	378,293	91,7%
38	0,021	0,251	179,236	202,000	381,236	92,2%
39	0,020	0,252	178,258	206,000	384,258	92,7%
40	0,019	0,254	177,354	210,000	387,354	93,2%
41	0,017	0,255	176,517	214,000	390,517	93,6%
42	0,016	0,256	175,741	218,000	393,741	94,1%
43	0,015	0,257	175,022	222,000	397,022	94,4%
44	0,014	0,258	174,355	226,000	400,355	94,8%
45	0,013	0,259	173,736	230,000	403,736	95,1%
46	0,012	0,260	173,161	234,000	407,161	95,5%
47	0,012	0,261	172,627	238,000	410,627	95,8%
48	0,011	0,261	172,131	242,000	414,131	96,0%
49	0,010	0,262	171,669	246,000	417,669	96,3%
50	0,009	0,263	171,240	250,000	421,240	96,5%

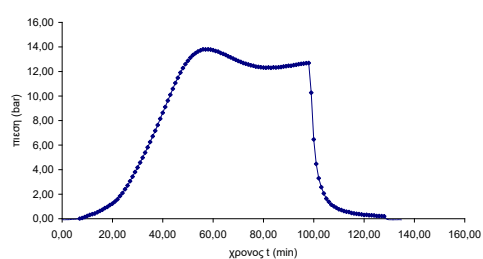
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ



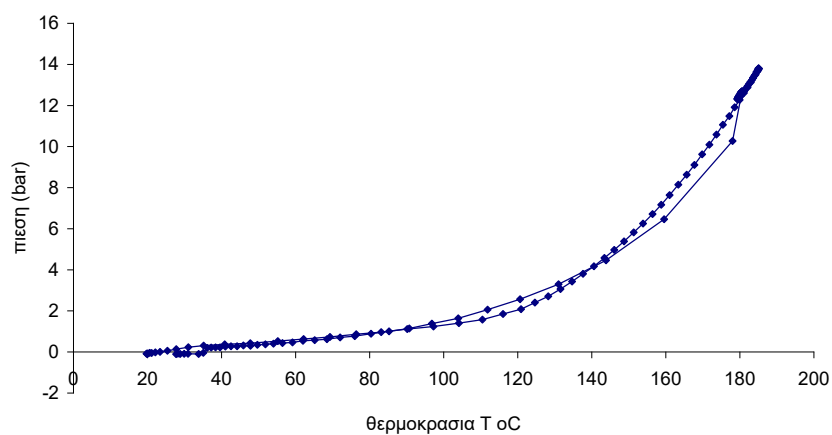
Σχήμα των τριών σταδίων: Προθέρμανσης, ισοθερμοκρασιακό και ψύξης.



Σχ.1α

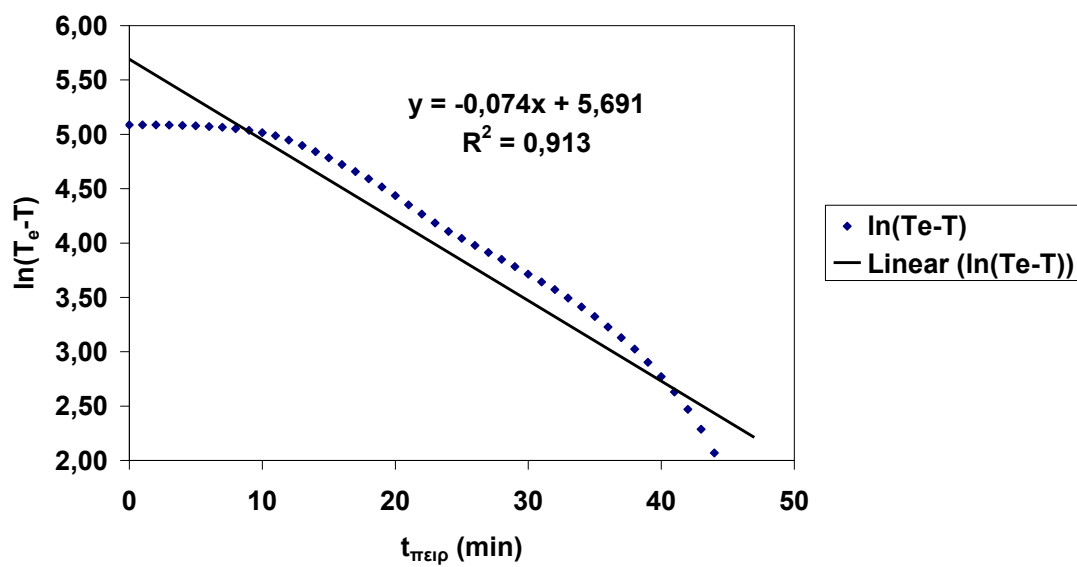


Σχ.1β

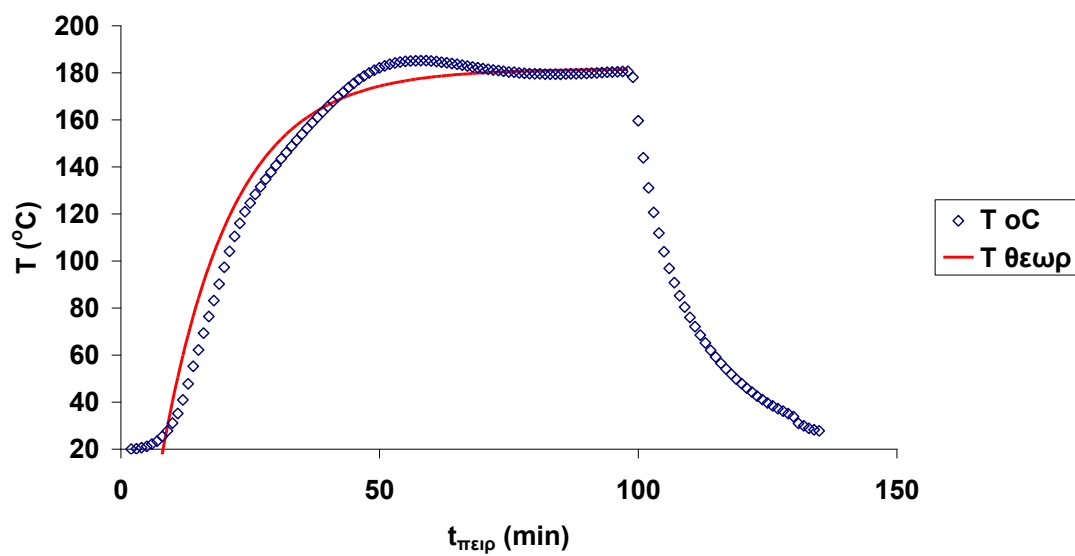


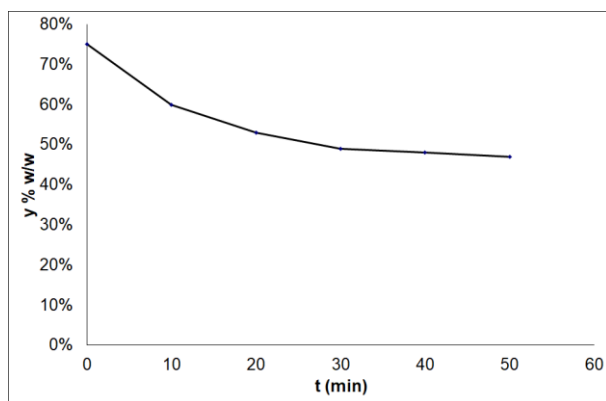
Σχ. 1γ

Σχήμα 1



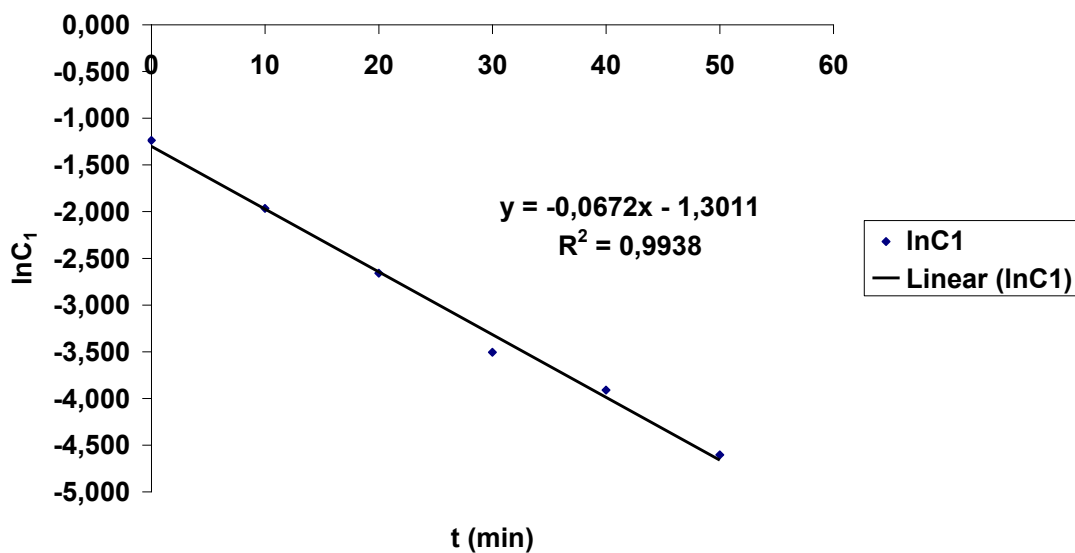
Σχήμα 2



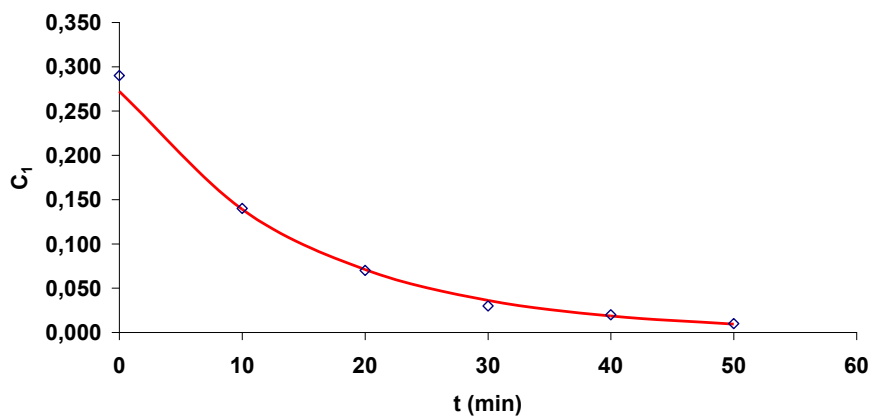


Σχήμα 3α

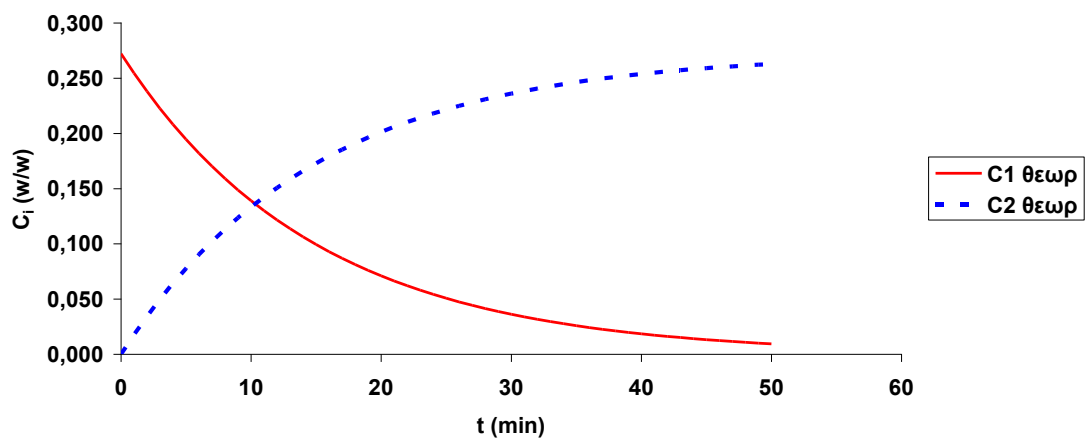
Σχήμα 3



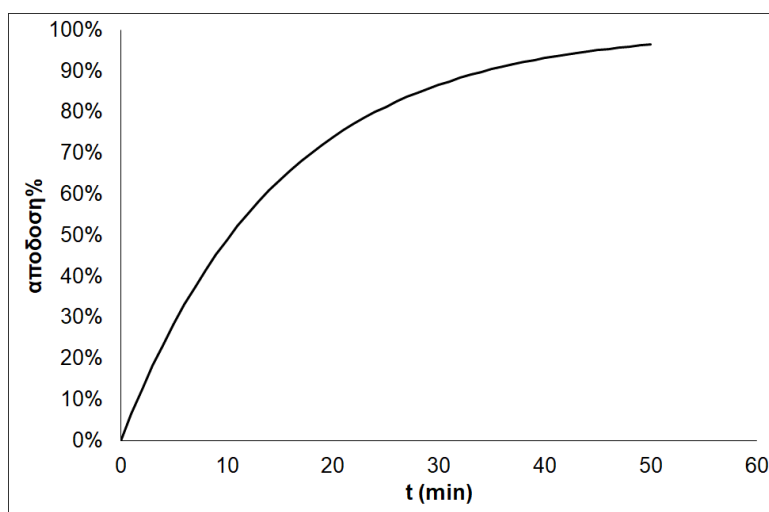
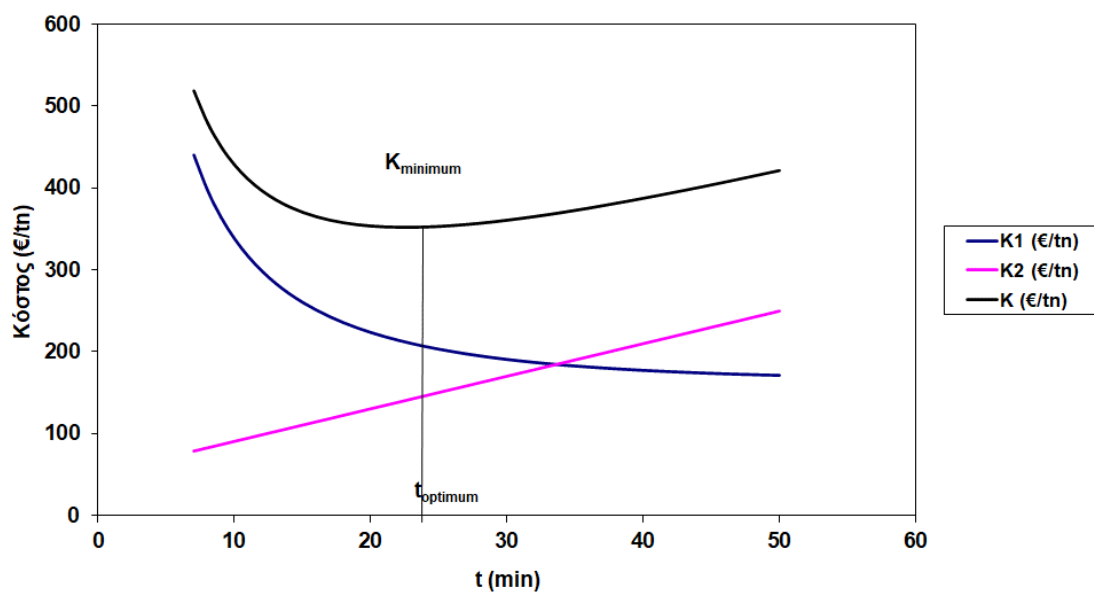
Σχήμα 4



Σχήμα 5



Σχήμα 6



Σχήμα 6α

Συμπεράσματα

Από την παραπάνω εργασία θα πρέπει να βγάλετε συμπεράσματα σχετικά με την μέγιστη απόδοση της διεργασίας που προσομοιάσατε, και την βέλτιστη οικονομικά λύση. Π.χ.

Για $t_{\text{optimum}} = 23 \text{ min}$ έχουμε $K_{\text{minimum}} = 352,073 \text{ €/tn}$

$$\text{αποδοση}\% = \frac{C_{2,\theta_{\text{εωρ}}}}{C_{10,\theta_{\text{εωρ}}}} = \frac{0,2142}{0,2722} = 0,7868 = 78,68\%$$

Η μέγιστη απόδοση της διεργασίας είναι 78,68% για $t_{\text{optimum}} = 23 \text{ min}$, και η βέλτιστη οικονομικά λύση είναι $K_{\text{minimum}} = 352,073 \text{ €/tn}$.

Παράρτημα

Ενδεικτικά πειραματικά δεδομένα

Ημερομηνία:	10/3/2021
Ονοματεπώνυμο / υπογραφή φοιτητή	Επίθετο / όνομα / όνομα πατρός
Αριθμός Μητρώου φοιτητή	T19037
Ομάδα:	7

Πίνακας Π1

Χρόνος (Time) $t_{\text{πειρ}}$ (min)	Θερμοκρασία (Temperature) T (°C)	Πίεση (Pressure) P (bar)
0,00	19,753	-0,08
1,00	19,909	-0,10
2,00	19,965	-0,08
3,00	20,147	-0,08
4,00	20,588	-0,05
5,00	21,134	-0,05
6,00	22,151	-0,02
7,00	23,394	0,00
8,00	25,39	0,05
9,00	27,769	0,14
10,00	31,042	0,23
11,00	35,157	0,31
12,00	40,891	0,37
13,00	47,801	0,42
14,00	55,234	0,52
15,00	62,173	0,63
16,00	69,298	0,73

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

17,00	76,375	0,86
18,00	83,14	0,96
19,00	90,161	1,11
20,00	97,282	1,23
21,00	104,11	1,40
22,00	110,47	1,58
23,00	116,03	1,84
24,00	120,91	2,08
25,00	124,65	2,40
26,00	128,27	2,71
27,00	131,56	3,06
28,00	134,68	3,42
29,00	137,67	3,80
30,00	140,63	4,17
31,00	143,45	4,57
32,00	146,08	4,97
33,00	148,76	5,38
34,00	151,33	5,82
35,00	153,87	6,25
36,00	156,42	6,71
37,00	158,79	7,16
38,00	161,06	7,63
39,00	163,4	8,14
40,00	165,64	8,63
41,00	167,75	9,10
42,00	169,81	9,62
43,00	171,78	10,09
44,00	173,71	10,58
45,00	175,45	11,05
46,00	177,16	11,48
47,00	178,63	11,91
48,00	179,96	12,27
49,00	181,1	12,60
50,00	182,1	12,87
51,00	182,94	13,12
52,00	183,62	13,34
53,00	184,15	13,49
54,00	184,56	13,63
55,00	184,84	13,71
56,00	185,03	13,80
57,00	185,1	13,79
58,00	185,14	13,80
59,00	185,12	13,78
60,00	185,01	13,73
61,00	184,77	13,66
62,00	184,49	13,62
63,00	184,26	13,51
64,00	183,93	13,43
65,00	183,58	13,35
66,00	183,26	13,23

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

67,00	182,87	13,15
68,00	182,49	13,05
69,00	182,14	12,95
70,00	181,8	12,86
71,00	181,44	12,78
72,00	181,19	12,69
73,00	180,94	12,63
74,00	180,61	12,57
75,00	180,34	12,50
76,00	180,23	12,46
77,00	179,96	12,39
78,00	179,79	12,37
79,00	179,63	12,34
80,00	179,52	12,32
81,00	179,51	12,30
82,00	179,42	12,33
83,00	179,41	12,30
84,00	179,4	12,34
85,00	179,34	12,32
86,00	179,47	12,34
87,00	179,51	12,36
88,00	179,52	12,40
89,00	179,65	12,42
90,00	179,72	12,46
91,00	179,87	12,46
92,00	179,92	12,52
93,00	180,1	12,54
94,00	180,21	12,59
95,00	180,27	12,62
96,00	180,35	12,65
97,00	180,51	12,68
98,00	180,62	12,69
99,00	178,05	10,27
100,00	159,58	6,46
101,00	143,87	4,46
102,00	131,04	3,30
103,00	120,65	2,57
104,00	111,85	2,06
105,00	103,94	1,64
106,00	96,826	1,38
107,00	90,755	1,14
108,00	85,259	1,00
109,00	80,397	0,88
110,00	75,989	0,77
111,00	72,063	0,70
112,00	68,467	0,62
113,00	65,153	0,57
114,00	61,984	0,54
115,00	59,167	0,46
116,00	56,48	0,43

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

117,00	54,039	0,40
118,00	51,857	0,37
119,00	49,678	0,34
120,00	47,815	0,30
121,00	45,915	0,31
122,00	44,197	0,28
123,00	42,576	0,28
124,00	41,05	0,26
125,00	39,622	0,22
126,00	38,412	0,22
127,00	37,228	0,21
128,00	36,133	0,20
129,00	35,079	-0,05
130,00	33,825	-0,10
131,00	30,946	-0,09
132,00	29,918	-0,09
133,00	28,845	-0,10
134,00	28,237	-0,08
135,00	27,75	-0,11

Πίνακας Π2

t_{περ} (min)	t (min)	γ % w/w
48	0	75%
58	10	60%
68	20	53%
78	30	49%
88	40	48%
98	50	47%

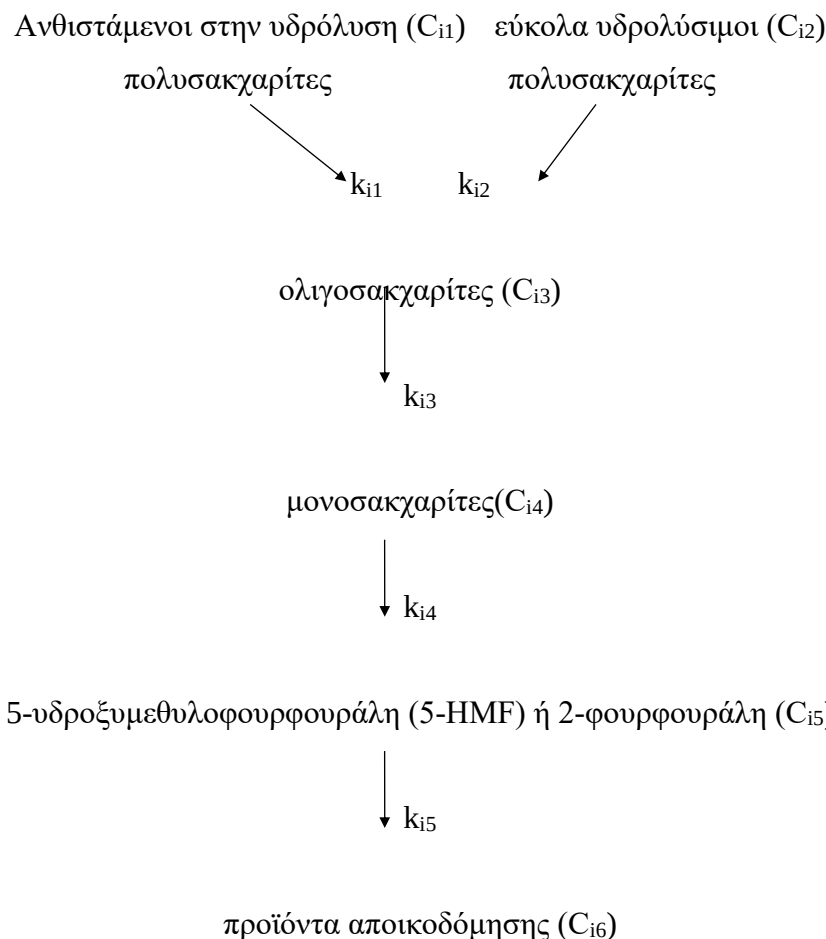
Ισχύει για χρόνο προθέρμανσης 48 min.

Δίνεται:

$$\gamma_e=46,0\%=0,460$$

Όξινη υδρόλυση πολυσακχαριτών

Το παρακάτω μοντέλο περιγράφει την όξινη υδρόλυση πολυσακχαριτών:



όπου $i=0$ αντιστοιχεί στην όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης, και $i=1$ στην όξινη υδρόλυση των ημικυτταρινών αντίστοιχα. Οι ολιγοσακχαρίτες από την όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης είναι σελλομπιόζη, σελλοτριόζη κλπ. Οι ολιγοσακχαρίτες από την όξινη υδρόλυση των ημικυτταρινών είναι ξυλομπιόζη, ξυλοτριόζη κλπ. Οι μονοσακχαρίτες από την υδρόλυση κυτταρίνης είναι γλυκόζη. Οι μονοσακχαρίτες από την υδρόλυση της ξυλόζης είναι κυρίως ξυλόζη και μικρές ποσότητες αραβινόζης, μαννόζης, γαλακτόζης και γλυκόζης. Το προϊόν αποικοδόμησης της γλυκόζης είναι 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη. Τα προϊόντα αποικοδόμησης της 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλης είναι λεβουλινικό οξύ, προϊόντα πολυμερισμού της 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλης, απροσδιόριστα διαλυτά προϊόντα, διαλυτά χουμικά παράγωγα και αδιάλυτα χουμικά στερεά. Το προϊόν αποικοδόμησης της ξυλόζης είναι 2-φουρφουράλη. Τα προϊόντα αποικοδόμησης της 2-φουρφουράλης είναι προϊόντα πολυμερισμού της 2-φουρφουράλης, απροσδιόριστα διαλυτά προϊόντα, διαλυτά χουμικά παράγωγα και αδιάλυτα χουμικά στερεά.

Οι ακόλουθες εξισώσεις περιγράφουν την όξινη υδρόλυση :

$$-dC_{i1}/dt = k_{i1}.C_{i1} \quad (1)$$

$$-dC_{i2}/dt = k_{i2}.C_{i2} \quad (2)$$

$$dC_{i3}/dt = k_{i1}.C_{i1} + k_{i2}.C_{i2} - k_{i3}.C_{i3} \quad (3)$$

$$dC_{i4}/dt = k_{i3}.C_{i3} - k_{i4}.C_{i4} \quad (4)$$

$$dC_{i5}/dt = k_{i4}.C_{i4} - k_{i5}.C_{i5} \quad (4\alpha)$$

$$k_{ij} = p_{ij}.a.\exp(-E_{ij}/R.T) \quad (i = 0, 1, \text{ and } j = 1, \dots, 5) \quad (5)$$

όπου p_{ij} , a , E_{ij} και T είναι ο παράγοντας συχνότητα, η ενεργότητα, η ενέργεια ενεργοποίησης και η θερμοκρασία της αντίδρασης σε K, αντίστοιχα. Όλες οι συγκεντρώσεις C_{ij} ($i = 0, 1, \text{ and } j = 1, \dots, 5$) δίνονται σε “ισοδύναμες συγκεντρώσεις πολυσακχαρίτη” (w/w ως προς την αρχική κυτταρίνη ή ημικυτταρίνες). Η σταθερά ταχύτητας αντίδρασης k_{ij} είναι σε min^{-1} , και ο χρόνος αντίδρασης t σε min.

$$C_{i6} = 1 - (C_{i0} + C_{iT} + C_{i5}) \quad (6)$$

Οι τιμές των κινητικών παραμέτρων για τον υπολογισμό των σταθερών ταχύτητας αντίδρασης δίνονται στον παρακάτω Πίνακα I.

Πίνακας Ι. Κινητικές παράμετροι για όξινη υδρόλυση κυτταρίνης και ημικυτταρινών λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας.

Συστατικό	Παράγοντας συχνότητας p_i (min^{-1})	Ενέργεια ενεργοποίησης E_i (kJ.mol^{-1})
Κρυσταλλική κυτταρίνη	$2.4 \cdot 10^{13}$	116.7
Άμορφη κυτταρίνη	$1.6 \cdot 10^{14}$	116.7
Ολιγοσακχαρίτες από κυτταρίνη	$7.4 \cdot 10^{13}$	104.2
γλυκόζη	$3.8 \cdot 10^{16}$	136.7
Γλυκόζη (αναγωγικά σάκχαρα:)	$1.3 \cdot 10^{16}$	136.7
Ανθιστάμενες στην υδρόλυση ημικυτταρίνες	$1.1 \cdot 10^{13}$	104.2
Εύκολα υδρολύσιμες ημικυτταρίνες	$8.0 \cdot 10^{13}$	104.2
Ολιγοσακχαρίτες από ημικυτταρίνες	$8.6 \cdot 10^{13}$	104.2
Ξυλόζη	$4.5 \cdot 10^{16}$	136.7

Δίνεται: $R = 0,00827917 \text{ kJ}/(\text{mol.K})$

Για το θετικό οξύ η ενεργότητα $a = 0,235 \cdot C^{0,9}$, όπου C η κανονικότητα του διαλύματος.

C_2 (g/L)=0,148.(ABS)

γλυκόζη $\rightarrow$ 5-HMF $\rightarrow$ προϊόντα_αποικοδόμησης

$$C_3 = C_{10} - C_{1,\theta_{\text{εωρ}}} - C_2 \quad (1)$$

$$C_{1,\theta_{\text{εωρ}}} = C_{10} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (2)$$

$$C_{2,\theta_{\text{αορ}}} = C_{10} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (3)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 \quad (4)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_1 C_1 - k_2 C_2 \quad (5)$$

$$C_3 = k_2 \int_0^t C_2 dt \quad (6)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_2 C_2 \quad (7)$$

$$x = \int_0^t C_2 dt = \sum_{i=1}^n C_{2,i} \Delta t \quad (8)$$

Αν θεωρήσουμε ως γενικό υπόδειγμα παλινδρόμησης τη γραμμική (ή γραμμοποιημένη) σχέση $y = A_0 + A_1 \cdot x$

όπου $x=x$ και $y=C_3$ τότε

$$k_2 = -A_1,$$

$$A_0 \cong 0$$

$$K_1 = B_1/C_{2,θεωρ.} \quad (9)$$

Όπου K_1 : κόστος πρώτης ύλης σε ν.μ. και $B_1=45,0$ (ν.μ.)(g/L)

$$K_2 = B_2 + B_3 \cdot t \quad (10)$$

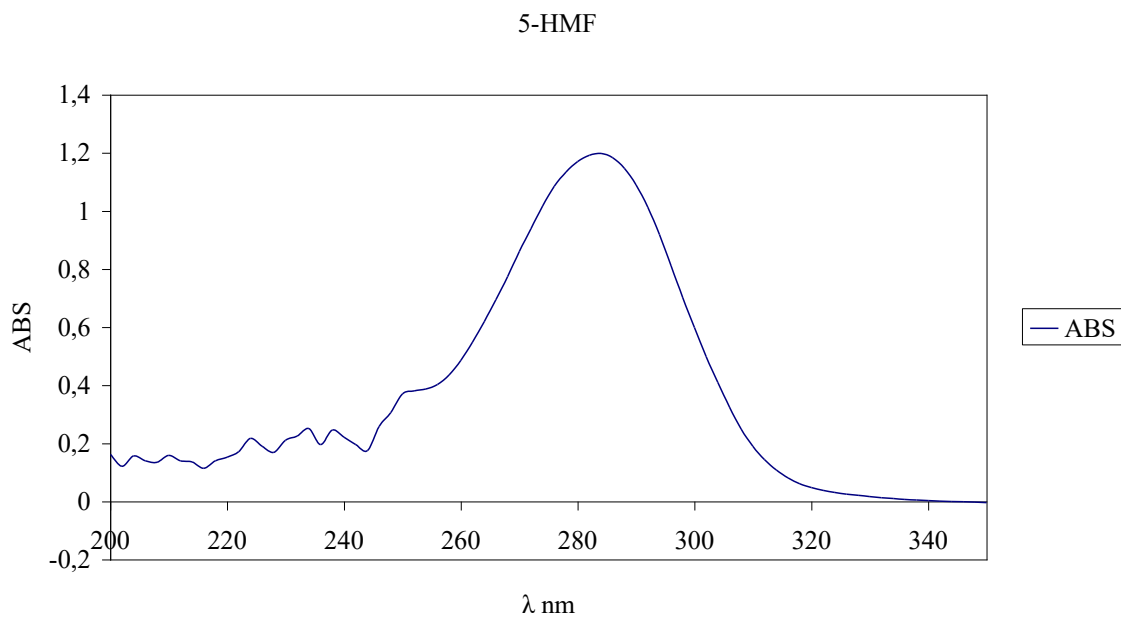
Όπου : K_2 : κόστος ενέργειας, εργασίας και άλλα κόστη ανάλογα του χρόνου σε ν.μ.

t : χρόνος σε min

$B_2 = 10,0$ ν.μ., $B_3 = 0,005$ ν.μ./min,

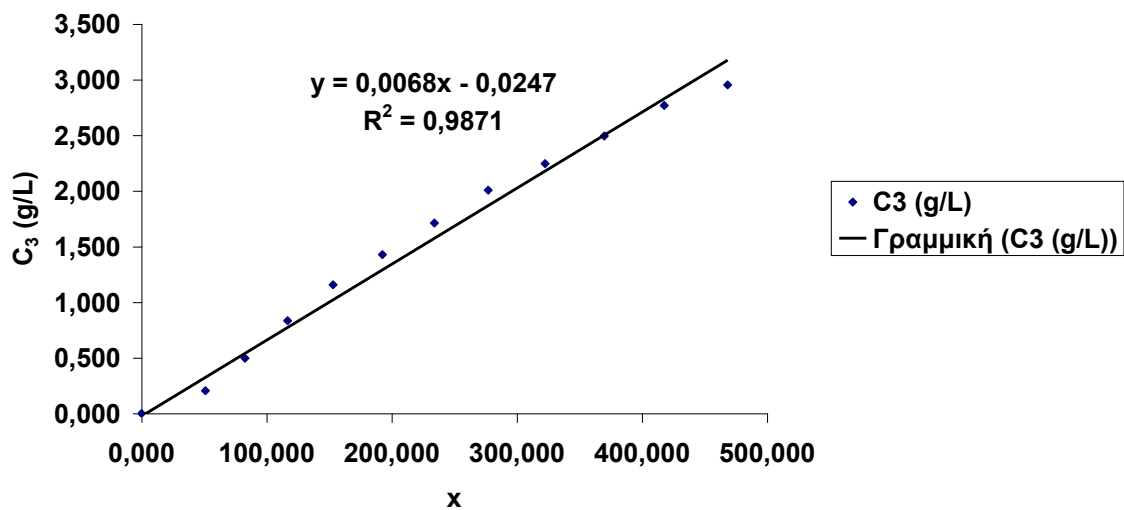
$$\text{και} \quad \mathbf{K} = \mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 \quad (11)$$

όπου: K = συνολικό κόστος σε ν.μ.

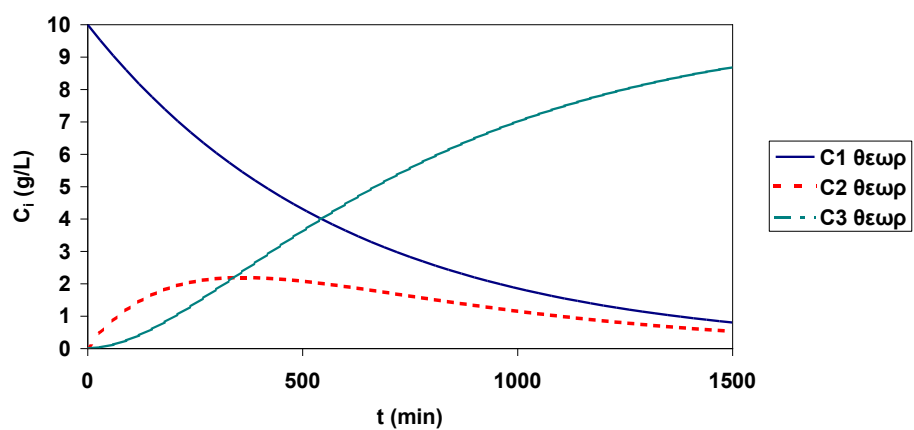


Η απορρόφηση (ABS) λαμβάνει την μέγιστη τιμή για μήκος κύματος $\lambda=282$ nm για 5 – HMF (περίπτωση χρήσης γλυκόζης) ή 278 nm για φουρφουράλη (περίπτωση χρήσης πριονιδιού ή άχυρου σιταριού).

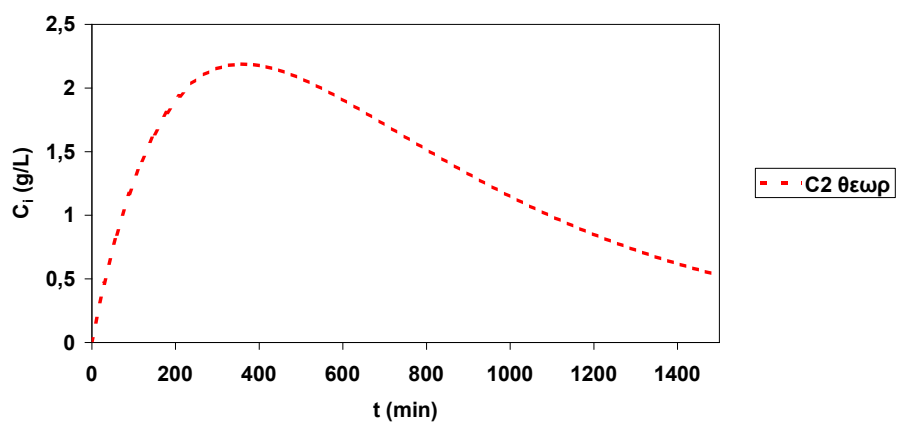
Σχήμα 3



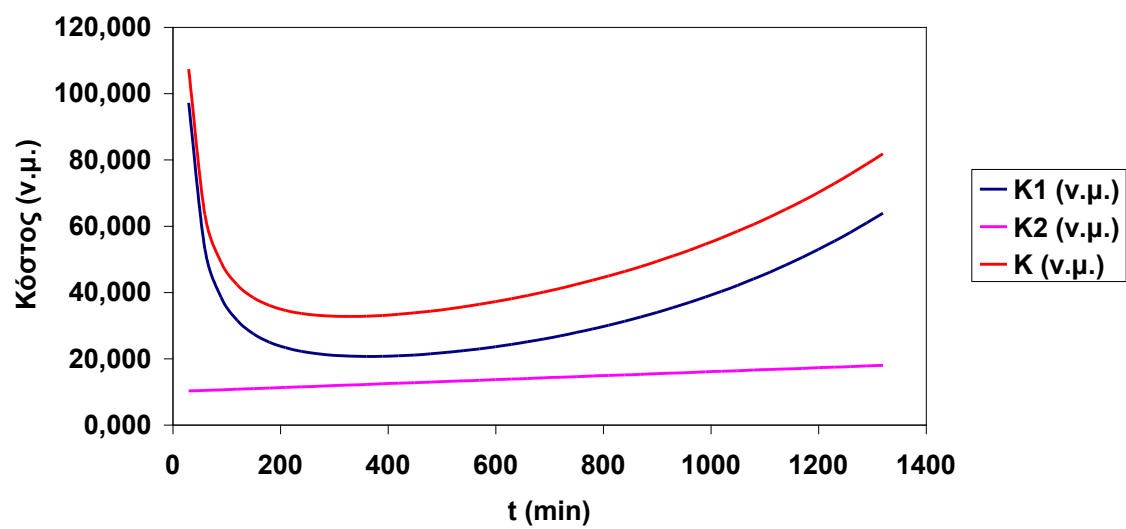
Σχήμα 5



Σχήμα 5β



Σχήμα 6



Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης - High-performance liquid chromatography (HPLC)



Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High performance liquid chromatography - HPLC) ή όπως λεγόταν παλαιότερα, υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (High pressure liquid chromatography), αποτελεί εξέλιξη της χρωματογραφίας στήλης. Χρησιμοποιείται ο ακόλουθος ηλεκτρονικός/μηχανολογικός εξοπλισμός: Μία αντλία πιέζει τον διαλύτη προς την στήλη (στην απλή χρωματογραφία, ο διαλύτης ρέει με την δύναμη της βαρύτητας) με πιέσεις τάξεως μερικών χιλιάδων psi. Το υγρό περνά στην συνέχεια μέσα από ανιχνευτή, ο οποίος μετρά συνεχώς τον δείκτη διαθλάσεως του υγρού, ή την ειδική απορρόφηση (φασματοφωτόμετρο) ή άλλο χαρακτηριστικό με άλλη διάταξη (φθορισμόμετρο, φασματοφωτόμετρο μάζας, αγωγιμόμετρο κλπ) το οποίο παρέχει ένα σήμα σε ένα καταγραφικό. Το καταγραφικό καταγράφει το σήμα μέσω υπολογιστή με τη μορφή που υπάρχει στη σχετική απεικόνιση. Ακριβώς λόγω της υψηλής πίεσεως, η HPLC είναι ταχύτερη, παρέχει αποτέλεσμα σε μερικά λεπτά της ώρας, και έχει μεγάλη ικανότητα διαχωρισμού επειδή χρησιμοποιούνται λεπτόκοκκα υλικά προσρόφησης (λίγα μικρόμετρα).

a/a	Συσκευή υγρής χρωματογραφίας (HPLC). Το σύστημα υγρής χρωματογραφίας αποτελείται από:
1	Αντλία με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:
1.1	Προγραμματιζόμενη αντλία βαθμωτής έκλουσης (Gradient) τεσσάρων (4) διαλυτών με ανάμειξη σε χαμηλή πίεση
1.2	Η μέγιστη πίεση που φθάνει τα 600 bar.
1.3	Έχει δύο έμβολα σε σειρά με ενεργό βαλβίδα εισαγωγής (active inlet valve) ηλεκτρονικά ελεγχόμενη.
1.4	Η παραγόμενη ροή είναι από 0.001 έως 5.0 mL/min στα 600 bar, και να φθάνει τα 10.0 mL/min σε πιέσεις 200 bar.
1.5	Επαναληψιμότητα ροής 0,07% και ακρίβεια ροής $\pm 1\%$.
1.6	Η αντιστάθμιση της συμπιεστότητας των διαλυτών είναι επιλεγόμενη από το χειριστή
1.7	Ο όγκος υστέρησης (delay volume) είναι 600 μL .
1.8	Διαθέτει σύστημα αυτοδιάγνωσης βλαβών και διαρροών: Αυτόματη διακοπή παροχής διαλυτών σε περίπτωση διαρροής, σε οποιοδήποτε σημείο του συστήματος (ακόμη και στον ανιχνευτή). Εμφάνιση προειδοποιητικών μηνυμάτων για πρόβλεψη βλαβών
1.9	Συνοδεύεται από σύστημα απαέρωσης για 4 κανάλια διαλυτών με κενό.
1.10	Συνοδεύεται από 4 φιάλες διαλυτών.
2	Θερμοστάτη Στηλών με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:
2.1	Διαθέτει ειδικό θερμοστατούμενο χώρο, με δυνατότητα υποδοχής ως και 3 στηλών μήκους ως 300 mm, πλέον της προστήλης και του συνδέσμου της με τη στήλη.
2.2	Το εύρος θερμοκρασίας είναι από 10°C κάτω από την θερμοκρασία περιβάλλοντος ως +80°C. Η θερμοστάτηση γίνεται με στοιχεία peltier, θερμοστατώντας την κινητή φάση
2.3	Η ακρίβεια στη θερμοκρασία είναι 0.5°C και η σταθερότητα $\pm 0.15^\circ\text{C}$

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

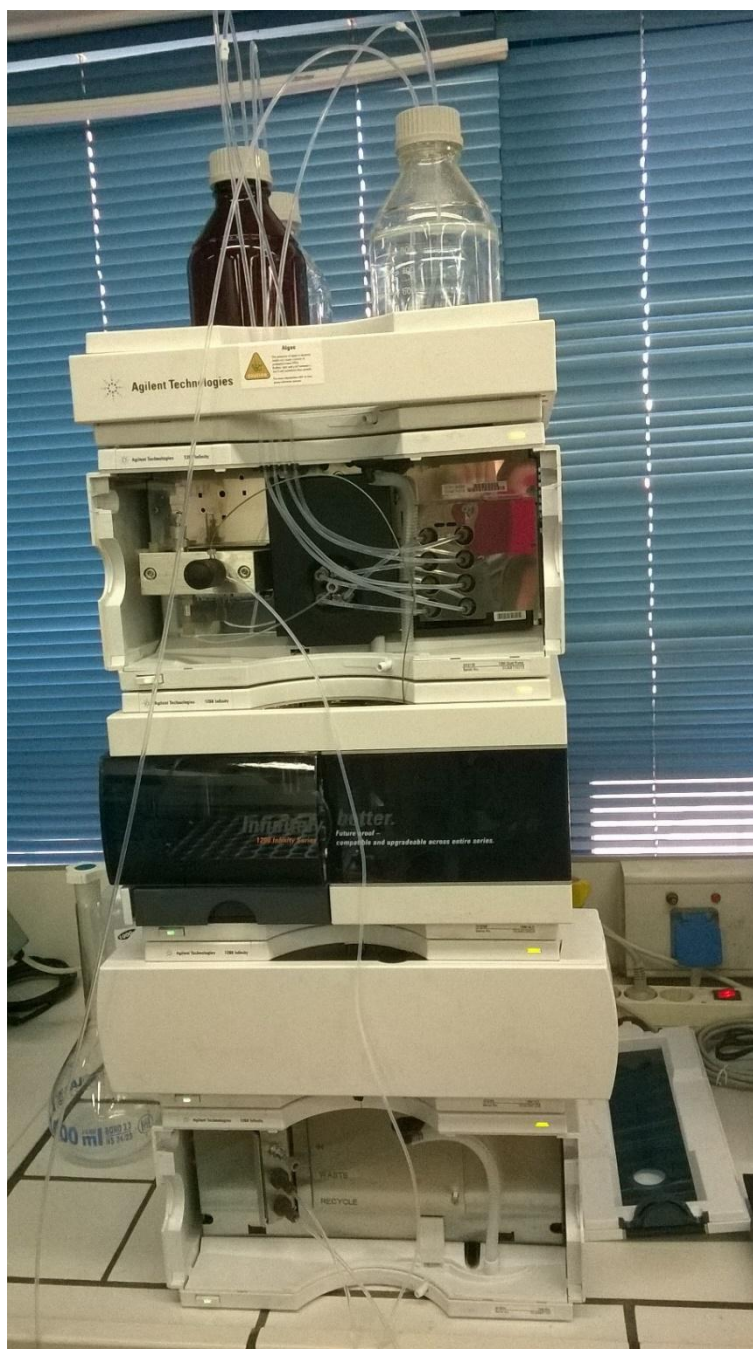
2.4	Περιέχει δύο (2) ξεχωριστούς εναλλάκτες θερμότητας, με ανεξάρτητο προγραμματισμό θερμοκρασίας, για μεγαλύτερη ευελιξία σε αναλυτικές εφαρμογές.
2.5	Έχει χαμηλό εσωτερικό όγκο υστέρησης (delay volume), 3μL για τον πρώτο και 6μL για το δεύτερο εναλλάκτη
2.7	Περιλαμβάνει ειδικό εξάρτημα αναγνώρισης στήλης το οποίο σε περίπτωση χρήσης κατάλληλων στηλών του ιδίου κατασκευαστή, να καταγράφει αυτόματα: το υλικό πλήρωσης, το μήκος & την εσωτερική διάμετρο, το μέγεθος των σωματιδίων, τον αριθμό της σειράς παραγωγής & της παρτίδας, τη μέγιστη πίεση, τη μέγιστη θερμοκρασία, το μέγιστο pH, τον αριθμό των ενέσεων που πραγματοποιήθηκαν στη στήλη.
3	Αυτόματο δειγματολήπτη με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:
3.1	Λειτουργεί σε πιέσεις έως και 600 bar
3.2	Έχει δυνατότητα δειγματοληψίας σε προστατευόμενο με παράθυρο χώρο, από τουλάχιστον 100 φιαλίδια των 2mL ή 15 φιαλίδια των 6mL
3.3	Έχει μεταβλητό όγκο έγχυσης από 0.1 έως 100 μL, σε διαβαθμίσεις του 0.1 μL.
3.4	Η επαναληψιμότητα δειγματοληψίας είναι 0.25% RSD (για όγκους 5-100 μL) και 1% RSD (για όγκους 1-5 μL).
3.5	Λειτουργεί με την αρχή της συνεχούς ροής, περιορίζοντας την επιμόλυνση μεταξύ των δειγματοληψιών, χαμηλότερα του 0.05%, με σύστημα αυτόματης έκπλυσης της βελόνας
3.6	Η ταχύτητα δειγματοληψίας και έγχυσης είναι ρυθμιζόμενη
3.7	Εκτελεί έως και 99 επαναλαμβανόμενες δειγματοληψίες από το ίδιο φιαλίδιο.
3.8	Πραγματοποιεί αυτόματα: Προσθήκη εσωτερικού προτύπου, παραγοντοποίηση, αραίωση.
3.9	Ελέγχεται και προγραμματίζεται πλήρως από το λογισμικό.
3.10	Διαθέτει, μέσω του λογισμικού, έλεγχο της καλής του λειτουργίας και ανίχνευση βλαβών.
4	Ανιχνευτή Δείκτη Διάθλασης με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:
4.1	Περιοχή δείκτη διάθλασης: 1.00 - 1.75 RIU.
4.2	Είναι ηλεκτρονικά θερμοστατούμενος από τους 5°C άνω της θερμοκρασίας περιβάλλοντος, έως και τους +55°C.

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

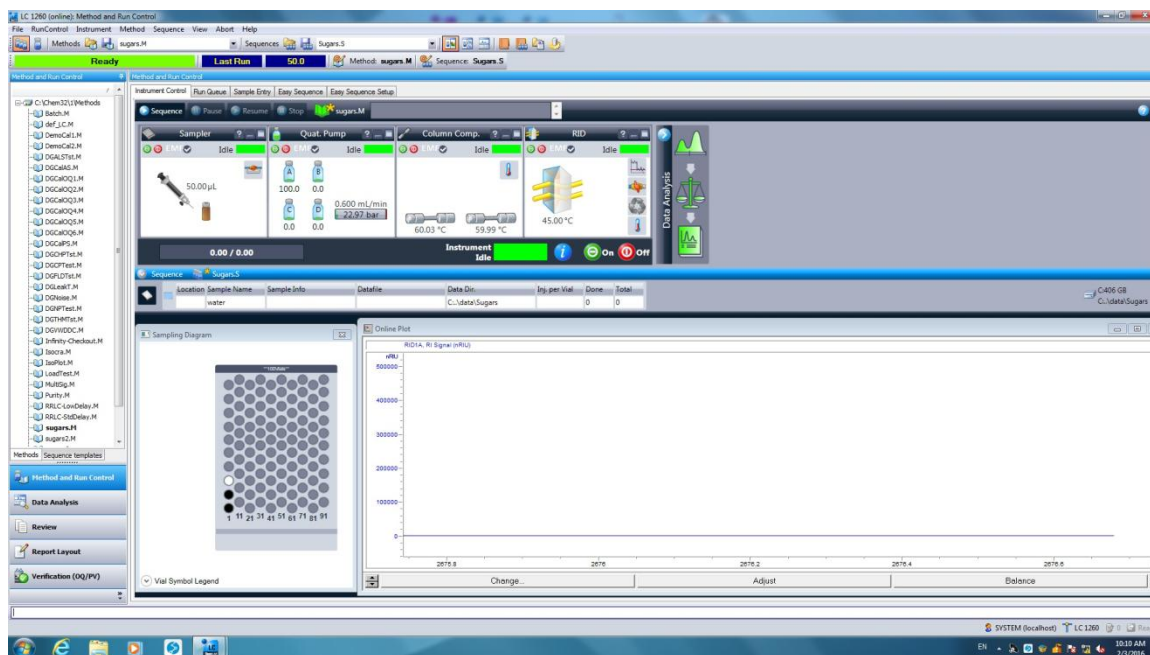
4.3	Ο θόρυβος είναι μικρότερος από $\pm 2,5 \times 10^{-9}$ RIU.
4.4	Η απόκλιση είναι 200×10^{-9} RIU/h
4.5	Ο ρυθμός μεταφοράς δεδομένων είναι 37 Hz
4.6	Διαθέτει σύστημα αυτόματης και ρυθμιζόμενης από το χειριστή, οπτικής και ηλεκτρονικής εξισορρόπησης καθώς και αυτόματο μηδενισμό
4.7	Αυτόματη βαλβίδα καθαρισμού κυψελίδας
4.8	Περιλαμβάνει βαλβίδα ανακύκλωσης του διαλύτη.
4.9	Περιλαμβάνει αισθητήρα ανίχνευσης τυχόν διαρροών
4.10	Μπορεί να ελεγχθεί και να προγραμματιστεί από το λογισμικό.
5	Λογισμικό με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:
5.1	Πλήρης έλεγχος και προγραμματισμός όλου του συστήματος και των επιμέρους μονάδων του.
5.2	Ταυτόχρονη εκτέλεση πολλαπλών λειτουργιών, όπως: ανάκτηση δεδομένων, επεξεργασία αποτελεσμάτων
6	Το σύστημα συνοδεύεται από τουλάχιστον μια στήλη κατάλληλη για την μέτρηση σακχάρων (γλυκόζη, ξυλόζη, μανόζη, αραβινόζη, φρουκτόζη κτλ), φουρφουράλης και 5-υδροξυ-μεθυλο φουρφουράλης
7	Το σύστημα συνοδεύεται από κατάλληλο ηλεκτρονικό υπολογιστή και ότι χρειάζεται για να συνδεθεί με αυτόν.

Διαδικασία έναρξης του χρωματογράφου

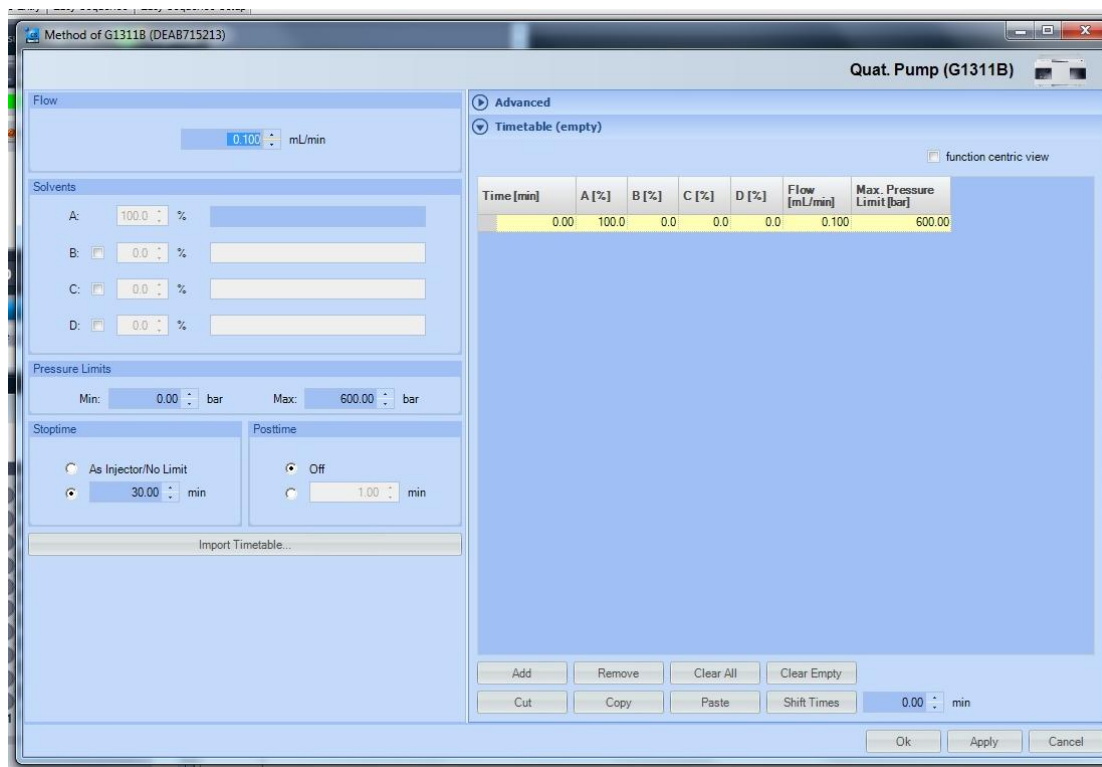
- 1) Ανοίγουμε το μηχάνημα, ανοίγουμε τον Η/Υ, πατάμε Online από αντίστοιχο εικονίδιο στο Desktop
- 2) Γεμίζουμε τη φιάλη στην κορυφή με καθαρό νερό και βυθίζουμε το φίλτρο, το οποίο πρέπει να είναι πάντα βυθισμένο.



- 3) Ανοίγουμε την Purge βαλβίδα αριστερόστροφα και δεν ξεβιδώνουμε τελείως
- 4) Βάζουμε το σωλήνα της αντλίας σε ένα μπουκάλι αποβλήτων
- 5) Πατάμε το πράσινο εικονίδιο On (Make device ready) στο πρόγραμμα του H/Y

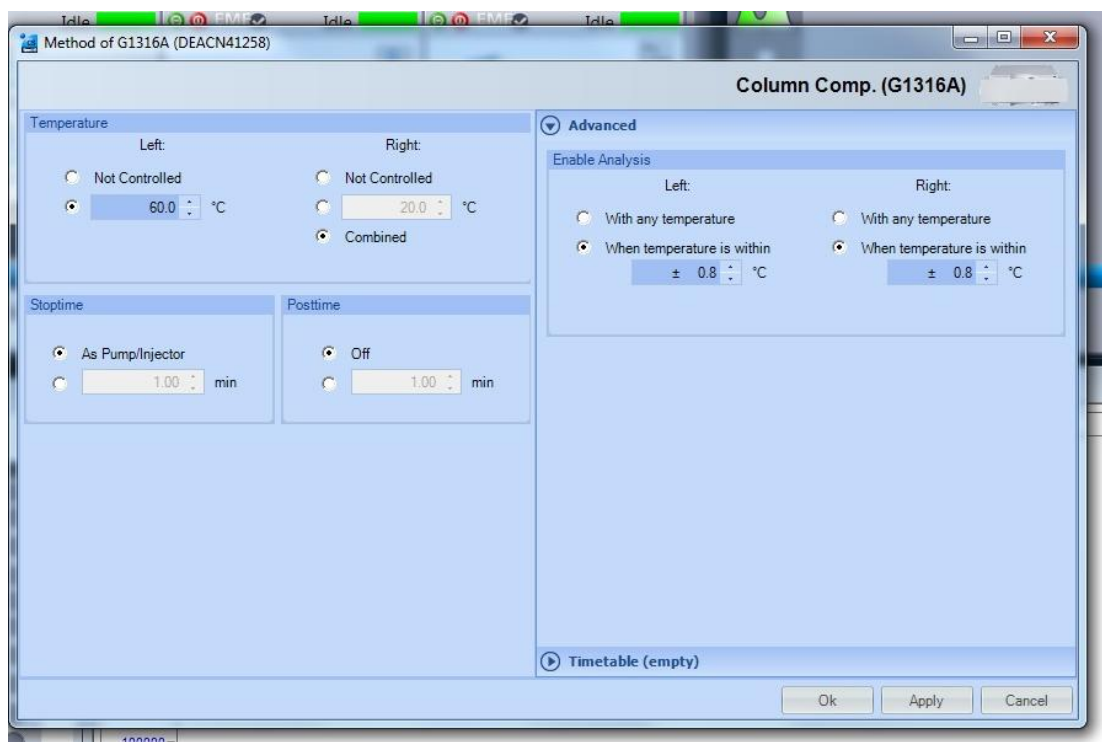


- 6) Κάνουμε δεξί κλικ στην περιοχή Quat.Pump → Method και θέτουμε Flow = 5 mL/ min. Φαίνεται επίσης από ποιο δοχείο θα κυκλοφορεί το νερό (A,B, C, D) και πατάμε Ok. Αφήνουμε για 3-5 min, ελέγχοντας η πίεση να μην ξεπερνά τα 10bar



- 7) Κάνουμε ξανά δεξί κλικ στην περιοχή Quat.Pump → Method και θέτουμε Flow = 2 mL/ min και κλείνουμε την Purge Βαλβίδα. Τοποθετούμε την ειδική σύνδεση στις εισόδους της στήλης
- 8) Ανοίγουμε ξανά την Purge Βαλβίδα
- 9) Τοποθετούμε τη στήλη (είσοδος δεξιά, έξοδος αριστερά) βάζοντας τις ειδικές υποδοχές και σφίγγοντας με τα αντίστοιχα κλειδιά
- 10) Συνδέουμε την έξοδο της στήλης με την είσοδο του ανιχνευτή IN
- 11) Βάζουμε το σωληνάκι WASTE στα απόβλητα. Στην περίπτωση που επιθυμούμε ανακύκλωση τοποθετούμε στο σωληνάκι WASTE στην κορυφή στο δοχείο με το νερό
- 12) Κλείνουμε την Purge βαλβίδα και αναμένουμε να φτάσει η θερμοκρασία του ανιχνευτή στους 45°C που είναι ορισμένη
- 13) Κάνουμε δεξί κλικ στην περιοχή του ανιχνευτή Rid και επιλέγουμε Open Purge Valve, περιμένουμε 15-20 min και κατόπιν κάνουμε πάλι δεξί κλικ στην περιοχή του ανιχνευτή Rid και επιλέγουμε Close

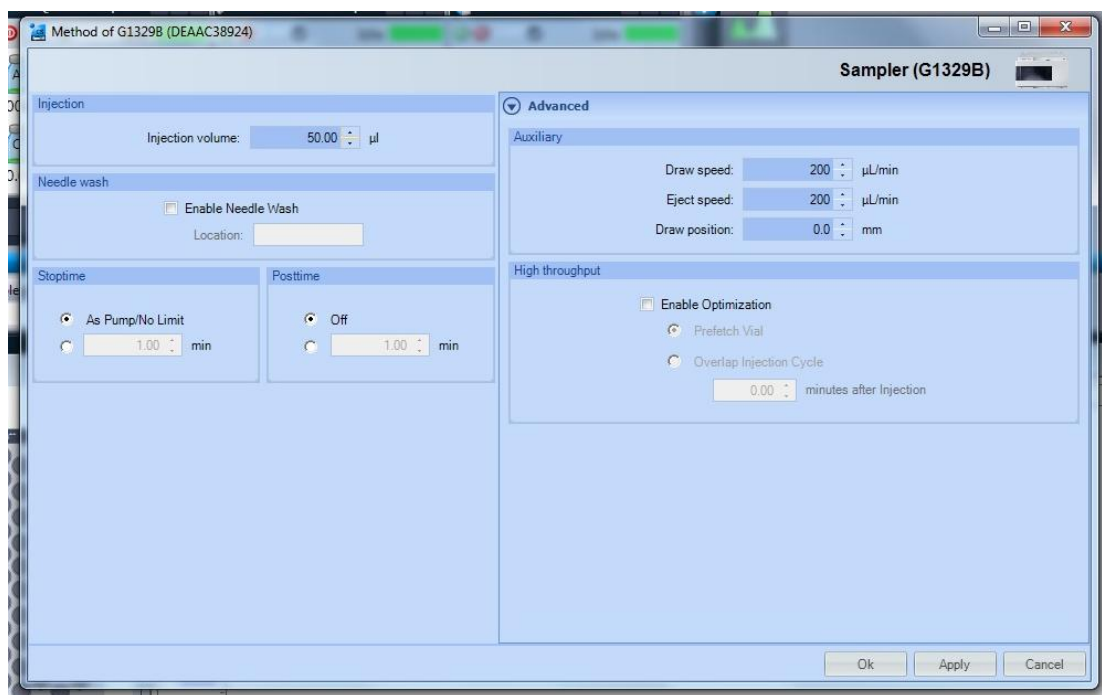
- 14) Ανεβάζουμε τη θερμοκρασία (ανά 10°C) κάνοντας δεξί κλικ → Method στην περιοχή Column. Comp και περιμένουμε 30-40 min για κάθε ανέβασμα της θερμοκρασίας



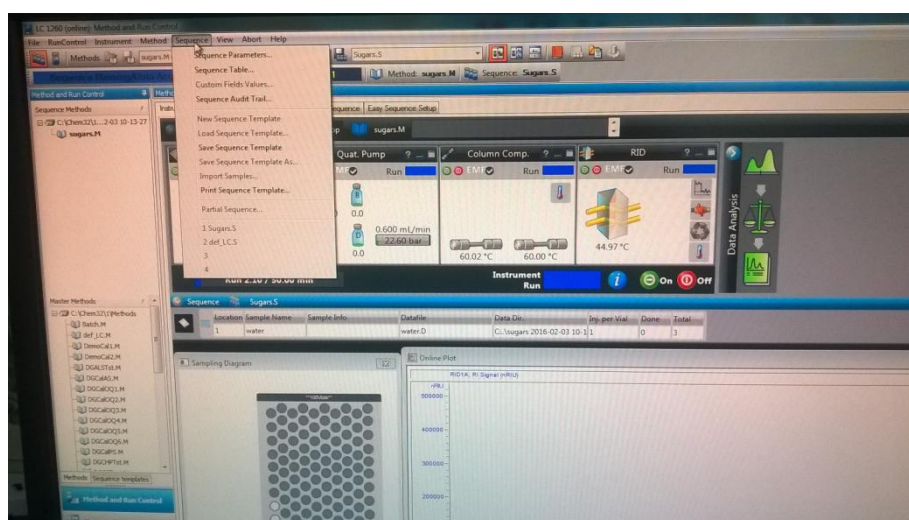
- 15) Αφού η θερμοκρασία φτάσει στους 60°C ανεβάζουμε τη ροή σταδιακά (ανά 0,1 ml/min) κάνοντας δεξί κλικ → Method στην περιοχή Quat. Pump και περιμένουμε 30-40 min για κάθε ανέβασμα της ροής

Διαδικασία μέτρησης

- 1) Θέτουμε καταρχήν τον όγκο του δειγματολήπτη π.χ injection volume 50 µL με δεξί κλικ στην περιοχή Sampler και επιλέγοντας Method

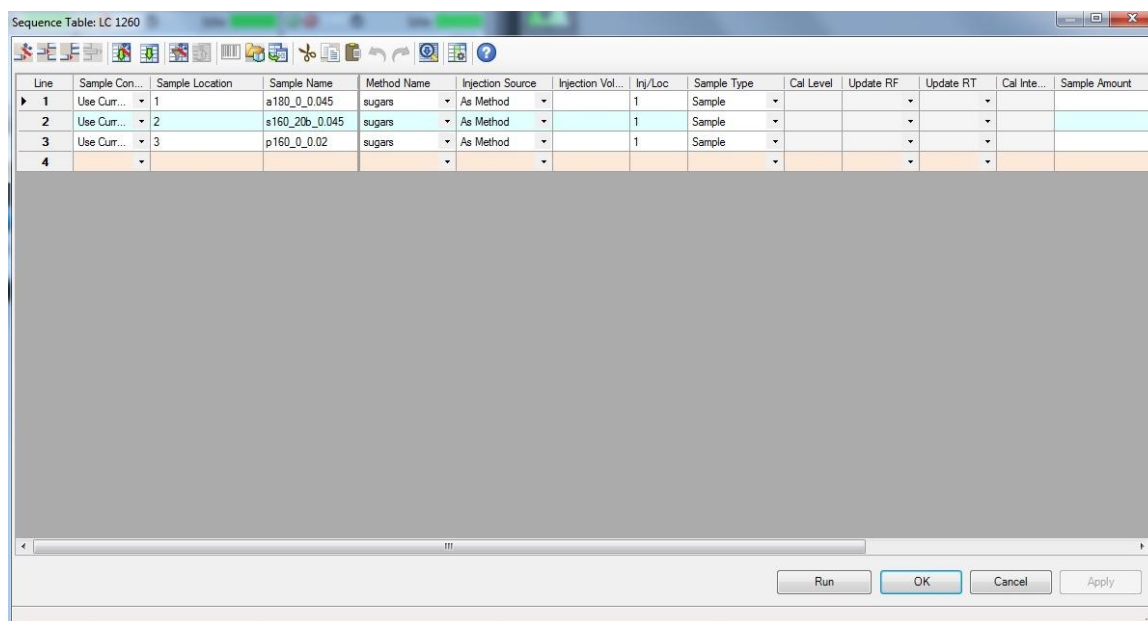


- 2) Στη συνέχεια από το menu Sequence→ Sequence Parameters καθορίζεται το Subdirectory, στο οποίο θα αποθηκευτεί η σειρά των μετρήσεων (Sequence)



- 3) Πάλι από το menu Sequence→ Sequence Table καθορίζονται το όνομα των δειγμάτων, η θέση τους (Sample Location), το όνομα της μεθόδου (Method Name) και το αρχείο δεδομένων (Data File). Στο σημείο αυτό μπορούν επίσης να καθοριστούν ο αριθμός των επαναλήψεων για κάθε δείγμα.

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ



4) Με δεξί κλικ στην περιοχή Quat. Pump → Method προσδιορίζουμε το χρόνο αναμονής για κάθε μέτρηση

5) Στη συνέχεια από το menu επιλέγουμε Sequence → Save Sequence Template as

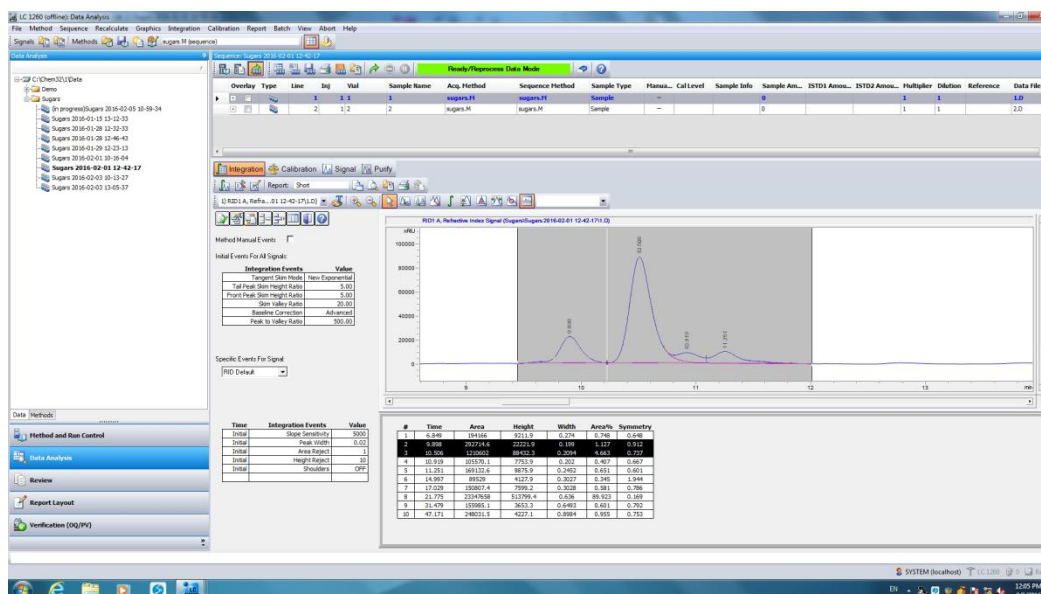
6) Πατάμε Balance στο διάγραμμα

7) Πατάμε Sequence Start και ξεκινά η μέτρηση

Παρακολούθηση αποτελεσμάτων

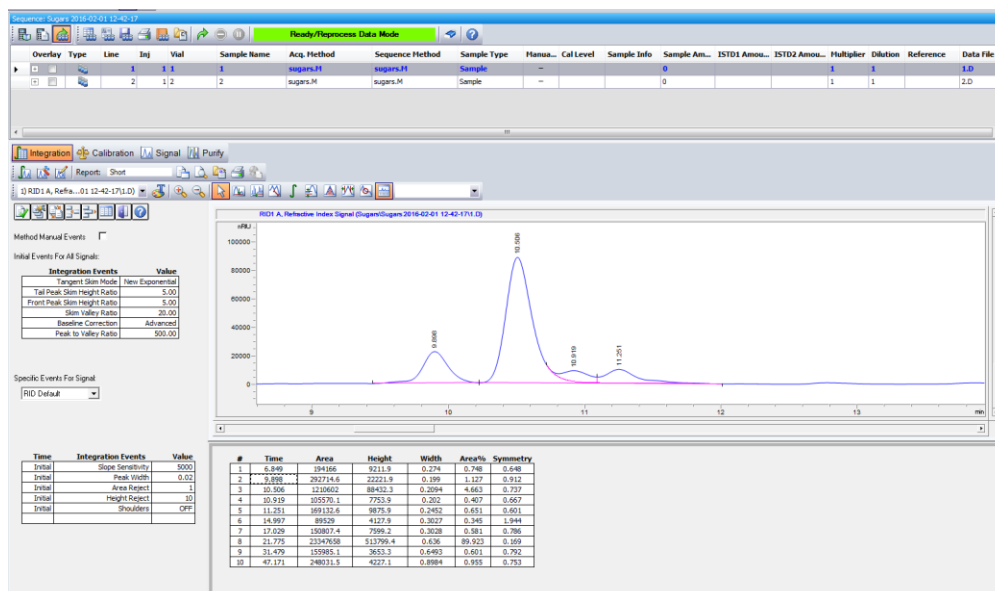
1) Από την Επιφάνεια Εργασίας επιλέγουμε Offline και στη συνέχεια κάτω αριστερά Data Analysis.

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ



2) Στην περιοχή επάνω αριστερά της οθόνης επιλέγουμε το folder Sugars και φαίνονται τα δεδομένα ανά σειρά μετρήσεων (εμφανίζεται η ημερομηνία της κάθε σειράς μετρήσεων)

3) Επιλέγουμε Integration και πηγαίνουμε στο εικονίδιο Edit/ Set Integration Events Table, οπότε εμφανίζονται όλες οι κορυφές του χρωματογραφήματος οι αντίστοιχοι χρόνοι και οι επιφάνειά τους. Θέτοντας Slope Sensitivity έναν μεγάλο αριθμό π.χ 500, εξαφανίζονται οι μικρές κορυφές.



4) Αποθηκεύονται οι μεταβολές με το αντίστοιχο εικονίδιο. Οι αλλαγές αποθηκεύονται κάθε φορά ανά Sequence

Μικροσκόπιο με παρελκόμενα για την αποθήκευση και επεξεργασία εικόνων με τη βοήθεια Η/Υ.



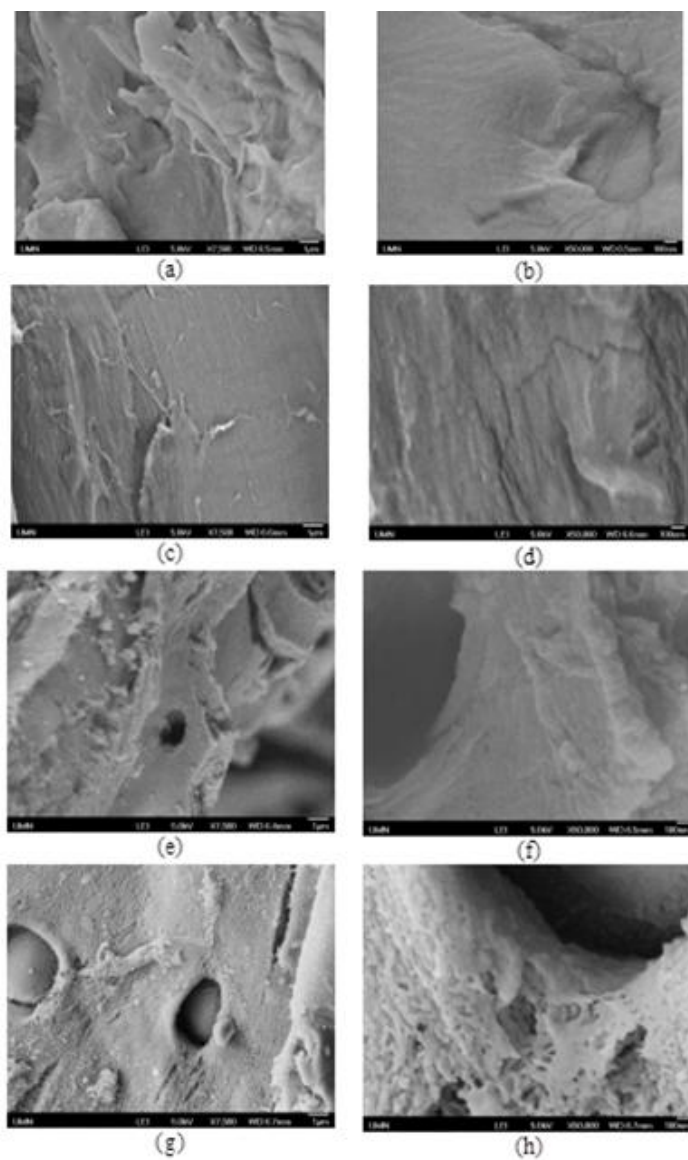
α/α	Μικροσκόπιο με παρελκόμενα για την αποθήκευση και επεξεργασία εικόνων με τη βοήθεια Η/Υ. Πρέπει να διαθέτει:
1	Κορμό ορθού μικροσκοπίου, για διερχόμενο και προσπίπτοντα φωτισμό, με ενσωματωμένη χειρολαβή (οπίσθιο μέρος) για την εύκολη μετακίνησή του, με δυνατότητα τοποθέτησης σε ειδική θήκη (βαλιτσάκι, κουτί) για την ασφαλή μεταφορά του, με ενσωματωμένα παρελκόμενα:
1.1	Αμφίπλευρους, ομοαξονικούς κοχλίες εστίασης, αδρής και λεπτής ρύθμισης (2.5mm/διαβάθμιση και 0.2mm/περιστροφή), με εύρος κίνησης 25mm, με ρυθμιζόμενη αντιολισθητική διάταξη, με τερματικό ανοδικού ορίου εστίασης, με μηχανισμό κλειδώματος του σημείου εστίασης της τράπεζας, με κοχλία κάθετης μετακίνησης του συμπυκνωτή κατά 28mm, με υποδοχή φίλτρων οπτικής (διαμέτρου 45mm).

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

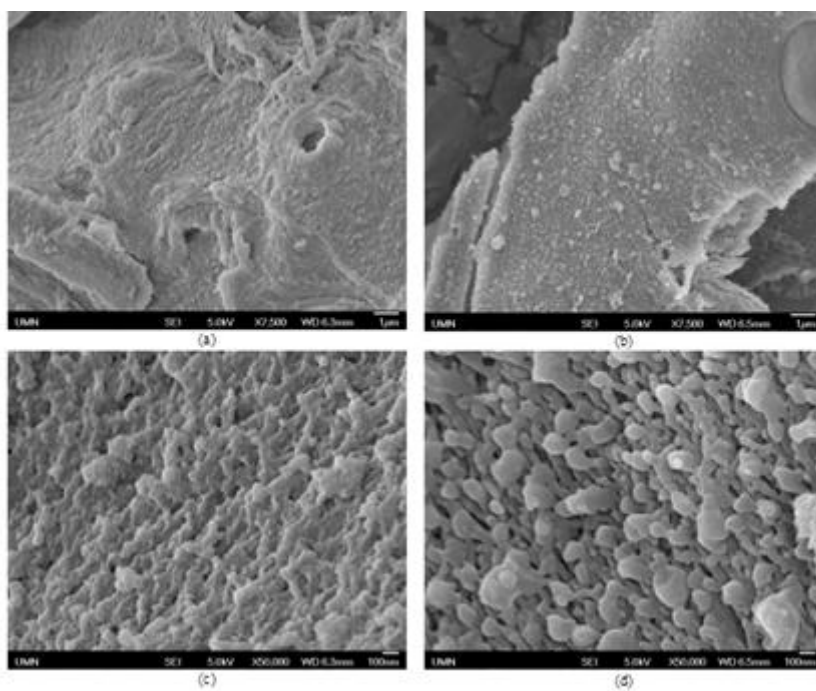
1.2	Εσωτερική πηγή φωτισμού, ισχύος 6V/30W, με ρυθμιζόμενο διάφραγμα, με ροοστάτη για την ρύθμιση της έντασης του φωτισμού, με διακόπτη On/Off.
1.3	Λυχνία αλογόνου, ισχύος 6V/30W.
1.4	Διοφθάλμια κεφαλή, ορθής παρατήρησης (τύπου Siedentopf), περιστρεφόμενη κατά 360ο, με εύρος οπτικού πεδίου FN20, με κλίση 30°, με ρυθμιζόμενη διακορική απόσταση 48-75mm, με ρυθμιζόμενη διόπτρα ± 5 στον ένα σωλήνα.
1.5	Προσοφθάλμιοι φακοί, μεγέθυνσης 10x, με εύρος οπτικού πεδίου FN20, με καλυπτρίδες αντιμυκητιακής προστασίας, ενσωματωμένοι στην κεφαλή με βίδες ασφαλείας (αποφυγή θραύσης τους κατά τη μετακίνηση).
1.6	Εργονομική μηχανική τράπεζα, ορθογώνια (x-y), διαστάσεων 188x134mm, με εύρος κίνησης 76x50mm, με κεραμική επίστρωση (ανθεκτική στη τριβή), με χειριστήρια στο δεξιό μέρος, με εργονομική ολίσθηση κατά τον ένα άξονα με το χέρι, με ενσωματωμένες βαθμονομημένες κλίμακες του 1mm.
1.7	Υποδοχέα δειγμάτων, δύο (2) θέσεων, με ελατήριο επαναφοράς και συγκρατητήρα στο αριστερό μέρος
1.8	Συμπυκνωτή φωτεινής δέσμης, τύπου Abbe, με αριθμητικό άνοιγμα NA1.25, με ρυθμιζόμενο διάφραγμα και αναγραφόμενη βαθμονομημένη κλίμακα, με δυνατότητα τοποθέτησης οπτικών στοιχείων για αντίθεση φάσης (PH) και σκοτεινό πεδίο (DF), με ειδική θέση ασφαλούς ενσωμάτωσης του φίλτρου εξισορρόπησης του λευκού χρώματος (αποφυγή θραύσης του σε περίπτωση μετακίνησης).
1.9	Υποδοχέα αντικειμενικών φακών, τεσσάρων (4) θέσεων.
1.10	Αντικειμενικοί φακοί (Plan Achromat C), επίπεδοι αχρωματικοί, μεγέθυνσης 4x/10x/40x, με αριθμητικό άνοιγμα NA0.10/0.25/0.65 αντίστοιχα, με απόσταση εργασίας WD18.5/10.5/0.60mm αντίστοιχα, με αντιμυκητιακή προστασία.
1.11	Φίλτρο διόρθωσης του λευκού χρώματος (Daylight Blue).
1.12	Λάδι εμβάπτισης ($n=1.516$), χωρητικότητας 8ccm.
1.13	Εργαλείο ρυθμίσεων και συναρμολόγησης.
1.14	Κάλυμμα μικροσκοπίου.
1.15	Καλώδιο τροφοδοσίας ρεύματος.
2	Πρόσθετοι Αντικειμενικοί Φακοί
2.1	Αντικειμενικός φακός (C Plan Achromat), επίπεδος αχρωματικός, ελαιοκαταδυτικός, μεγέθυνσης 100x, με εύρος πεδίου FN22, με απόσταση εργασίας WD0.15mm, με αριθμητικό άνοιγμα NA1.25, δεν απαιτεί καλυπτρίδα δείγματος, κατάλληλος μόνο για ορθό μικροσκόπιο

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

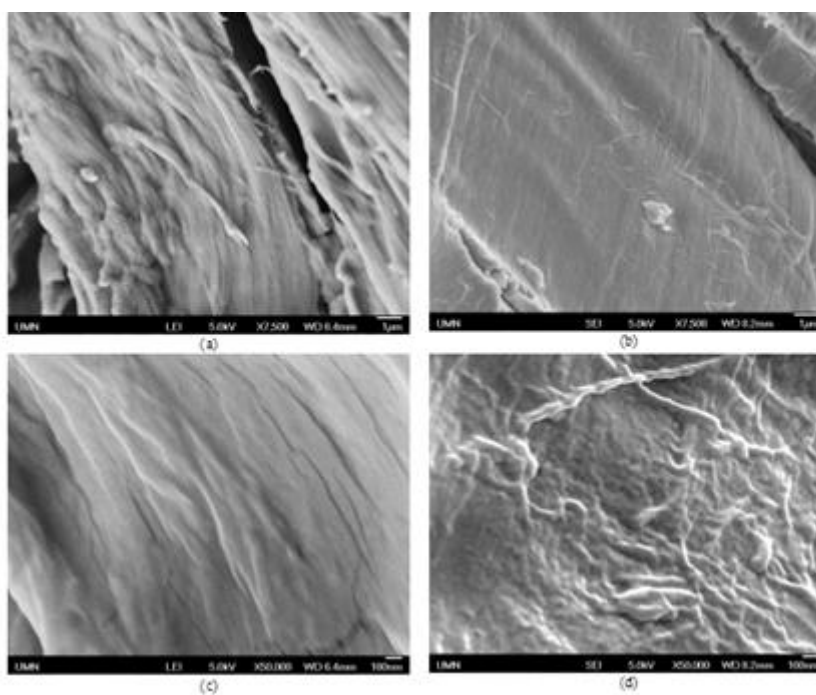
3	Πρόσθετη φωτογραφική έξοδος
3.1	Ενδιάμεσος σωλήνας οπτικής, με κάθετη φωτογραφική έξοδο, με επιλογή προβολής δύο (2) θέσεων 100/0, 20/80.
4	Πρόσθετος προσαρμογέας 1x (χωρίς φακό)
4.1	Πρόσθετος φωτογραφικός σωλήνας εστίασης, μεγέθυνσης 1x (χωρίς φακό), κατάλληλος για ενδιάμεσους σωλήνες φωτογράφισης
4.2	Ενδιάμεσος σωλήνας φωτογράφισης, τύπου C-mount, απαιτεί πρόσθετο φωτογραφικό σωλήνα εστίασης
5	Σύστημα αρχειοθέτησης ψηφιακής εικόνας
5.1	Ψηφιακή έγχρωμη κάμερα μικροσκοπίας, με ανάλυση 1.5 MegaPixels, με αισθητήρα CMOS 1/2.5", με ανάλυση εικόνας 1440x1080 Pixels, με βάθος χρώματος 8bit RGB, με χρόνους έκθεσης από 275usec έως 339msec, με προβολή σε πραγματικό χρόνο 10fps, με ενσωματωμένο φίλτρο IR, με προσαρμογέα C-mount, με ψηφιακή θύρα USB 2.0 και καλώδιο σύνδεσης, με λογισμικό ελέγχου (TWAIN Driver).



Scanning Electron Microscopy (SEM) micrographs for untreated pine sawdust (a, b) and autohydrolyzed pine sawdust at 160 °C (c, d) 200 °C (e, f) and 240 °C (g, h) for time 40 min. The magnification is X7,500 (left) and 50,000 (right).



SEM micrographs for Klason lignin from untreated (a, c) and autohydrolyzed at 240 °C for 40 min (b, d) pine sawdust.



SEM micrographs for untreated pine sawdust before (a, c) and after Cr⁶⁺ adsorption (b, d).

Επιτραπέζιο Περιθλασίμετρο Ακτίνων -X (XRD)

Η κρυσταλλογραφία ακτίνων X (X-ray crystallography) είναι ένα εργαλείο που χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της ατομικής και μοριακής δομής ενός κρυστάλλου, στον οποίο τα κρυσταλλικά άτομα προκαλούν σε μια δέσμη προσπιπτουσών ακτίνων X να περιθλάται σε πολλές ειδικές κατευθύνσεις. Μετρώντας τις γωνίες και τις εντάσεις αυτών των περιθλώμενων δεσμών, ένας κρυσταλλογράφος μπορεί να παράξει μια τρισδιάστατη εικόνα της πυκνότητας των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο. Από αυτήν την ηλεκτρονική πυκνότητα, μπορούν να προσδιοριστούν οι μέσες θέσεις των ατόμων στον κρύσταλλο, καθώς και οι χημικοί δεσμοί τους, η αταξία και διάφορες άλλες πληροφορίες.

Επειδή πολλά υλικά μπορούν να σχηματίσουν κρυστάλλους (άλατα, μέταλλα, ορυκτά, ημιαγωγοί, διάφορα ανόργανα/οργανικά/βιολογικά μόρια) η κρυσταλλογραφία ακτίνων X είναι βασική στην ανάπτυξη πολλών επιστημονικών πεδίων. Στις πρώτες δεκαετίες χρήσης της, αυτή η μέθοδος καθόριζε το μέγεθος των ατόμων, τα μήκη και τους τύπους των χημικών δεσμών και τις διαφορές ατομικής κλίμακας μεταξύ διαφόρων υλικών, ιδιαίτερα ορυκτών και κραμάτων. Η μέθοδος αποκάλυψε επίσης τη δομή και τη λειτουργία πολλών βιολογικών μορίων, συμπεριλαμβανομένων των βιταμινών, φαρμάκων, πρωτεϊνών και νουκλεϊκών οξέων όπως το DNA. Η κρυσταλλογραφία ακτίνων X εξακολουθεί να είναι ακόμα η κύρια μέθοδος χαρακτηρισμού της ατομικής δομής νέων υλικών και στη διάκριση υλικών που φαίνονται όμοια με άλλα πειράματα. Οι κρυσταλλικές δομές (crystal structures) με ακτίνες X μπορούν επίσης να εξηγούν ασυνήθιστες ηλεκτρονικές ή ελαστικές ιδιότητες υλικών, να ρίχνει φως σε χημικές αλληλεπιδράσεις και διεργασίες, ή να χρησιμεύει ως η βάση για σχεδίαση φαρμάκων.

Σε μέτρηση περίθλασης ακτίνων X μοναδικού κρυστάλλου, ένας κρύσταλλος τοποθετείται σε γωνιόμετρο (goniometer). Το γωνιόμετρο χρησιμοποιείται για να τοποθετήσει τον κρύσταλλο σε επιλεγμένους προσανατολισμούς. Ο κρύσταλλος βομβαρδίζεται με εστιασμένη με ακρίβεια μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X, παράγοντας πρότυπο περίθλασης κανονικά διαταγμένων σημείων γνωστών ως ανακλάσεις (reflections). Οι δισδιάστατες εικόνες που λαμβάνονται με διαφορετικές περιστροφές μετατρέπονται σε τρισδιάστατα πρότυπα πυκνότητας ηλεκτρονίων του κρυστάλλου χρησιμοποιώντας τη μαθηματική μέθοδο μετασχηματισμών Fourier, σε συνδυασμό με γνωστά χημικά δεδομένα του δείγματος. Εάν οι κρύσταλλοι είναι πολύ μικροί μπορεί να προκύψει χαμηλή ανάλυση (ασάφεια) ή ακόμα και σφάλματα, ή μη αρκετή ομοιομορφία στην εσωτερική τους σύσταση.

Η κρυσταλλογραφία ακτίνων X είναι συγγενής με αρκετές άλλες μεθόδους στον προσδιορισμό ατομικών δομών. Παρόμοια μοτίβα περίθλασης μπορούν να παραχθούν με σκέδαση ηλεκτρονίων ή νετρονίων, που ερμηνεύονται παρομοίως με μετασχηματισμό Φουριέ. Εάν μεμονωμένοι κρύσταλλοι επαρκούς μεγέθους δεν μπορούν να ληφθούν, διάφορες άλλες μέθοδοι ακτίνων X μπορούν να εφαρμοστούν για τη λήψη λιγότερο λεπτομερών πληροφοριών, τέτοιες μέθοδοι περιλαμβάνουν περίθλαση ίνας (fiber diffraction), περίθλαση σκόνης (powder diffraction) και (εάν το δείγμα δεν είναι κρυσταλλοποιημένο) σκέδαση ακτίνων X μικρής γωνίας (small-angle X-ray scattering ή SAXS). Εάν το εξεταζόμενο υλικό είναι διαθέσιμο μόνο με μορφή νανοκρυσταλλικής σκόνης ή πάσχει από πτωχή κρυσταλλικότητα, μπορούν να εφαρμοστούν οι μέθοδοι της ηλεκτρονικής κρυσταλλογραφίας (electron crystallography) για τον καθορισμό της ατομικής δομής.

Ακολουθούν τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά της εγκατάστασης του πλήρους επιτραπέζιου Περιθλασίμετρο ακτίνων -X (XRD). Συγκεκριμένα, του X-Ray Diffraction, XRD, Model D2 Phaser οίκου Bruker.



Δεν απαιτείται αναλυτική κατάσταση των πηγών ακτινοβολίας διότι διαθέτει μόνο μια συνήθη λυχνία ακτίνων-X που λειτουργεί από 300W, 10A για πρακτικά υψηλό χρόνο ζωής της λυχνίας (τεχνικό φυλλάδιο, σελ. 35 & 36). Σημειώνεται ότι η λυχνία του περιθλασιμέτρου D2 Phaser έχει μέγιστη ισχύ λειτουργίας 2,2KW ενώ η γεννήτρια του οργάνου έχει μέγιστη ισχύς 300W με μέγιστη ένταση 10mA (30KV x 10mA = 300W). Συνεπώς, δεν απαιτούνται πιστοποιητικά ραδιενεργών πηγών.

Η λυχνία ακτίνων-X του μηχανήματος είναι πλήρως θωρακισμένη ώστε κατά τη λειτουργία αυτού ο ρυθμός έκθεσης στην επιφάνειά του δεν ξεπερνά το 1μSv/hr.

Στους πίνακες ελέγχου υπάρχουν όργανα (διακόπτες και μετρητές) ενδεικτικά της τάσης, του ρεύματος της λυχνίας και του χρόνου ακτινοβολήσης. Αυτά είναι τοποθετημένα σε αυτοφωτιζόμενα κομβία για την άνετη ανάγνωση και μεταβολή των στοιχείων λειτουργίας των λυχνιών από τους ερευνητές του εργαστηρίου.

Το μηχάνημα έχει διαστάσεις 61×60×70 cm και έχει βάρος 96 kg

Λειτουργεί με ηλεκτρικό ρεύμα 90-250V και 50-60 Hz

Διαθέτει δικό του σύστημα ψύξης και δεν απαιτεί εξωτερική χρήση νερού ψύξης.

Λειτουργεί σε θερμοκρασία 5-37 °C.

Το Περιθλασίμετρο Ακτίνων-X θα παρέχει αποτέλεσμα λύσης δομών με τη μέθοδο Rietveld:

- Θα περιλαμβάνει την ποσοτικοποίηση των φάσεων, το βαθμό κρυσταλλικότητας και PONCKS.
- Θα πραγματοποιεί ανάλυση δομής συμπεριλαμβανομένης και αρχειοθέτησης, βελτίωση δομής κατά Rietveld, Ab-initio προσδιορισμό δομής και ανάλυση μικροδομής.
- Θα βασίζεται στην προσέγγιση των βασικών παραμέτρων που να επιτρέπει την αυτόματα άμεση ποσοτικοποίηση φάσης των κρυσταλλικών φάσεων που είναι να προσδιοριστούν υποστηρίζοντας επιπλέον την εύκολη ποσοτικοποίηση των άμορφων φάσεων, χωρίς την περαιτέρω ρύθμιση και βελτίωση των δεδομένων.

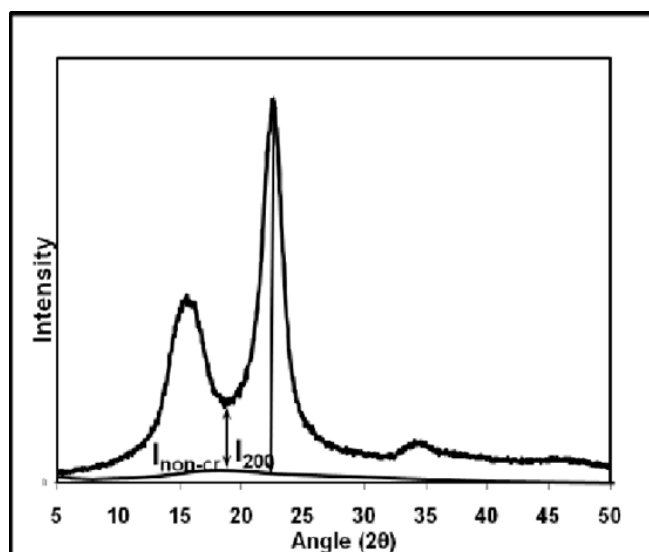
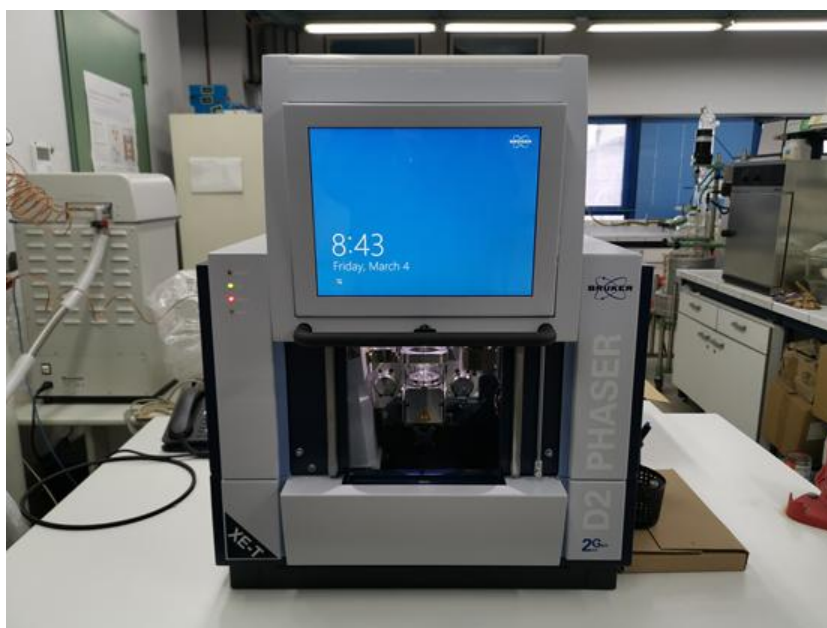
Το Περιθλασίμετρο Ακτίνων-X είναι συμβατό με τις διεθνείς αυστηρές απαιτήσεις/οδηγίες που σχετίζονται με την ασφάλεια των μηχανημάτων (π.χ. προστασία από κινούμενα μέρη), ασφάλεια από ακτίνες-X, ηλεκτρική ασφάλεια και την ηλεκτρομαγνητική συμβατότητα.

Το Περιθλασίμετρο Ακτίνων-X έχει «έγκριση τύπου» που χορηγείται από το Γερμανικό Εθνικό Ινστιτούτο Μετρολογίας (PTB) σε σχέση με την ασφάλεια από ακτίνες-X.

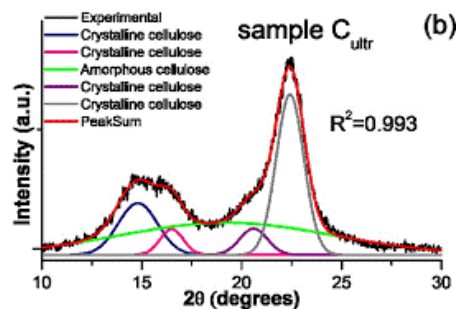
Το σύστημα είναι πλήρως συμβατό με την οδηγία CE και περιλαμβάνει:

- Οδηγία περί μηχανημάτων (2006/42/EC)
- Ηλεκτρολογικά μηχανήματα (2006/95/EC)
- Ηλεκτρομαγνητική Συμβατότητα (2004/108/EC)

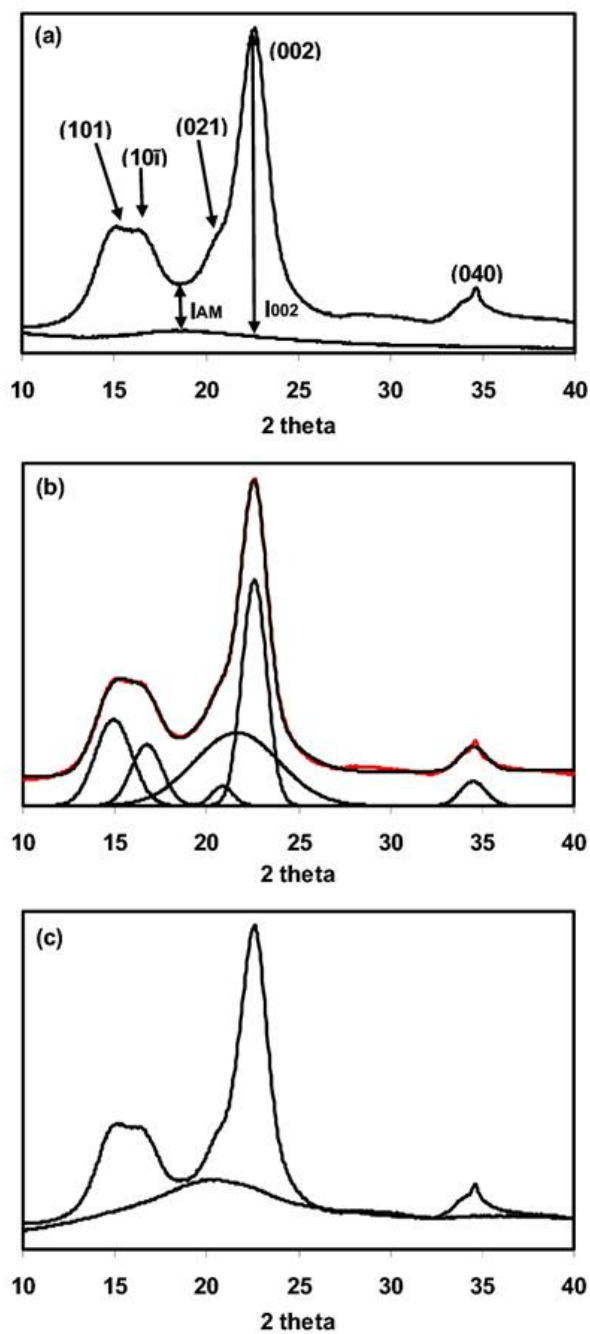
Αποτελέσματα - Ανάλυση



X-ray diffraction spectra of a cellulose I sample illustrating the peak height method.



X-ray diffraction spectra of a cellulose sample analysis.



X-ray diffraction spectra of a cellulose sample interpretation.

Καθορισμός των λειτουργικών ορίων, περιοριστικών επιπέδων δόσης και συνθηκών λειτουργίας.

Ορια δόσεων

- **Επαγγελματικά Εκτιθέμενοι:** Το όριο ενεργού δόσης για ολόσωμη έκθεση των επαγγελματικά εκτιθέμενων είναι 20mSv κατά τη διάρκεια ενός έτους και 100mSv κατά την περίοδο πέντε συνεχόμενων ετών. Επιπλέον, είναι δυνατόν η ετήσια ενεργός δόση κατά τη διάρκεια ενός μεμονωμένου έτους να φθάσει τα 50mSv, με την προϋπόθεση ότι τα πέντε προηγούμενα συνεχόμενα έτη, συμπεριλαμβανομένου και του τρέχοντος, η ενεργός δόση δεν έχει υπερβεί τα 100mSv.
- **Πληθυσμός:** Το όριο ενεργού δόσης για ολόσωμη έκθεση μεμονωμένων ατόμων του γενικού πληθυσμού είναι 1mSv κατά τη διάρκεια ενός έτους.
- **Περιοριστικά Επίπεδα Δόσεων (Dose Constraints),** για την παρούσα έκθεση και οι ισοδύναμοι ρυθμοί έκθεσης για τους επαγγελματικά εκτιθέμενους και τον πληθυσμό καθορίζονται ως εξής:

Επαγγελματικά εκτιθέμενοι	10mSv/yr ή 0.2mSv/wk
Πληθυσμός	0.5mSv/yr ή 0.01mSv/wk

Κίνδυνοι και προφυλάξεις κατά τη χρήση ακτίνων X

Θα ακολουθούνται οι παρακάτω οδηγίες:

- Προσοχή! Η ακτίνα μια λυχνίας ακτίνων X είναι πολύ ισχυρή.
- Κλείστε το σύστημα άμεσα σε περίπτωση που κάποιο καπάκι είναι χτυπημένο.
- Κλείστε το σύστημα άμεσα σε περίπτωση που το σύστημα ασφαλείας δείχνει να μην δουλεύει σωστά ή δε δουλεύει.
- Κλείστε το σύστημα άμεσα σε περίπτωση που η ακτινοπροστασία έχει εξασθενήσει
- Ποτέ μη χειρίζεστε ή τροποποιείτε το σύστημα ασφαλείας ή τμήματα αυτού. Απαγορεύεται αυστηρώς.
- Ποτέ μην αφαιρείτε βιδωμένες βίδες ή τμήματα που είναι βιδωμένα. Απαγορεύεται αυστηρώς.
- Ποτέ μην επεμβαίνετε σε συνδέσεις ή άλλα συστήματα σχετικά με την ασφάλεια.
- Πρέπει να τηρούνται αυστηρά οι τοπικοί έγκυροι κανονισμοί για τη λειτουργία αναλυτικών συστημάτων ακτίνων X.
- Σε περίπτωση αμφιβολιών για οτιδήποτε επικοινωνήστε με τον τοπικό αντιπρόσωπο της κατασκευάστριας εταιρείας.

Δεν είναι απαραίτητες επαγγελματικές εκθέσεις και εκθέσεις του κοινού.

Πρόγραμμα συντήρησης, δοκιμών και τακτικών ελέγχων του εξοπλισμού και εν γένει των συνθηκών λειτουργίας

Η προμηθεύτρια εταιρεία αναλαμβάνει να τοποθετήσει και να εγκαταστήσει τον εξοπλισμό και να τον παραδώσει σε πλήρη λειτουργία κατόπιν ελέγχου καλής λειτουργίας. Επίσης, αναλαμβάνει την εκπαίδευση του προσωπικού του Εργαστηρίου στο χειρισμό του. Το όργανο θα παραδοθεί σε πλήρη λειτουργία.

Η προμηθεύτρια εταιρεία θα βεβαιώσει ότι πραγματοποιήθηκε έλεγχος καλής λειτουργίας του οργάνου κατά την εγκατάσταση του οργάνου και πριν την τελική παράδοση στο εργαστήριο. Επίσης, προσφέρει:

- Ολοκληρωμένη επιστημονική και τεχνική υποστήριξη (εγκατάσταση – εκπαίδευση – συντήρηση – επισκευή).
- Συμβόλαια συντήρησης μέρους ή όλου του εργαστηριακού εξοπλισμού σας (καλύπτουν μια προληπτική συντήρηση ανά έτος, προσφέρουν εκπτώσεις σε εργασία/ανταλλακτικά και προτεραιότητα σε κλήσεις επισκευής).
- Πιστοποιητικά διακριβώσεων με ιχνηλασιμότητα προτύπων και αναφορά αβεβαιοτήτων.
- Παροχή τεχνικής υποστήριξης & ανταλλακτικών για χρονικό διάστημα δέκα (10) ετών.

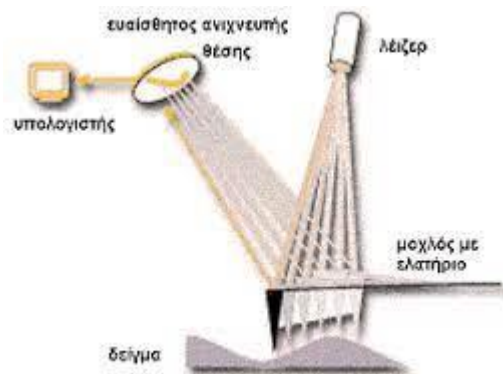
Όσον αφορά στη μελέτη θωρακίσεων, η λυχνία ακτίνων-X του μηχανήματος είναι πλήρως θωρακισμένη ώστε κατά τη λειτουργία αυτού ο ρυθμός έκθεσης στην επιφάνειά του δεν ξεπερνά το 1μSv/hr. Μέγιστη ασφάλεια ως προς τις ακτίνες X επιτυγχάνεται από δυο ανεξάρτητα κυκλώματα ασφάλειας.

Όσον αφορά στη διαχείριση εκτός χρήσης πηγών, η λυχνία ακτίνων-X, στο τέλος της ζωής της, θα παραληφθεί από την προμηθεύτρια εταιρεία.

Διευκρινίζεται ότι δεν χρησιμοποιούνται ραδιενεργές πηγές, συνεπώς δεν απαιτείται διαχείριση των παραγόμενων ραδιενεργών αποβλήτων, μέτρα για την τελική διάθεση των εν λόγω αποβλήτων, ανάλυση ατυχημάτων και διαδικασίες έκτακτης ανάγκης.

Μικροσκοπίο ακίδας -Atomic Force Microscope (AFM)

Το σύστημα μικροσκοπίου ακίδας -Atomic Force Microscope (AFM) ή μικροσκοπίο ατομικής δύναμης μας δίνει εικόνες των ατόμων που βρίσκονται πάνω σε μια επιφάνεια ή μέσα σ' αυτήν.



Το AFM δουλεύει στηριζόμενο στη σάρωση που εκτελεί μια λεπτή κεραμική ή από ημιαγώγιμο υλικό βελόνα, πάνω από μια επιφάνεια, κατά τον ίδιο περίπου τρόπο που η βελόνα ενός πικάπ σαρώνει τα αυλάκια ενός δίσκου βινυλίου.

Η αιχμή της βελόνας τοποθετείται στην άκρη ενός μοχλοβραχίονα που μπορεί να ταλαντεύεται ενώ είναι στερεωμένος στο άλλο άκρο, όπως περίπου ένας βατήρας καταδύσεων.



Καθώς η ακίδα έλκεται ή απωθείται από την επιφάνεια που σαρώνει, ο μοχλοβραχίονας αυτός αποκλίνει. Το μέγεθος της απόκλισης καταγράφεται από μια

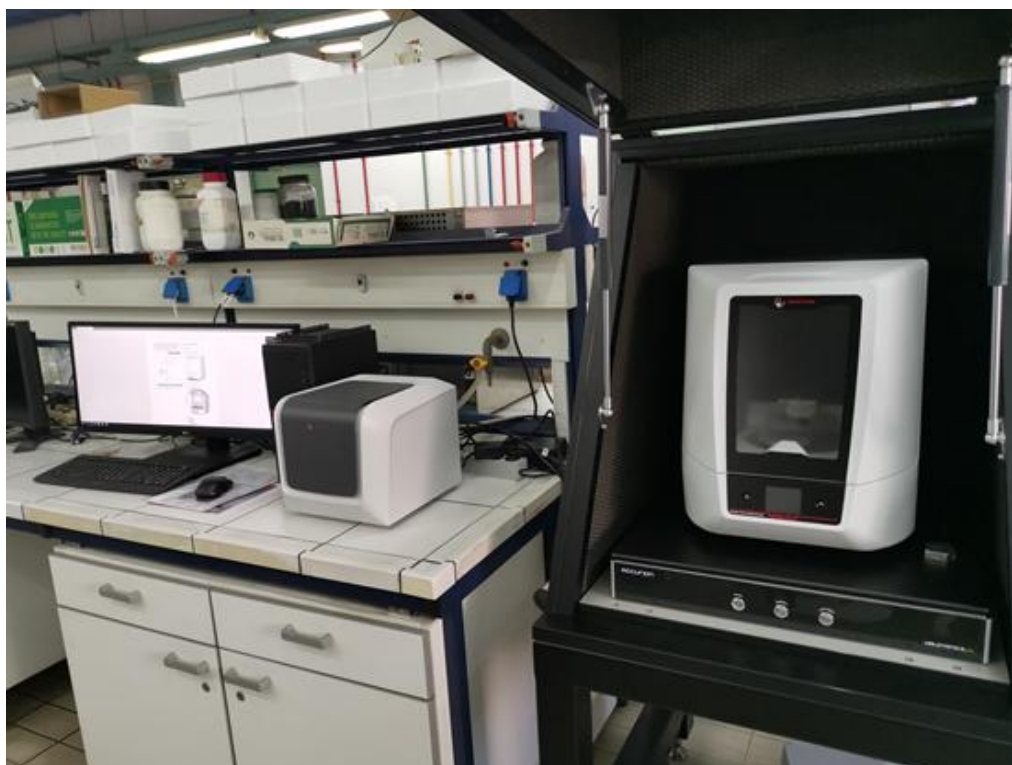
δέσμη λέιζερ η οποία ανακλάται σε αμβλεία γωνία από το άκρο του μοχλοβραχίονα που ταλαντώνεται. Το γράφημα της απόκλισης της δέσμης λέιζερ σε σχέση με τη θέση της ακίδας πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, μας δίνει την ανάλυση της επιφάνειας σε όρη και κοιλάδες που περιέχει αυτή. Μας δίνει δηλαδή τη μορφολογία της επιφάνειας.

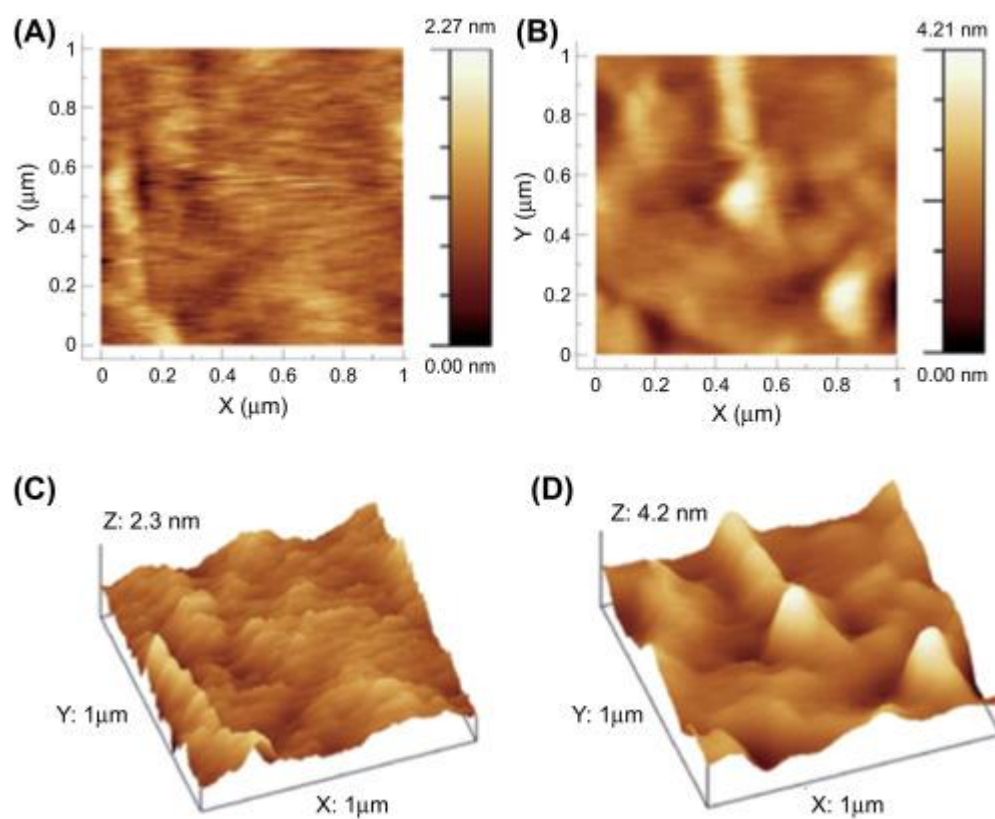
Το AFM μπορεί να δουλέψει με την ακίδα σε επαφή με το δείγμα, είτε με την ακίδα να χτυπά ελαφρά την επιφάνεια όπως περίπου κάνουν οι τυφλοί με τα μπαστούνια τους. Τότε καταγράφονται οι μεταβολές που παρατηρούνται ως προς τη σκληρότητα της επιφάνειας ή ως προς την τάση προσκόλλησης της ακίδας στην επιφάνεια.

Με τη μέθοδο της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, πετυχαίνουμε διακριτική ικανότητα επί της επιφανείας από Angstroms μέχρι μερικά μικρά του μέτρου. Η ακτίνα της ακίδας είναι της τάξης των 20 νανομέτρων. Η δύναμη που ασκείται μεταξύ ακίδας και επιφάνειας είναι της τάξης των 10^{-11} έως 10^{-6} N.

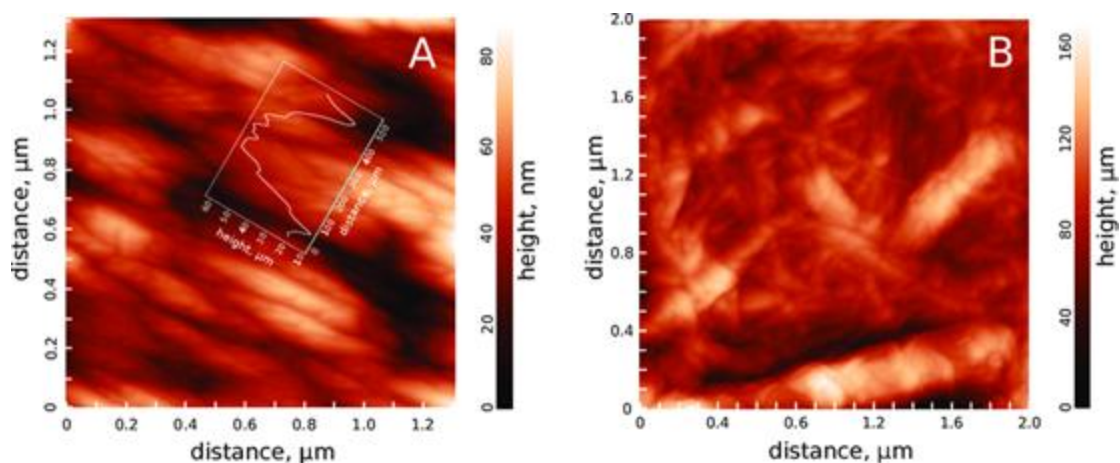
Άλλες παραλλαγές της μεθόδου είναι:

- Η μέθοδος μαγνητικής δύναμης, κατά την οποία η ακίδα είναι μαγνητική και έτσι οπτικοποιούνται οι μαγνητικές περιοχές του δείγματος.
- Η μέθοδος ηλεκτρικής δύναμης, κατά την οποία η ακίδα είναι φορτισμένη, και έτσι εντοπίζονται και καταγράφονται οι μεταβολές ως προς το φορτίο της επιφάνειας.

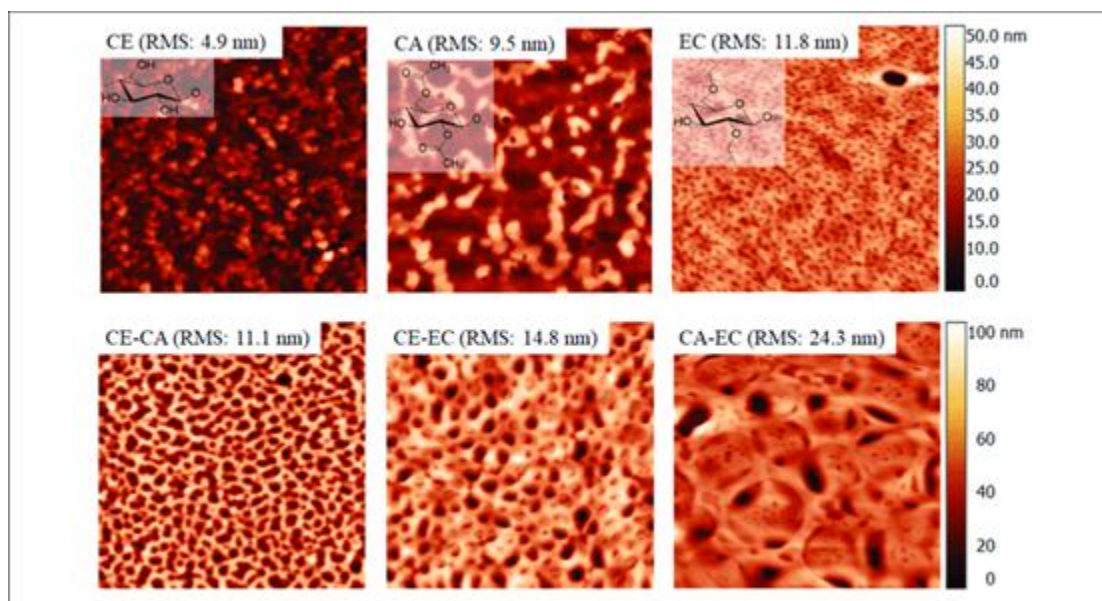




Atomic Force Microscopy - an overview.



Typical atomic force microscope (AFM) images of the dried cellulose hydrosol. Cellulose was passed through the high-pressure homogenizer but was not sonicated. Some regions were composed of the more-or-less parallel elements (A), while in others, the cellulose elements crossed (B). The inset in (A) shows the horizontal relief profile.



Atomic force microscopy height image of cellulose.

Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας πορωδών υλικών με τη μέθοδο Brunauer–Emmett–Teller (BET)

Ειδική επιφάνεια (Specific surface area) είναι μία ιδιότητα των στερεών, που ορίζεται ως ο λόγος της συνολικής εξωτερικής επιφάνειας προς τη αντίστοιχη μάζα του στερεού και συνήθως εκφράζεται με τη μονάδα, m^2/g . Είναι μια φυσική ιδιότητα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του τύπου και των ιδιοτήτων ενός υλικού, τόσο σε μακροσκοπικό επίπεδο, ή σε μικροσκοπικό επίπεδο, όταν αναφερόμαστε σε σωματίδια ή μικροσωματίδια.



Μέθοδοι μέτρησης

Οι τιμές που λαμβάνονται κατά τη μέτρηση μιας ειδικής επιφάνειας ενός υλικού εξαρτώνται από τη μέθοδο προσδιορισμού που χρησιμοποιείται. Σε τεχνικές μεθόδους με βάση την προσρόφηση, παράμετροι όπως το μέγεθος του προσροφητικού μορίου, τα επίπεδα κρυσταλλογραφίας της επιφάνειας, και η θερμοκρασία μέτρησης επηρεάζουν τη μέτρηση. Για το λόγο αυτό, εκτός από την πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική - μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (μέθοδος N_2 - BET), έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των σωματιδιακών υλικών σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και σε ελεγχόμενες κλίμακες, συμπεριλαμβανομένων της χρώσης με μπλε του μεθυλενίου, της προσρόφησης μέσω μονοαιθυλαιθέρα της αιθυλενογλυκόλης (μέθοδος EGME), την ηλεκτροκινητική ανάλυση προσρόφησης συμπλόκου - ιόντων και, επίσης, τη μέθοδο διατήρησης της πρωτεΐνης. Υπάρχουν συγκεκριμένα διεθνή πρότυπα - προδιαγραφές για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας, όπως το πρότυπο ISO 9277.

Η ειδική επιφάνεια, ως μέγεθος, μπορεί με απλό τρόπο να υπολογιστεί από μία μέτρηση της κατανομής του μεγέθους σωματιδίων, κάνοντας μία υπόθεση για το σχήμα των σωματιδίων. Αυτή η μέθοδος, ωστόσο, δεν λαμβάνει υπόψη την επιφάνεια που σχετίζεται με την υφή της ειδικής επιφάνειας των σωματιδίων.

Προσρόφηση

Η ειδική επιφάνεια μπορεί να μετρηθεί με τεχνική προσρόφησης χρησιμοποιώντας ισοθερμικές μετρήσεις βάσει της θεωρίας BET. Αυτό έχει το πλεονέκτημα της μέτρησης και των μικροεπιφανειών των λεπτών μικροδομών και της βαθιάς υφής στα σωματίδια. Ωστόσο, τα αποτελέσματα της ειδικής επιφάνειας μπορεί να διαφέρουν σημαντικά εξαρτώμενα από την προσροφώμενη ουσία που χρησιμοποιείται. Η θεωρία BET έχει εγγενείς περιορισμούς αλλά έχει και το πλεονέκτημα να είναι απλή και να παρέχει επαρκείς απαντήσεις, όταν τα στερεά σώματα είναι χημικώς παρόμοια. Σε σχετικά σπάνιες περιπτώσεις, εάν κριθεί απαραίτητο, μπορεί να εφαρμοστούν πιο πολύπλοκα μοντέλα που βασίζονται σε θερμοδυναμικές προσεγγίσεις ή στην κβαντική χημεία για τη βελτίωση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων, ωστόσο, με κόστος πιο περίπλοκων υπολογισμών που απαιτούν αναβαθμισμένη γνώση και κατανόηση από τον χειριστή της τεχνικής.

Ποροσίμετρο αζώτου για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας πορωδών υλικών με τη μέθοδο Brunauer–Emmett–Teller (BET)

1. Γενικά.

Είναι ταχύς και ακριβής, αναλυτής φυσικής ρόφησης, με αρχή λειτουργίας την κλασσική, στατική – ογκομετρική προσρόφηση, με το συνδιασμό ενός ζυγού με τον σωλήνα του δείγματος.

2. Δυνατότητες.

Ο αναλυτής πραγματοποιεί:

- α) Δοκιμές BET, ενός και πολλαπλών σημείων, σε επιφάνειες.
- β) Προσδιορισμό Langmuir, πολλαπλών σημείων.
- γ) Προσδιορισμό ισοθέρων προσρόφησης.
- δ) Προσδιορισμό συνολικού όγκου πόρων προσρόφησης, ενός σημείου.

3. Περιγραφή.

- α) Διάταξη αντλίας κενού, δύο σταδίων με kit σωλήνων.
 - β) Μονάδα προετοιμασίας του δείγματος, με δυνατότητα παράλληλης, παροχής αερίου, σε τουλάχιστον έξι δείγματα, με τη μέθοδο της ροής του αερίου.
- Η θερμοκρασία, κατά την απομάκρυνση του αερίου να είναι ρυθμιζόμενη, με εύρος από θερμοκρασία περιβάλλοντος έως 400°C.
- γ) Ρυθμιστή της πίεσης του αερίου, ενός σταδίου, με μανόμετρο για τη φιάλη, ενδείξεων 0-3000 psi και τελική πίεση 0-30 psi, βαλβίδα απομόνωσης και τους απαραίτητους συνδέσμους για τις φιάλες των αερίων.

- δ) σύστημα εκτόνωσης της πίεσης του αερίου, για λειτουργία σε συνδιασμό με το ρυθμιστή και αποφυγή καταστροφής του αναλυτή, σε περίπτωση βλάβης.
- ε) Πληκτρολόγιο εισαγωγής των παραμέτρων της δοκιμής.
- στ) Όλα τα απαραίτητα για τη λειτουργία της συσκευής, παρελκόμενα, όπως γραμμές εισόδου του αερίου, δοχεία dewar, ψύκτρες καθαρισμού, κλπ.

4. Τεχνικά χαρακτηριστικά

- α) Ελάχιστο εμβαδόν επιφάνειας ελέγχου δείγματος: 0.1m^2 .
- β) Ελάχιστο εμβαδόν ειδικής επιφάνειας: $0.01\text{ m}^2/\text{g}$.
- γ) Ελάχιστος όγκος πόρων: $4 \times 10^{-6}\text{ cm}^3/\text{g}$
- δ) Εύρος μετρούμενης πίεσης: 0-950 mm Hg, με ακρίβεια καλύτερη από $\pm 0.5\%$ και διακριτική ικανότητα 0.1 mm Hg
- ε) Χαρακτηριστικά υποδοχέων δείγματος: (i) Εξωτερική διάμετρος: 0.95 cm, τουλάχιστον, Μήκος: 15.5 cm, τουλάχιστον, Χωρητικότητα: 1.8cm^3 , τουλάχιστον, (ii) Εξωτερική διάμετρος: 1.9 cm, τουλάχιστον, Μήκος: 15.5 cm, τουλάχιστον, Χωρητικότητα: 6 cm^3 , τουλάχιστον.
- στ) Θερμοκρασία λειτουργίας: 0-35°C.
- ζ) Υγρασία λειτουργίας: 20-80% RH.
- η) Χρησιμοποιούμενα αέρια: άζωτο κυρίως. Επίσης, να παρέχεται δυνατότητα εκτέλεσης δοκιμών με αργό, διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, βουτάνιο και άλλα μη διαβρωτικά αέρια.
- θ) Διαθέτει δυνατότητα αυτοβαθμονόμησης με σύγχρονη μέθοδο, ώστε να αποφεύγεται η κατά περιόδους βαθμονόμηση

5. Λογισμικό.

Ο αναλυτής έχει τη δυνατότητα σύνδεσης με ηλεκτρονικό υπολογιστή και συνοδεύεται από κατάλληλο λογισμικό, με τις εξής δυνατότητες:

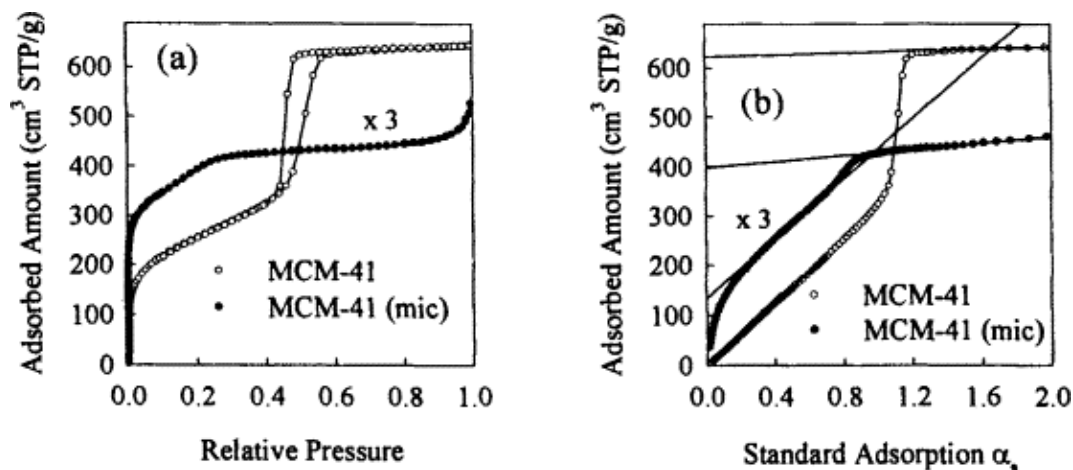
- α) Ελέγχου της συσκευής.
- β) Καταγραφής των δεδομένων και αποτελεσμάτων της δοκιμής.
- γ) Παρουσίασης αναφοράς της δοκιμής, γραφικά και με πίνακες.
- δ) Ελέγχου και άλλων όμοιων συσκευών.

Το λογισμικό λειτουργεί σε περιβάλλον windows.

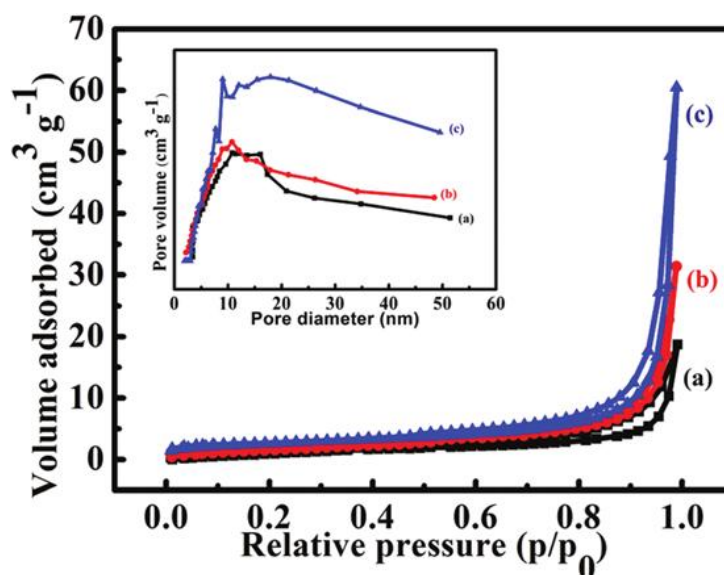


High-performance adsorption analyzer for measuring surface area, pore size, and pore volume of powders and particulate materials.

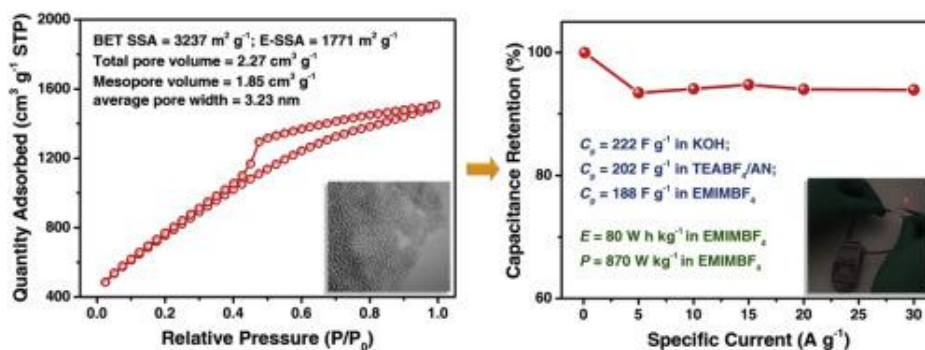
Αποξέσματα



Brunauer-Emmett-Teller Method.



The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area measured from nitrogen adsorption-desorption isotherms and the inset shows the corresponding pore size distribution of (a) PbMoO_4 , (b) CdMoO_4 and (c) $\text{PbMoO}_4/\text{CdMoO}_4$ on the Ni foam substrate.



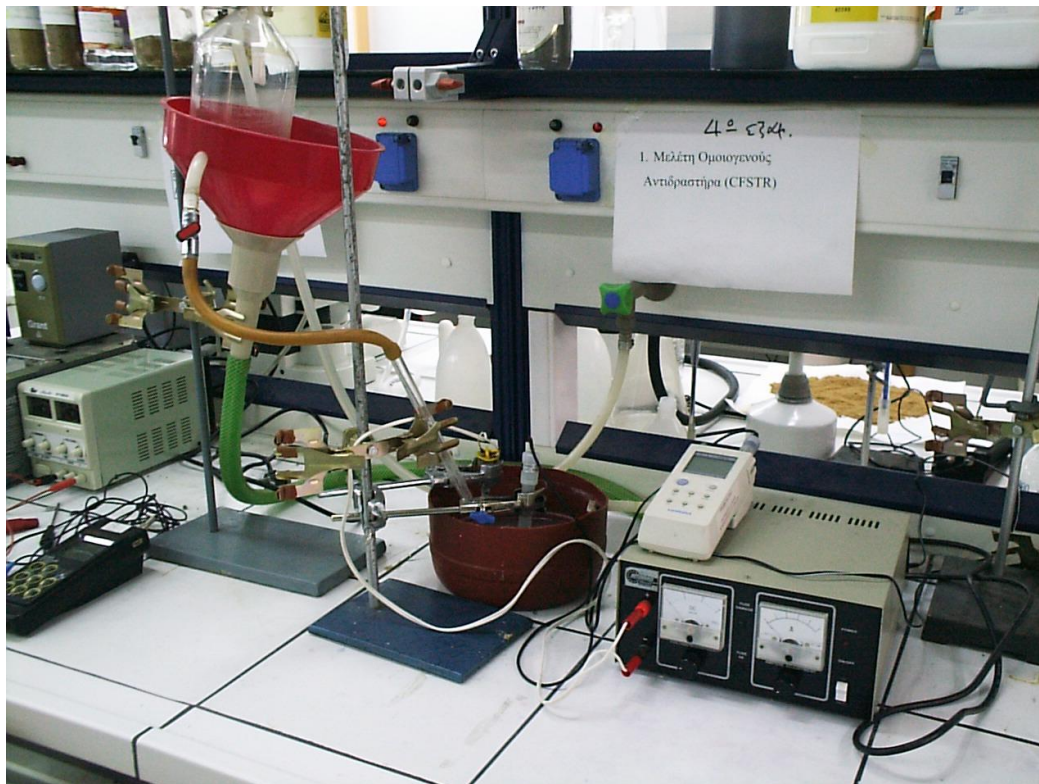
Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area.

Εργαστηριακή Άσκηση 2η. Μελέτη Ομοιογενούς Αντιδραστήρα (CFSTR)

Εξοπλισμός και υλικά

- (i) Αντιδραστήρας CFSTR ορθογωνικής διατομής ωφέλιμου όγκου 10x10x13 cm, εκροή στο πλάι σε ύψος 13cm και εισροή κάθετα στο κέντρο.
- (ii) Αναδευτήρας 7 speed.
- (iii) Ιοντόμετρο με επιλεκτικό ηλεκτρόδιο ιόντων χλωρίου .
- (iv) Παροχή νερού (βρύση).
- (v) Αποχέτευση νερού (νεροχύτης)
- (vi) Σύστημα σταθερής παροχής αποτελούμενο από δοχείο 1 L με εκροή στον πυθμένα, βάννα και υπερχειλίση εντός χωνιού που την οδηγεί στην αποχέτευση.
- (vii) Ελαστικές σωληνώσεις
- (viii) Σιφόνι, κύλινδρος ή ποτήρι ζέσεως με 10 ml διαλ. NaCl 10 % κ.ο.
- (ix) Ποτήρι 250 ml
- (x) Ογκομετρικός κύλινδρος 250 ml
- (xi) Χρονόμετρο ή ρολόι με δείκτη για δευτερόλεπτα

Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας



- (i) Γεμίζουμε το σύστημα σταθερής παροχής με νερό και το αφήνουμε να υπερχειλίζει.

- (ii) Με ανοιχτή κατά το μισό τη βάνα του συστήματος σταθερής παροχής γεμίζουμε τον αντιδραστήρα CFSTR μέχρι να αρχίσει να υπερχειλίζει
- (iii) Ρυθμίζουμε την ταχύτητα περιστροφής στον αναδευτήρα
- (iv) Μετράμε την παροχή της εκροής του CFSTR με τον ογκομετρικό κύλινδρο και το χρονόμετρο ($Q=\Delta V/\Delta t$) τρεις φορές
- (v) Βυθίζουμε το ιοντόμετρο στον CFSTR έτσι ώστε να απέχει αρκετά από τον πυθμένα και μετράμε την συγκέντρωση των χλωριόντων του αντιδραστήρα σε mmol/L τουλάχιστον τρεις φορές.
- (xii) Προσθέτουμε 10 ml διαλ. NaCl 10 % w/v.
- (vi) Καταγράφουμε τις τιμές του ιοντομέτρου κάθε 10 sec στο ειδικό έντυπο της εργαστηριακής άσκησης για 10 min συνολικά.

Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων

Πίνακας 0. Υπολογισμός Παροχής Q

Δt (sec)	ΔV (ml)	$Q=\Delta V/\Delta t$ (mL/sec)
10	66	6,60
10	67	6,70
10	66	6,60
10	67	6,70
10	65	6,50
10	68	6,80
	average	6,65

Πίνακας 1. Προσδιορισμός σημείου καμπής

$t_{\text{πειρ}}$ (sec)	$S=[Cl^-]$ (mmol/L)	$dS/dt= \Delta S/\Delta t$	$d^2S/dt^2 = \Delta^2 S/\Delta t^2$
0	0,009		
10	11,1	1,109	
20	13,6	0,250	-0,08591
30	15,2	0,160	-0,009
40	16,1	0,090	-0,007
50	16,7	0,060	-0,003
60	16,9	0,020	-0,004
70	17	0,010	-0,001
80	17	0,000	-0,001
90	16,8	-0,020	-0,002
100	16,7	-0,010	0,001
110	16,4	-0,030	-0,002
120	16,2	-0,020	0,001
130	15,8	-0,040	-0,002
140	15,5	-0,030	0,001
150	15,1	-0,040	-0,001

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

160	14,8	-0,030	0,001
170	14,4	-0,040	-0,001
180	14	-0,040	0
190	13,7	-0,030	0,001
200	13,3	-0,040	-0,001
210	12,9	-0,040	-1,80411E-17
220	12,6	-0,030	0,001
230	12,3	-0,030	1,76942E-17
240	11,9	-0,040	-0,001
250	11,6	-0,030	0,001
260	11,2	-0,040	-0,001
270	10,9	-0,030	0,001
280	10,6	-0,030	-1,76942E-17
290	10,3	-0,030	1,76942E-17
300	9,94	-0,036	-0,0006
310	9,63	-0,031	0,0005
320	9,37	-0,026	0,0005
330	9,09	-0,028	-0,0002
340	8,82	-0,027	1E-04
350	8,54	-0,028	-0,0001
360	8,27	-0,027	0,0001
370	8,01	-0,026	1E-04
380	7,75	-0,026	0
390	7,49	-0,026	0
400	7,26	-0,023	0,0003
410	7,03	-0,023	8,67362E-18
420	6,8	-0,023	-8,67362E-18
430	6,58	-0,022	0,0001
440	6,36	-0,022	0
450	6,14	-0,022	-9,02056E-18
460	5,94	-0,020	0,0002
470	5,75	-0,019	1E-04
480	5,55	-0,020	-1E-04
490	5,35	-0,020	0
500	5,17	-0,018	0,0002
510	4,99	-0,018	0
520	4,82	-0,017	1E-04
530	4,64	-0,018	-0,0001
540	4,48	-0,016	0,0002
550	4,31	-0,017	-0,0001
560	4,15	-0,016	0,0001
570	4,02	-0,013	0,0003
580	3,89	-0,013	1,31839E-17
590	3,75	-0,014	-0,0001

Παρατήρηση: Αν αντί για ιοντόμετρο χρησιμοποιηθεί παράμετρο και μετρηθεί το pH τότε η συγκέντρωση δίνεται από τον τύπο:

$$S = 10^{-pOH} = 10^{-(14-pH)}$$

Προκειμένου να μελετηθεί μια ο αντιδραστήρας, ως προς την ομοιογένεια των χαρακτηριστικών της, προσομοιάζεται με CFSTR και εκτιμώνται οι τιμές των παραμέτρων, βάσει της παραπάνω αποδειχθείσας σχέσης.

$$\ln(S - S_0) = \ln(S_a - S_0) - \frac{Q}{V_\lambda} t \quad (1)$$

όπου: S σε mmol/L, και ως χρονική τιμή $t=0$ θεωρούμε την χρονική στιγμή που εμφανίζεται το σημείο καμπής στην καμπύλη $S - t$ (δηλ. για $\Delta S/\Delta t = \min$ ή $\Delta^2 S/\Delta t^2 = 0$). Ο ιδανικός όγκος λειτουργίας V_λ αντιστοιχεί σε συνθήκες πλήρους ομοιογένειας και ισχύος της κινητικής εξίσωσης που έχει υιοθετηθεί (πρώτης τάξης).

Πίνακας 1α. Έστω $t_0=190$ sec το σημείο καμπής του Σχήματος 1.

$t = t_{\text{πειρ}} - t_0$ (sec)	S (mmol/L)
-190	0,009
-180	11,1
-170	13,6
-160	15,2
-150	16,1
-140	16,7
-130	16,9
-120	17
-110	17
-100	16,8
-90	16,7
-80	16,4
-70	16,2
-60	15,8
-50	15,5
-40	15,1
-30	14,8
-20	14,4
-10	14
0	13,7
10	13,3
20	12,9
30	12,6
40	12,3
50	11,9

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

60	11,6
70	11,2
80	10,9
90	10,6
100	10,3
110	9,94
120	9,63
130	9,37
140	9,09
150	8,82
160	8,54
170	8,27
180	8,01
190	7,75
200	7,49
210	7,26
220	7,03
230	6,8
240	6,58
250	6,36
260	6,14
270	5,94
280	5,75
290	5,55
300	5,35
310	5,17
320	4,99
330	4,82
340	4,64
350	4,48
360	4,31
370	4,15
380	4,02
390	3,89
400	3,75

Πίνακας 2

t (sec)	S (mmol/L)	ln[(S-S ₀)]	S _{θ_{εωρ}}	(S-S _{θ_{εωρ}}) ²
0	13,7	2,617	14,14	0,1978
10	13,3	2,587	13,69	0,1535
20	12,9	2,557	13,25	0,1249
30	12,6	2,533	12,83	0,0525

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

40	12,3	2,509	12,42	0,0140
50	11,9	2,476	12,02	0,0146
60	11,6	2,450	11,64	0,0013
70	11,2	2,415	11,26	0,0040
80	10,9	2,388	10,90	0,0000
90	10,6	2,360	10,55	0,0022
100	10,3	2,331	10,22	0,0071
110	9,94	2,296	9,89	0,0026
120	9,63	2,264	9,57	0,0034
130	9,37	2,237	9,27	0,0109
140	9,09	2,206	8,97	0,0146
150	8,82	2,176	8,68	0,0190
160	8,54	2,144	8,40	0,0185
170	8,27	2,112	8,14	0,0182
180	8,01	2,080	7,87	0,0183
190	7,75	2,047	7,62	0,0162
200	7,49	2,012	7,38	0,0124
210	7,26	1,981	7,14	0,0138
220	7,03	1,949	6,91	0,0135
230	6,8	1,916	6,69	0,0115
240	6,58	1,883	6,48	0,0103
250	6,36	1,849	6,27	0,0079
260	6,14	1,813	6,07	0,0048
270	5,94	1,780	5,88	0,0040
280	5,75	1,748	5,69	0,0038
290	5,55	1,712	5,51	0,0019
300	5,35	1,675	5,33	0,0004
310	5,17	1,641	5,16	0,0001
320	4,99	1,606	4,99	0,0000
330	4,82	1,571	4,84	0,0002
340	4,64	1,533	4,68	0,0016
350	4,48	1,498	4,53	0,0026
360	4,31	1,459	4,39	0,0057
370	4,15	1,421	4,25	0,0091
380	4,02	1,389	4,11	0,0081
390	3,89	1,356	3,98	0,0078
400	3,75	1,319	3,85	0,0102
				SUM=0,8233
				s=0,145291
				n=41
				f=n-p=41-2=39

Όπου $p = 2$ (αριθμός παραμέτρων υποδείγματος) και $n =$ αριθμός πειραματικών μετρήσεων

Γενικά, το πόσο καλά προσαρμόζεται ένα γραμμικό υπόδειγμα στις μετρήσεις, φαίνεται από το κατά πόσο ο συντελεστής προσδιορισμού $R^2 \rightarrow 1$, και το τυπικό σφάλμα της εκτίμησης $s \rightarrow 0$ (determination coefficient και standard error of estimate, αντίστοιχα).

Από την παλινδρόμηση της γραμμοποιημένης σχέσης (1) εκτιμώνται τα V_λ , S_a , S_0 και υπολογίζονται οι αποκλίσεις από τις αντίστοιχες μετρηθείσες τιμές τους

$$\text{Τυπικό σφάλμα εκτίμησης: } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - S_{\theta_{\epsilon\omega\rho,i}})^2}{n-p}} \quad (2)$$

$$s = \sqrt{\frac{SUM}{n-p}} \quad (2a)$$

$$\text{Πραγματικό σφάλμα εκτίμησης: } S_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - S_{\nu\pi\omicron\lambda,i})^2}{n-p}} \quad (3)$$

Όπου $p = 2$ (αριθμός παραμέτρων υποδείγματος) και $n =$ αριθμός πειραματικών μετρήσεων. Το $S_{\theta_{\epsilon\omega\rho}}$ υπολογίζεται από τη σχέση:

$$S_{\theta_{\epsilon\omega\rho,i}} = S_0 + (S_a - S_0)e^{-\frac{Q}{V_\lambda}t_i} \quad (4)$$

Το $S_{\nu\pi\omicron\lambda}$ υπολογίζεται από τη σχέση:

$$S_{\nu\pi\omicron\lambda,i} = S_0 + (S_a - S_0)e^{-\frac{Q}{V}t_i} \quad (5)$$

Αν θεωρήσουμε ως γενικό υπόδειγμα παλινδρόμησης τη γραμμική (ή γραμμοποιημένη) σχέση

$$y = A_0 + A_1 \cdot x \quad (6)$$

όπου $x = t$ και $y = \ln(S - S_0)$ τότε

Η αρχική τιμή S_o έχει προσδιοριστεί πειραματικά εκ των προτέρων και εισάγεται

$$\frac{Q}{V_\lambda} = -A_1,$$

$$\ln(S_a - S_o) = A_0 \Rightarrow S_a - S_o = e^{A_0} \Rightarrow S_a = S_o + e^{A_0}$$

εξωγενώς στο υπόδειγμα, άρα και στη γραμμοποιημένη σχέση της παλινδρόμησης.

Στην πράξη, είναι πιθανό να μην είναι γνωστή η ακριβής τιμή του S_o . Στην περίπτωση αυτή δίνουμε στο S_o διάφορες τιμές και υπολογίζουμε το τυπικό σφάλμα της εκτίμησης s . Η βέλτιστη τιμή του S_o προκύπτει για $s = \text{minimum}$.

Τελικά υπολογίζουμε το λόγο

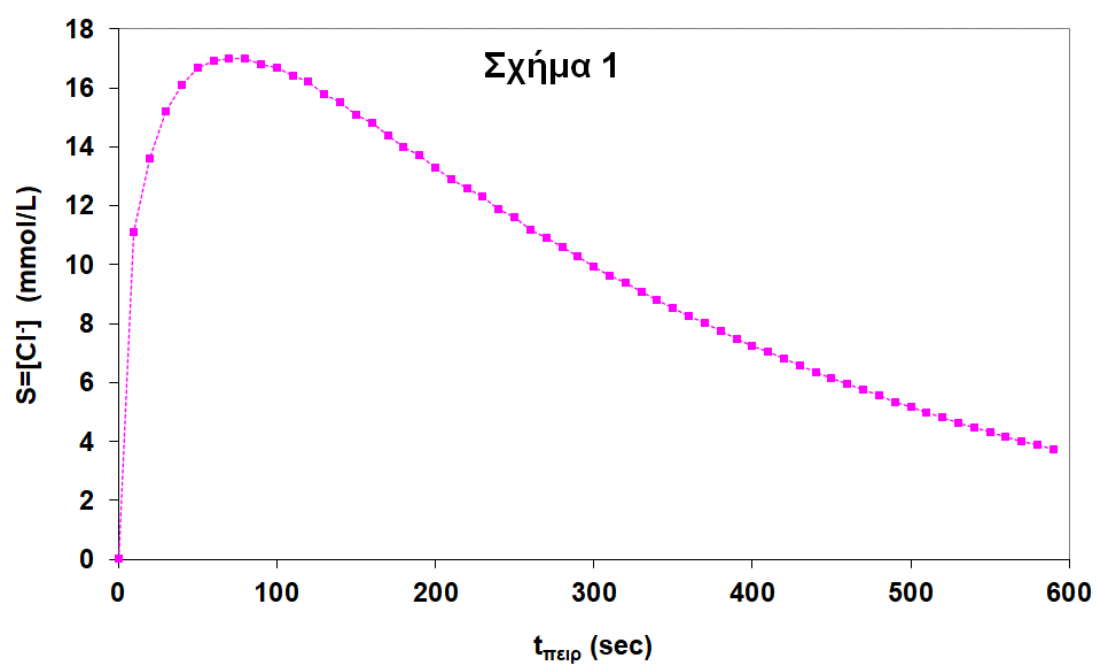
$$\alpha = \frac{V_\lambda}{V} \quad (6)$$

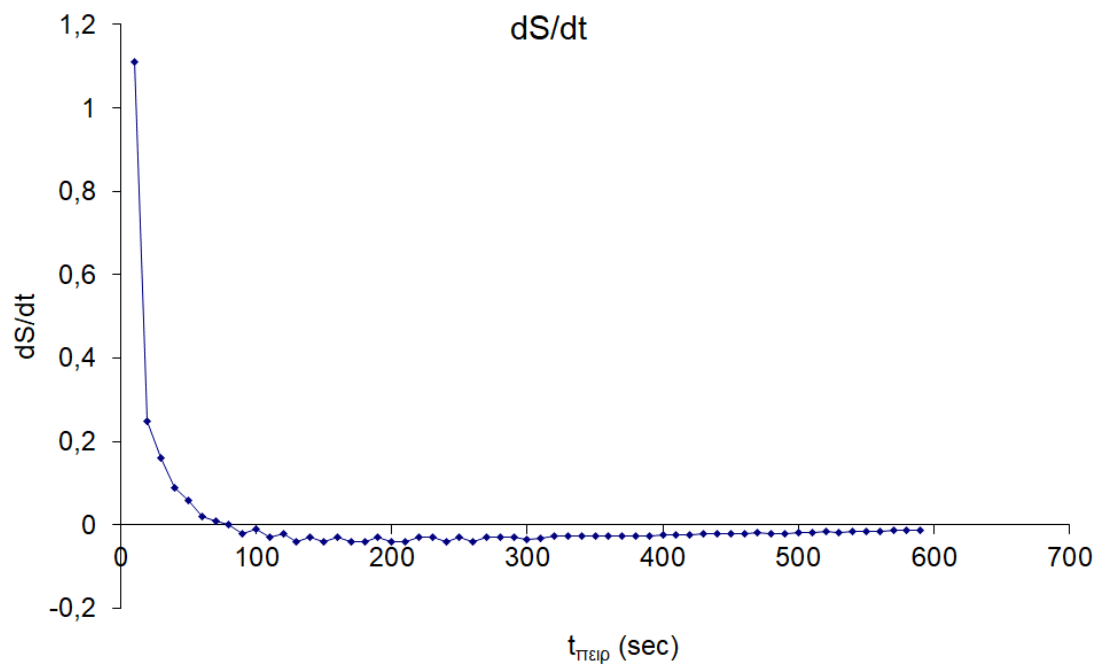
και

$$\alpha\% = \frac{V_\lambda}{V} \cdot 100 \quad (7)$$

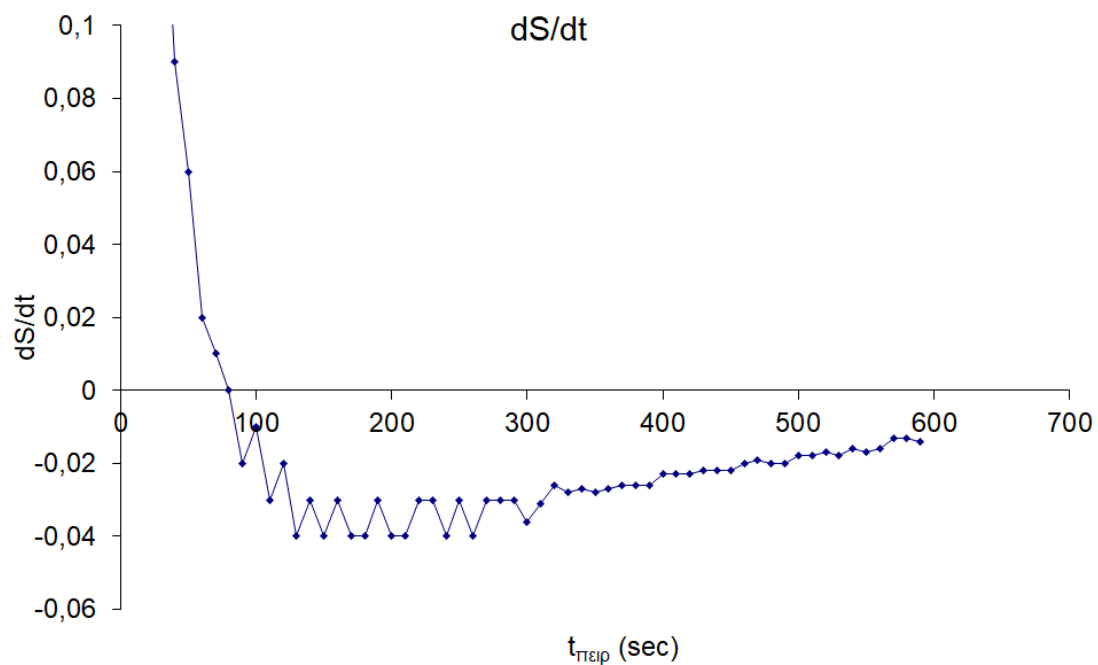
$$\text{Συντελεστής ανομοιογένειας } \beta = \frac{1}{\alpha} \quad (8)$$

t_o (sec)	190
S_o =	0,009000
A_o=ln(S_a-S_o)	2,649
S_a =	14,14
A₁	-0,003257
-A₁=Q/V_λ	0,003257
Q (mL/sec)	6,65
V (mL)	2200
V_λ (mL)	2042
Υδραυλικός χρόνος παραμονής, hydraulic residence time θ=V/Q	330,8
Ενεργός υδραυλικός χρόνος παραμονής, residence time θ_{active}=V_λ/Q	307,1
α=V_λ/V %	92,82%
β	1,077
SUM	0,8233
n	41
p	2
f=n-p	39
s	0,1453

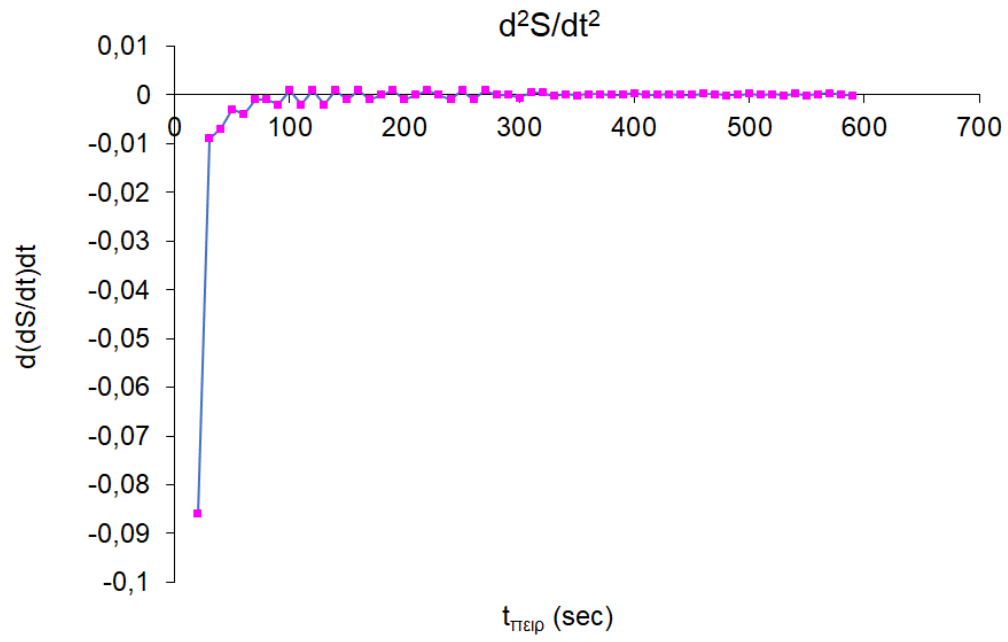




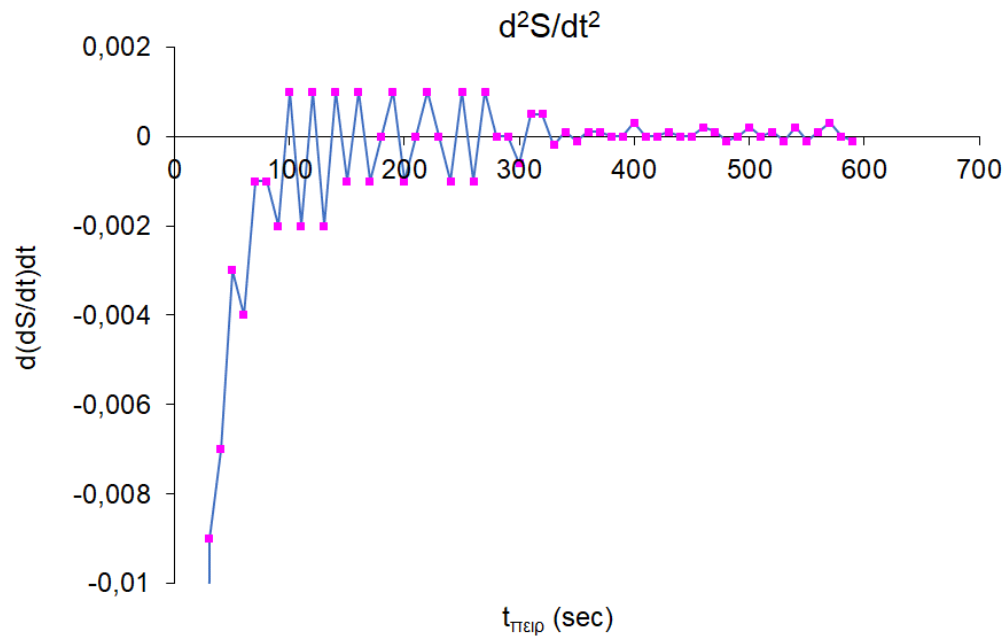
Σχ1α



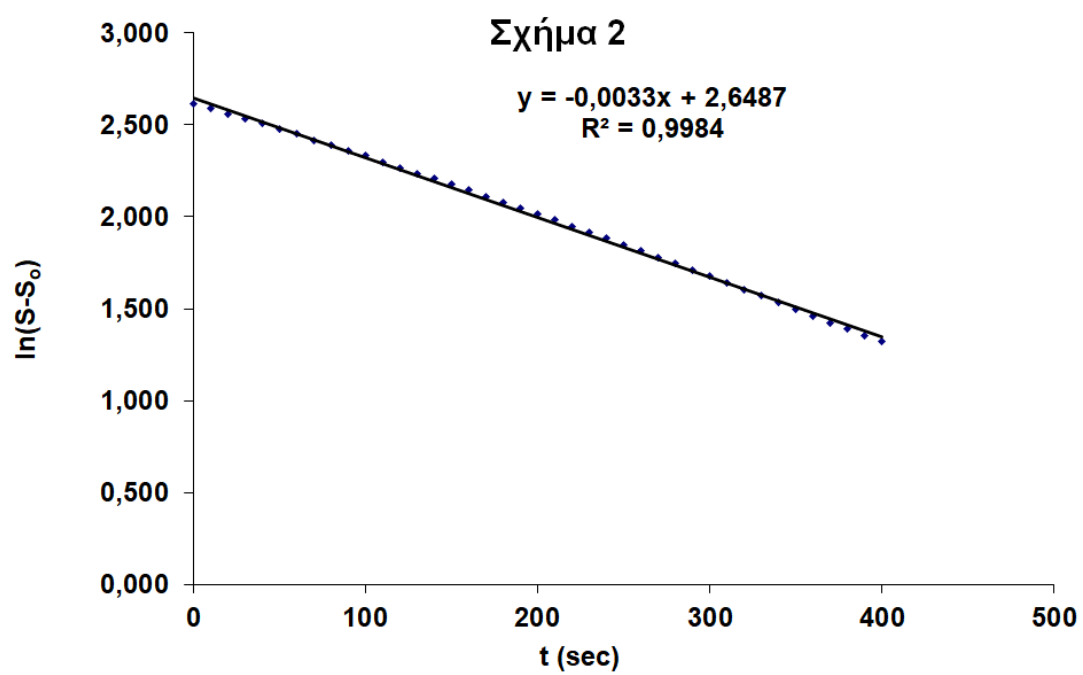
Σχ1α2. Αλλαγή κλίμακας κατακόρυφου άξονα.



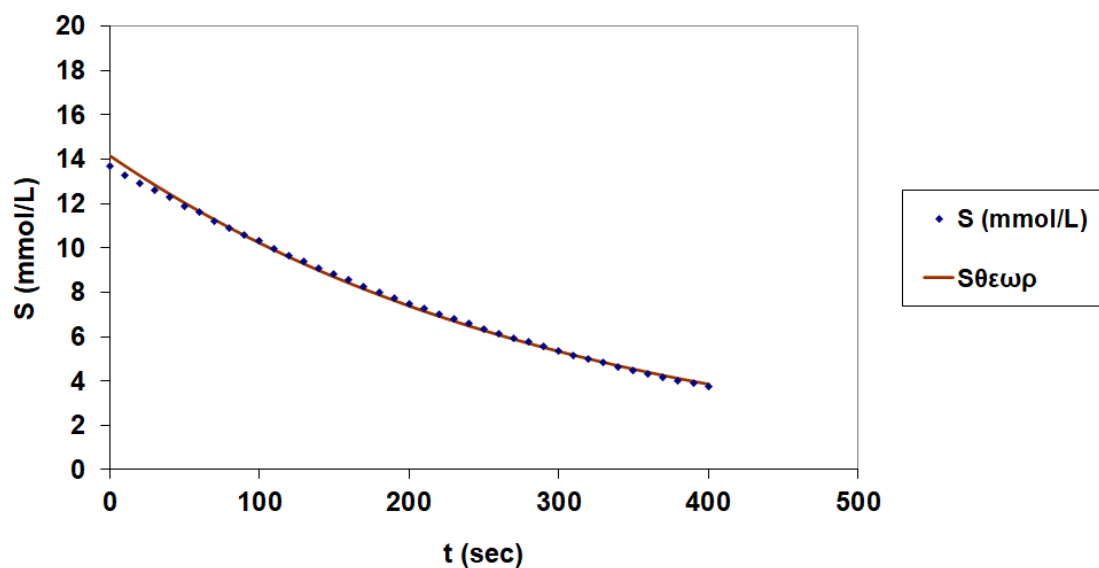
Σχ1β



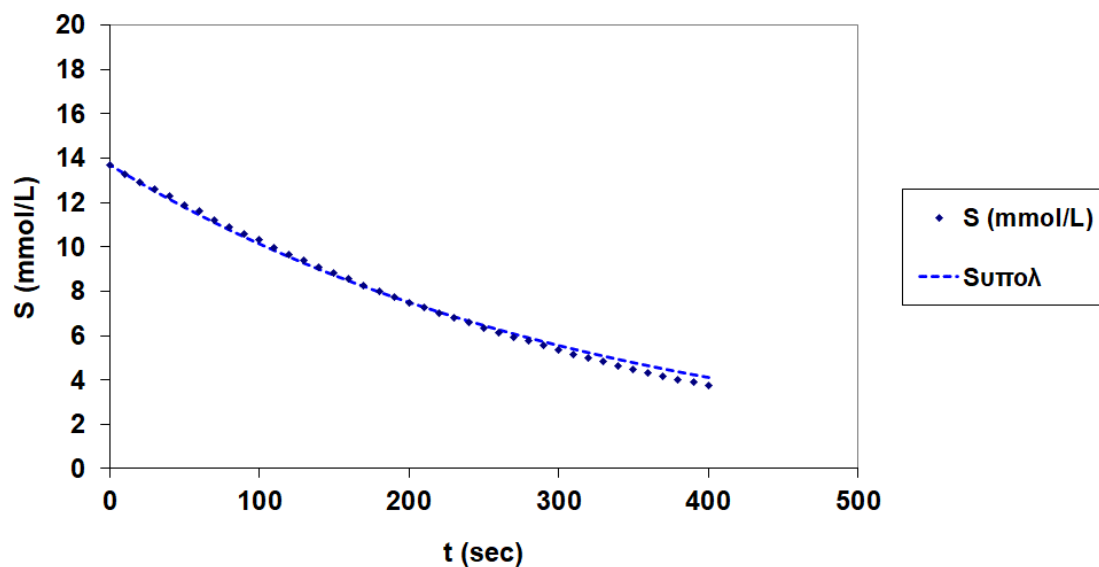
Σχ1β2



Σχήμα 3



Σχήμα 3α



Συμπεράσματα

Τι συμπεραίνετε για τον λειτουργικό όγκο του αντιδραστήρα και πως το εξηγείτε;

Π.χ. Ο λειτουργικός όγκος V_L του αντιδραστήρα είναι το 92,85% του πραγματικού (γεωμετρικού) όγκου V του αντιδραστήρα, λόγω φαινομένων καναλισμού κατά την ροή του νερού/αποβλήτου μέσω του αντιδραστήρα. Συνεπώς αποκλίνει από τον ιδανικό CFSTR.

Παράρτημα 1

Ημερομηνία:	
Ονοματεπώνυμο / υπογραφή φοιτητή	
Ομάδα:	

Πειραματικά αποτελέσματα: Άσκηση 2^η Μελέτη Ομοιογενούς Αντιδραστήρα (CFSTR)

Πίνακας Π1. Μέτρηση παροχής

$\Delta t(\text{sec})$	$\Delta V(\text{ml})$
10	66
10	67
10	66
10	67
10	65
10	68
	average

Πίνακας Π2. Αφού ρίξουμε ορισμένα mL ιχνηθέτη, για παράδειγμα δλμ. NaCl

$t_{\text{πειρ}} (\text{sec})$	$S=[\text{Cl}^-] (\text{mmol/L})$
0	0,009
10	11,1
20	13,6
30	15,2
40	16,1
50	16,7
60	16,9
70	17
80	17
90	16,8
100	16,7
110	16,4
120	16,2
130	15,8
140	15,5
150	15,1

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

160	14,8
170	14,4
180	14
190	13,7
200	13,3
210	12,9
220	12,6
230	12,3
240	11,9
250	11,6
260	11,2
270	10,9
280	10,6
290	10,3
300	9,94
310	9,63
320	9,37
330	9,09
340	8,82
350	8,54
360	8,27
370	8,01
380	7,75
390	7,49
400	7,26
410	7,03
420	6,8
430	6,58
440	6,36
450	6,14
460	5,94
470	5,75
480	5,55
490	5,35
500	5,17
510	4,99
520	4,82
530	4,64
540	4,48
550	4,31
560	4,15
570	4,02
580	3,89
590	3,75

Παράρτημα 2. Απόδειξη τύπου CFSTR

CFSTR (Continuous Flow Stirred Tank Reactor) ως μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων βασιζόμενη στην κινητική πρώτης τάξεως $r_s = -kS$ και στο ισοζύγιο θρεπτικού υποστρώματος στο βιοαντιδραστήρα .

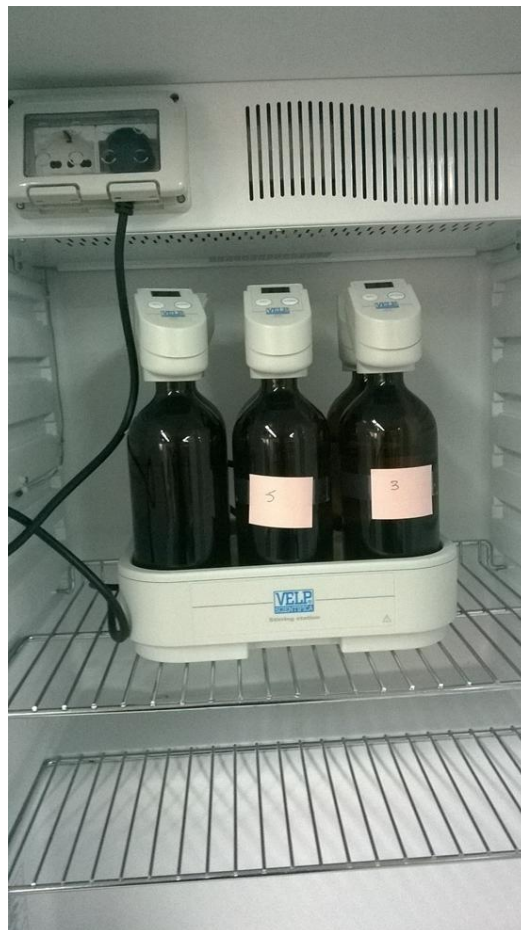
$$\frac{dS}{dt}V = Q_0S_0 - Q_0S + r_sV$$

Για συνθήκες σταθεροποιημένης κατάστασης έχουμε $\frac{dS}{dt} = 0$ και επομένως το παραπάνω ισοζύγιο θρεπτικού υποστρώματος γράφεται ως εξής :

$$Q_0S_0 = Q_0S + kSV \Rightarrow Q_0S_0 = S(Q_0 + kV) \Rightarrow \frac{S}{S_0} = \frac{Q_0}{Q_0 + kV} \rightarrow \frac{S_e}{S_0} = \frac{1}{1 + kt}$$

$$\text{όπου } t = \frac{V}{Q_0} \quad , \quad S_e = S$$

Παράρτημα 3. Μέτρηση Βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Biochemical Oxygen Demand - BOD)



Συσκευή Μέτρησης Βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Biochemical Oxygen Demand - BOD)

α/α	Συσκευή μέτρησης BOD
1	Το σύστημα BOD έχει χωρητικότητα 6 φιαλών 500ml
1.1	Φέρει μαγνητικό αναδευτήρα 6 θέσεων για την ταυτόχρονη ανάδευση και των 6 φιαλών
1.2	Ο έλεγχος της πίεσης σε κάθε φιάλη πραγματοποιείται με ηλεκτρονικούς αισθητήρες πίεσης.
1.3	Κάθε αισθητήρας έχει οθόνη για την απευθείας ένδειξη της τιμής του BOD σε mg/Lt.

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

1.4	Έχει μνήμη για την καταχώρηση 5 τιμών BOD ανά 24ωρο.
1.5	Περιοχές μετρήσεων: 90ppm, 250ppm, 600ppm, 999.
1.6	Το παραγόμενο CO ₂ δεσμεύεται με χάπια LiOH που θα τοποθετούνται στην φιάλη μαζί με το θρεπτικό υλικό πριν την έναρξη της διαδικασίας
1.7	Η συσκευή προσφέρεται πλήρης με 6 φιάλες BOD και 6 αισθητήρες και τη συσκευή μαγνητικού αναδευτήρα των 6 θέσεων.
2	Επειδή η διαδικασία επώασης απαιτεί η διεργασία να πραγματοποιηθεί σε σταθερή θερμοκρασία, συνοδεύεται από επωαστικό κλίβανο με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:
2.1	Ψυχώμενος επωαστικός κλίβανος χωρητικότητας έως 64 lt.
2.2	Περιοχή θερμοστάτησης 20°C με ακρίβεια $\pm 0.5^\circ\text{C}$.
2.3	Είναι κατάλληλος και για την θερμοστάτηση συσκευών BOD.
2.4	Φέρει 1 πρίζα σούκο με τάση 230V για την τροφοδοσία συσκευών που θα τοποθετηθούν μέσα στον κλίβανο (BOD)
2.5	Ο προγραμματισμός και έλεγχος της λειτουργίας του γίνεται από μικροεπεξεργαστή που φέρει πληκτρολόγιο και οθόνη για την ένδειξη της θερμοκρασίας.
2.6	Έχει ανεμιστήρα για την βεβαισμένη κυκλοφορία του αέρα.
2.7	Η ψυκτική του μονάδα είναι με υγρό φιλικό στο περιβάλλον.
2.8	Συνοδεύεται από μετακινούμενο ράφι.

Το Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand - BOD) είναι ο παραδοσιακός και πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος έλεγχος για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης οργανικής ύλης σε δείγματα νερών.[1]

Ως ολικό BOD (BOD_u) μιας ποσότητας νερού, ορίζεται η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου που χρησιμοποιούν οι μικροοργανισμοί για την πλήρη βιοχημική οξείδωση των περιεχόμενων οργανικών υλών.

Το BOD μετρά άμεσα το κυριότερο ρυπαντικό αποτέλεσμα της οργανικής ύλης, δηλαδή την κατανάλωση διαλυμένου οξυγόνου που πραγματοποιούν οι μικροοργανισμοί κατά την οξείδωσή της. Ο έλεγχος βασίζεται στην ιδέα ότι, εάν υπάρχει επάρκεια οξυγόνου, η αεροβική βιολογική διάσπαση (δηλαδή η σταθεροποίηση των οργανικών αποβλήτων) θα συνεχιστεί έως ότου καταναλωθεί το σύνολο των αποβλήτων.[2]

Η ολοκλήρωση του πειράματος BOD απαιτεί πολύ χρόνο. Απαιτούνται 20 ημέρες για να ικανοποιηθούν τα 95-99% του BOD_u και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται συνήθως το BOD₅ που είναι το BOD που ικανοποιείται κατά τις 5 πρώτες μέρες του πειράματος σε θερμοκρασία 20°C. Ο έλεγχος BOD₅ βασίζεται στην ακριβή μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου στην αρχή και στο τέλος της περιόδου των πέντε ημερών, όταν το δείγμα φυλάσσεται σε σκοτεινό σημείο σε συνθήκες επώασης 20 °C. Η διαφορά στη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου μετά από πέντε μέρες αντιπροσωπεύει την "απαίτηση σε οξυγόνο" για την αναπνοή των αερόβιων βιολογικών μικροοργανισμών του δείγματος.

Το μειονέκτημα του ελέγχου είναι ο απαιτούμενος χρόνος ολοκλήρωσης, ο οποίος καθιστά αδύνατη την άμεση αξιοποίηση του αποτελέσματος για ρυθμίσεις μονάδων διαχείρισης αποβλήτων σε πραγματικό χρόνο. Για το λόγο αυτό, εναλλακτικά ή συμπληρωματικά με το BOD χρησιμοποιείται το Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο - COD.

Εργαστηριακή Άσκηση 3^η. Μελέτη Αυλωτού Αντιδραστήρα (PFR). Εφαρμογή στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Εξοπλισμός και υλικά



- i. Αυλωτός Αντιδραστήρας (Plug Flow Reactor) από ακρυλικό (plexiglas) που συνολικά περιέχει 9 κανάλια ύψους τοιχωμάτων 8 cm, εσωτερικού πλάτους 5 cm και εσωτερικού μήκους 130 cm. Για τη μέτρηση του βάθους ροής μέσα στον αντιδραστήρα, έχουν κολληθεί πάνω στα τοιχώματα του αντιδραστήρα (και κοντά στις γωνίες αυτού) αυτοκόλλητες ταινίες βαθμονομημένες από 0 μέχρι 4.5 cm ανά 1 mm. Στην έξοδο του αντιδραστήρα υπάρχει διάταξη υπερχειλίσσης ύψους 3 cm. Στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα, έχουν προσαρτηθεί πλαστικοί σωλήνες εσωτερικής διαμέτρου 1 cm. Ο σωλήνας εξόδου καταλήγει στο μικρό νιπτήρα.
- ii. Δοχείο τροφοδοσίας σταθερής στάθμης που αποτελείται από φιάλη PYREX όγκου ενός λίτρου, αναρτημένη σε στατώ έτσι ώστε το επίπεδο του νερού μέσα σε αυτή κατά τη διάρκεια του πειράματος να ευρίσκεται σε απόσταση 45 cm από την επιφάνεια του εργαστηριακού πάγκου όπου ευρίσκεται ο αντιδραστήρας. Το δοχείο τροφοδοσίας είναι συνδεδεμένο με την είσοδο του αντιδραστήρα με εύκαμπτο πλαστικό σωλήνα εσωτερικής διαμέτρου 1 cm. Η ροή του νερού μέσα στο σωλήνα αυτόν ελέγχεται με μεταλλική στρόφιγγα.
- iii. 2 pH-μετρα, ακριβείας ± 0.01 pH, με γυάλινα ηλεκτρόδια για τη μέτρηση της ενεργής οξύτητας (pH) και μεταλλικά θερμοζεύγη για τη μέτρηση της θερμοκρασίας (η οποία όμως δεν θα καταγραφεί στην παρούσα άσκηση) ή ένα ιοντόμετρο επιλεκτικών ηλεκτροδίων μέτρησης χλωριόντων (Cl^-).
- iv. Ογκομετρικός σωλήνας μέγιστου όγκου 500 ml και ελάχιστου όγκου 50 ml με διαβαθμίσεις ανά 5 ml και ακρίβεια ± 3.75 ml για τη μέτρηση της παροχής εξόδου από τον αντιδραστήρα.
- v. Μικρό δοχείο για τη δειγματοληπτική συλλογή της ροής εξόδου του αντιδραστήρα.

- vi. Διάλυμα 10 ml καυστικού νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 1 N ή διάλυμα 50 ml χλωριούχου νατρίου (NaCl) συγκέντρωσης 10% κατά βάρος (ή άλλο που θα ανακοινώσει ο επιβλέπων την άσκηση). Το διάλυμα αυτό αποτελεί τον ιχνηθέτη του πειράματος.
- vii. Ψηφιακό χρονόμετρο χειρός ή αναλογικό χρονόμετρο με δευτερολεπτοδείκτη για την ανά 10 δευτερόλεπτα καταγραφή των ενδείξεων των πεχαμέτρων.

Πειραματική Διαδικασία

- i. Επιβεβαιώνετε ότι ο PFR είναι πρακτικά άδειος από νερό, δηλαδή ότι το βάθος του νερού που έχει εναπομένει μέσα στον PFR από το προηγούμενο πείραμα είναι 1.5 με 2 cm το πολύ. Εάν έχει παραμείνει περισσότερο νερό από την προηγούμενη άσκηση, καλόν είναι να τον αδειάσετε ώστε να μην επηρεαστούν οι νέες τιμές του pH από την εναπομένουσα αλκαλικότητα στο νερό του αντιδραστήρα.
- ii. Επιβεβαιώνετε ότι η υπερχειλιστής απέχει μερικά cm από την οπή εξόδου ώστε να μπορείτε ανά πάσα στιγμή να δείτε εάν η υπερχειλίση όντως δουλεύει κανονικά (και δεν έχει, για παράδειγμα, πλημμυρίσει).
- iii. Επιβεβαιώνετε ότι η απόληξη του βραχύ πλαστικού σωλήνα που ευρίσκεται στην έξοδο του αντιδραστήρα ευρίσκεται μέσα στον μικρό νιπτήρα.
- iv. Ανοίγετε τη βρύση που τροφοδοτεί την είσοδο του αντιδραστήρα ώστε το δοχείο τροφοδοσίας να γεμίσει με νερό και να υπερχειλίσει. Ζητάτε από τον επιβλέποντα την άσκηση να ελέγξει τη ροή εισόδου στον αντιδραστήρα και να αποφασίσει εάν η ρύθμιση της βάνας είναι επαρκής ή εάν αυτή πρέπει να ρυθμιστεί περαιτέρω.
- v. Περιμένετε μέχρις ότου η στάθμη στον PFR ανυψωθεί τόσο ώστε να αρχίσει η ροή του νερού πάνω από τον υπερχειλιστή εξόδου και να παρατηρηθεί ροή νερού εξερχόμενου από το σωληνάκι εξόδου και μέσα στον νιπτήρα. Στο σημείο αυτό επιβεβαιώνετε ότι το βάθος του νερού μέσα στον PFR είναι περίπου 3.5 cm.
- vi. Ανάβετε όλα τα πεχάμετρα πατώντας το κουμπί ON/OFF, περιμένετε μερικά δευτερόλεπτα για να σταθεροποιηθούν οι ενδείξεις τους και διαβάζετε όλες τις τιμές pH. Σε περίπτωση που οι τιμές αυτές δεν είναι γύρω στο 7 με 7.5 (το νερό της βρύσης του εργαστηρίου είναι ελαφρά βασικό), περιμένετε να ξεπλυθεί ο αντιδραστήρας (συμβουλευόμενοι τον επιβλέποντα της άσκησης) έτσι ώστε το pH να πλησιάσει στην ουδέτερη περιοχή. Σε εξαιρετικές περιπτώσεις που το pH είναι πολύ βασικό (ή πολύ όξινο), δεν πρέπει το δέρμα σας να έλθει σε επαφή με το νερό – εάν έλθει, ψύχραιμα ξεπλένετε αμέσως τα χέρια σας στην βρύση με το μεγάλο νιπτήρα που ευρίσκεται στα δεξιά του αντιδραστήρα. Σύμφωνα με τις οδηγίες του υπευθύνου προχωράτε σε calibration των πεχαμέτρων με standard ρυθμιστικά διαλύματα με pH 10 και 12. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται σαν ιχνηθέτης χλωριούχο νάτριο τότε τα πεχαμέτρων (pHμετρα) αντικαθίστανται από ιοντόμετρο επιλεκτικών ηλεκτροδίων μέτρησης χλωριόντων.
- vii. Εφόσον έχει αρχίσει η ροή εξόδου από τον αντιδραστήρα και υπό την προϋπόθεση ότι το pH του νερού μέσα στον αντιδραστήρα είναι σε αποδεκτά

όρια (βλέπε προηγούμενο βήμα), μπορείτε να προβείτε σε επανειλημμένες δειγματοληπτικές μετρήσεις της παροχής εξόδου. Για να πιστοποιήσετε ότι βρισκόσαστε σε συνθήκες σταθεροποιημένης ροής, μπορείτε να συγκρίνετε μεταξύ τους τις μετρήσεις αυτές και να επιβεβαιώσετε ότι είναι σχεδόν ίδιες (ένα σφάλμα της τάξης του 1% θεωρείται αποδεκτό). Για τη μέτρηση της παροχής, παίρνετε το μικρό δοχείο μέτρησης της παροχής, το βυθίζετε στο νιπτήρα δίπλα στο σωληνάκι εξόδου και μετακινείτε με γρήγορες κινήσεις το σωληνάκι μέσα στο δοχείο καλώντας ταυτόχρονα το τρίτο μέλος της ομάδας να αρχίσει τη μέτρηση χρόνου με το χρονόμετρο. Μόλις το δοχείο είναι σχεδόν γεμάτο (δεν πρέπει να είναι ξέχειλο γιατί τότε δεν θα μπορέσετε να το μεταφέρετε χωρίς να χυθεί μέρος του νερού που συλλέξατε), βγάζετε το σωληνάκι εξόδου από το δοχείο με γρήγορες κινήσεις καλώντας ταυτόχρονα το μέλος της ομάδας με το χρονόμετρο να σταματήσει τη μέτρηση. Προσοχή χρειάζεται όσον αφορά τότε καλείτε για έναρξη και παύση της χρονομέτρησης: καλείτε για έναρξη της μέτρησης τη στιγμή που το σωληνάκι περάσει το χείλος του δοχείου και αρχίσει να χύνει το νερό μέσα στο σωληνάκι ενώ για την παύση της μέτρησης καλείτε τη στιγμή που το σωληνάκι περάσει το χείλος του δοχείου και η ροή εξόδου πλέον χύνεται και πάλι στο μικρό νιπτήρα.

- viii. Επαναλαμβάνετε τη μέτρηση παροχής μετά από λίγα λεπτά (2^η μέτρηση). Εφόσον η νέα τιμή της παροχής είναι ίδια με την προηγούμενη (ή δεν διαφέρει πάνω από 1%) και εφόσον ο επιβλέπων την άσκηση συμφωνήσει, θεωρούμε ότι έχουμε φθάσει σε σταθεροποιημένη ροή. Εάν η 2^η τιμή της παροχής διαφέρει σημαντικά από την προηγούμενη μέτρηση, επαναλαμβάνουμε για 3^η (και 4^η εάν χρειασθεί) φορά τη μέτρηση, μέχρις ότου η επιβλέπων θεωρήσει ότι η παροχή έχει σταθεροποιηθεί επαρκώς.
- ix. Στο σημείο αυτό που η παροχή έχει επαρκώς σταθεροποιηθεί, η υπερχειλίση λειτουργεί κανονικά (δεν έχει ξεχειλίσει), και η στάθμη του νερού εντός του αντιδραστήρα παραμένει γύρω στα 3.5 cm, θεωρείτε ότι ευρισκόσαστε πλέον σε συνθήκες σταθεροποιημένης ροής και προχωρείτε στην έναρξη του κυρίως πειράματος.
- x. Ακριβώς πριν από την έναρξη του κυρίως πειράματος, πρέπει τα 3 μέλη της ομάδας να ευρίσκονται στα πόστα τους δίπλα στα πεχάμετρα. Ένα μέλος θα καταγράφει τις ενδείξεις των πεχαμέτρων στα κανάλια 1 και 3. Σημειωτέον ότι αν τα πεχάμετρα σβήνουν αυτόματα μετά από μερικά λεπτά μη χρήσης, πρέπει κάθε 2λεπτο (περίπου) να πατάτε το κουμπί MEM που καταχωρεί την τρέχουσα τιμή στη μνήμη και αναβάλλει το αυτόματο σβήσιμο.
- xi. Την έναρξη του πειράματος σηματοδοτεί ο επιβλέπων την άσκηση που γρήγορα αδειάζει το διάλυμα του ιχνηθέτη μέσα στον PFR και πολύ κοντά στο σημείο εισόδου του νερού. Την ίδια στιγμή, ξεκινάτε τη χρονομέτρηση και καταγράφετε την πρώτη τιμή pH στα όργανα.
- xii. Το χρονόμετρο (αν υπάρχει) έχει ρυθμισθεί ώστε να παράγει τόνο κάθε 10 s (δευτερόλεπτα) – μόλις οι φοιτητές ακούσουν τον τόνο, καταγράφουν αμέσως τις ενδείξεις των δυο πεχαμέτρων στα ειδικά φύλλα που τους έχουν δοθεί. Για την ακριβή καταγραφή των μετρήσεων, συνιστάται η συνεχής οπτική παρακολούθηση των πεχαμέτρων· κάθε φορά που θα ακούγεται το ηχητικό σήμα των 10 δευτερολέπτων, καλόν είναι να αποτυπώνετε στο μυαλό σας τις δυο μετρήσεις που βλέπετε τη στιγμή εκείνη στα όργανα και

να τις αντιγράφετε γρήγορα στα φύλλα μετρήσεων. Σε περίπτωση που δεν προλάβετε να καταχωρήσετε κάποια μέτρηση, απλά καταχωρείτε στη αντίστοιχη γραμμή παύλες ("-"), στη φάση δε της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων, καταχωρείτε στην κενή αυτή γραμμή την τιμή pH που ισούται με τη μέση τιμή των συγκεντρώσεων που προκύπτουν από το pH της προηγούμενης και της επόμενης γραμμής.

- xiii. Το πείραμα και η καταγραφή των μετρήσεων ανά 10 δευτερόλεπτα συνεχίζεται και μπορείτε να παρατηρήσετε ότι αρχικά θα υπάρξει άνοδος του pH στο πρώτο πεχάμετρο, ακολούθως στο 2^ο πεχάμετρο. Θα παρατηρήσετε δηλαδή ότι το "κύμα" αυτό του υψηλού pH περνάει διαδοχικά από όλα τα πεχάμετρα αλλά από πεχάμετρο σε πεχάμετρο "ανοίγει" λόγω της κατά το μήκος του αντιδραστήρα διάχυσης.
- xiv. Καθώς το πείραμα εξελίσσεται, θα παρατηρήσετε ότι οι τιμές του pH πέφτουν, αρχικά στο πρώτο πεχάμετρο, μετά στο δεύτερο. Μόλις οι τιμές pH και των 2 οργάνων επανέλθουν σε φυσιολογικά επίπεδα, το πείραμα θεωρείται λήξαν και σταματάνε οι μετρήσεις. Σημειωτέον ότι μόνο ο επιβλέπων είναι σε θέση να επιβεβαιώσει τη λήξη του πειράματος, επομένως δεν σταματάτε τις μετρήσεις από μόνοι σας αλλά ζητάτε τη γνώμη του και περιμένετε τότε αυτός θα σας δώσει εντολή για την παύση των μετρήσεων (Η συνολική χρονική διάρκεια της κύριας φάσης του πειράματος αναμένεται ότι θα είναι της τάξης των 20 με 30 λεπτών).

Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων

Με βάση τα πειραματικά σας αποτελέσματα συμπληρώστε του παρακάτω πίνακες και κατασκευάστε τα αντίστοιχα διαγράμματα. Σημειώνεται ότι η οριακές καμπύλες του Σχήματος 3, που αντιστοιχούν στους αντιδραστήρες PFR και CFSTR παραμένουν αμετάβλητες. Για πραγματικό PFR (με διασπορά) δίνονται οι σχέσεις:

$$y_i = S_i$$

$$x_i = \frac{y_{i-1} + y_i}{2}$$

$$E_i = \frac{y_{i-1} + y_i}{2} \Delta t \quad \text{ή} \quad E_i = x_i \Delta t$$

$$E = \sum_{i=1}^n E_i$$

$$\xi = \sum_{i=1}^n x_i P(x_i)$$

$$P(x_i) = \frac{E_i}{E} \Rightarrow$$

$$\xi = \sum_{i=1}^n x_i \frac{E_i}{E}$$

$$\text{var}(x) = \sigma^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \xi)^2 P(x_i) \Rightarrow \sigma^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \xi)^2 \frac{E_i}{E}$$

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \frac{E_i}{E}}$$

Πρέπει να υπολογίσετε τον **παράγοντα διασποράς d** για το 8^ο κανάλι του PFR από τη σχέση:

$$d = e^{\lambda \frac{\sigma}{\bar{x}}} - 1$$

Δίνεται ότι $\lambda=0,31$ και σταθερά ταχύτητας αντίδρασης $k = 0,5 \text{ h}^{-1}$

$$d = e^{0,31 \cdot \frac{\sigma}{\bar{x}}} - 1$$

$$d = \frac{D}{uL}$$

όπου **D= συντελεστής διάχυσης**, u= ταχύτητα, L=μήκος

$$D = d \cdot u \cdot L$$

αριθμός Peclet (για μεταφορά μάζας) αδιάστατος αριθμός:

$$N_{Pe} = \frac{uL}{D} = \frac{1}{d}$$

όταν $\sigma \rightarrow 0 \Rightarrow d \rightarrow 0 \Rightarrow$ πραγματικός PFR $\rightarrow$ ιδανικός PFR

$\sigma \rightarrow \infty \Rightarrow d \rightarrow \infty \Rightarrow$ πραγματικός PFR $\rightarrow$ ιδανικός CFSTR

Πραγματικός PFR

$$\frac{S_e}{S_0} = \frac{4\sqrt{1+4ktd}e^{\frac{1}{2d}}}{(1+\sqrt{1+4ktd})^2 e^{\frac{\sqrt{1+4ktd}}{2d}} - (1-\sqrt{1+4ktd})^2 e^{\frac{-\sqrt{1+4ktd}}{2d}}} \quad (1)$$

$$\text{Θέτω } a = \sqrt{1+4ktd} \quad (2)$$

$$\frac{S_e}{S_0} = \frac{4ae^{\frac{1}{2d}}}{(1+a)^2 e^{\frac{a}{2d}} - (1-a)^2 e^{\frac{-a}{2d}}} \quad (3)$$

$$\text{αν θέσουμε } \beta = e^{\frac{1}{2d}} \quad (4)$$

$$\frac{S_e}{S_0} = \frac{4a\beta}{(1+a)^2 \beta^a - (1-a)^2 \beta^{-a}} \quad (5)$$

Για ιδανικό PFR δίνονται οι σχέσεις:

$$\frac{S_e}{S_0} = e^{-kt} \quad (6)$$

$$\ln \frac{S_e}{S_0} = -kt$$

(6a)

$$t = \frac{L}{u} \quad (7)$$

Για ιδανικό CFSTR δίνονται οι σχέσεις:

$$\frac{S_e}{S_0} = \frac{1}{1+kt} \quad (8)$$

$$t = \frac{V}{Q} \quad (9)$$

Πίνακας 1

Δt (sec)	ΔV (mL)	$Q= \Delta V/ \Delta t$ (mL/sec)
15	250	16,7
15	260	17,3
15	260	17,3
15	260	17,3
15	262	17,5
15	260	17,3
15	260	17,3
15	260	17,3
15	260	17,3
Μέσος όρος Q		17,27

πλάτος w	5	cm
βάθος h	4	cm
διατομή $A=w \cdot h$	20	cm ²
ταχύτητα $u=Q/A$	0,8637	cm/sec
L	120	cm

Πίνακας 2

t (sec)	pH (8 th channel)	S (mol/L) (8 th channel)
0	7,87	7,413E-07
10	7,87	7,413E-07
20	7,87	7,413E-07
30	7,87	7,413E-07
40	7,87	7,413E-07
50	7,87	7,413E-07
60	7,87	7,413E-07
70	7,87	7,413E-07
80	8,56	3,631E-06
90	10,24	1,738E-04
100	10,77	5,888E-04
110	10,98	9,550E-04
120	11,12	1,318E-03
130	10,86	7,244E-04
140	10,45	2,818E-04
150	10,1	1,259E-04
160	9,5	3,162E-05
170	9,2	1,585E-05
180	8,9	7,943E-06
190	8,78	6,026E-06

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

200	8,64	4,365E-06
210	8,54	3,467E-06
220	8,46	2,884E-06
230	8,4	2,512E-06
240	8,35	2,239E-06
250	8,31	2,042E-06
260	8,27	1,862E-06
270	8,24	1,738E-06
280	8,21	1,622E-06
290	8,19	1,549E-06
300	8,17	1,479E-06
310	8,15	1,413E-06
320	8,14	1,380E-06
330	8,12	1,318E-06
340	8,11	1,288E-06
350	8,1	1,259E-06
360	8,09	1,230E-06
370	8,08	1,202E-06
380	8,07	1,175E-06
390	8,06	1,148E-06
400	8,05	1,122E-06
410	8,04	1,096E-06
420	8,04	1,096E-06
430	8,03	1,072E-06
440	8,03	1,072E-06
450	8,02	1,047E-06
460	8,02	1,047E-06
470	8,01	1,023E-06
480	8,01	1,023E-06
490	8	1,000E-06
500	8	1,000E-06
510	7,99	9,772E-07
520	7,99	9,772E-07
530	7,99	9,772E-07
540	7,98	9,550E-07
550	7,98	9,550E-07
560	7,98	9,550E-07
570	7,97	9,333E-07
580	7,97	9,333E-07
590	7,97	9,333E-07
600	7,96	9,120E-07
610	7,96	9,120E-07
620	7,96	9,120E-07

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

630	7,96	9,120E-07
640	7,95	8,913E-07
650	7,95	8,913E-07
660	7,95	8,913E-07
670	7,95	8,913E-07
680	7,94	8,710E-07
690	7,94	8,710E-07
700	7,94	8,710E-07
710	7,94	8,710E-07
720	7,94	8,710E-07
730	7,93	8,511E-07
740	7,93	8,511E-07
750	7,93	8,511E-07
760	7,93	8,511E-07
770	7,93	8,511E-07
780	7,93	8,511E-07
790	7,92	8,318E-07
800	7,92	8,318E-07
810	7,92	8,318E-07
820	7,92	8,318E-07
830	7,92	8,318E-07
840	7,92	8,318E-07
850	7,91	8,128E-07
860	7,91	8,128E-07
870	7,91	8,128E-07
880	7,91	8,128E-07
890	7,91	8,128E-07
900	7,91	8,128E-07
910	7,91	8,128E-07
920	7,9	7,943E-07
930	7,9	7,943E-07
940	7,9	7,943E-07
950	7,9	7,943E-07
960	7,9	7,943E-07
970	7,9	7,943E-07
980	7,9	7,943E-07
990	7,89	7,762E-07
1000	7,89	7,762E-07
1010	7,89	7,762E-07
1020	7,89	7,762E-07
1030	7,89	7,762E-07
1040	7,89	7,762E-07
1050	7,89	7,762E-07

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

1060	7,89	7,762E-07
1070	7,89	7,762E-07
1080	7,89	7,762E-07
1090	7,89	7,762E-07
1100	7,89	7,762E-07
1110	7,88	7,586E-07
1120	7,88	7,586E-07
1130	7,88	7,586E-07
1140	7,88	7,586E-07
1150	7,88	7,586E-07
1160	7,88	7,586E-07
1170	7,88	7,586E-07
1180	7,88	7,586E-07
1190	7,88	7,586E-07
1200	7,88	7,586E-07
1210	7,88	7,586E-07
1220	7,88	7,586E-07
1230	7,88	7,586E-07
1240	7,87	7,413E-07
1250	7,87	7,413E-07
1260	7,87	7,413E-07
1270	7,87	7,413E-07
1280	7,87	7,413E-07
1290	7,87	7,413E-07
1300	7,87	7,413E-07
1310	7,87	7,413E-07
1320	7,87	7,413E-07
1330	7,87	7,413E-07
1340	7,87	7,413E-07
1350	7,87	7,413E-07
1360	7,87	7,413E-07
1370	7,87	7,413E-07
1380	7,87	7,413E-07
1390	7,87	7,413E-07
1400	7,87	7,413E-07

Πίνακας 3

t (sec)	y _i =S (mol/L) (8 th channel)	$x_i = \frac{y_{i-1} + y_i}{2}$	E _i	x _i . [E _i /E]	(x _i -ξ) ²	(x _i -ξ) ² . [E _i /E]
0	7,413E-07					
10	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
20	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
30	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
40	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
50	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
60	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
70	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
80	3,631E-06	2,186E-06	2,186E-05	1,096E-09	5,996E-07	3,006E-10
90	1,738E-04	8,871E-05	8,871E-04	1,805E-06	4,731E-07	9,625E-09
100	5,888E-04	3,813E-04	3,813E-03	3,335E-05	1,562E-07	1,366E-08
110	9,550E-04	7,719E-04	7,719E-03	1,367E-04	2,144E-11	3,796E-12
120	1,318E-03	1,137E-03	1,137E-02	2,963E-04	1,297E-07	3,380E-08
130	7,244E-04	1,021E-03	1,021E-02	2,392E-04	5,993E-08	1,404E-08
140	2,818E-04	5,031E-04	5,031E-03	5,806E-05	7,475E-08	8,626E-09
150	1,259E-04	2,039E-04	2,039E-03	9,532E-06	3,280E-07	1,533E-08
160	3,162E-05	7,876E-05	7,876E-04	1,423E-06	4,869E-07	8,795E-09
170	1,585E-05	2,374E-05	2,374E-04	1,292E-07	5,667E-07	3,085E-09
180	7,943E-06	1,190E-05	1,190E-04	3,246E-08	5,847E-07	1,595E-09
190	6,026E-06	6,984E-06	6,984E-05	1,119E-08	5,922E-07	9,486E-10
200	4,365E-06	5,195E-06	5,195E-05	6,190E-09	5,950E-07	7,089E-10
210	3,467E-06	3,916E-06	3,916E-05	3,517E-09	5,970E-07	5,362E-10
220	2,884E-06	3,176E-06	3,176E-05	2,313E-09	5,981E-07	4,356E-10
230	2,512E-06	2,698E-06	2,698E-05	1,669E-09	5,988E-07	3,705E-10
240	2,239E-06	2,375E-06	2,375E-05	1,294E-09	5,993E-07	3,265E-10
250	2,042E-06	2,140E-06	2,140E-05	1,051E-09	5,997E-07	2,944E-10
260	1,862E-06	1,952E-06	1,952E-05	8,738E-10	6,000E-07	2,686E-10
270	1,738E-06	1,800E-06	1,800E-05	7,430E-10	6,002E-07	2,478E-10
280	1,622E-06	1,680E-06	1,680E-05	6,471E-10	6,004E-07	2,313E-10
290	1,549E-06	1,585E-06	1,585E-05	5,764E-10	6,006E-07	2,184E-10
300	1,479E-06	1,514E-06	1,514E-05	5,257E-10	6,007E-07	2,086E-10
310	1,413E-06	1,446E-06	1,446E-05	4,794E-10	6,008E-07	1,992E-10
320	1,380E-06	1,396E-06	1,396E-05	4,472E-10	6,009E-07	1,924E-10
330	1,318E-06	1,349E-06	1,349E-05	4,175E-10	6,009E-07	1,860E-10
340	1,288E-06	1,303E-06	1,303E-05	3,895E-10	6,010E-07	1,796E-10
350	1,259E-06	1,274E-06	1,274E-05	3,720E-10	6,011E-07	1,756E-10
360	1,230E-06	1,245E-06	1,245E-05	3,553E-10	6,011E-07	1,716E-10
370	1,202E-06	1,216E-06	1,216E-05	3,393E-10	6,011E-07	1,677E-10
380	1,175E-06	1,189E-06	1,189E-05	3,240E-10	6,012E-07	1,639E-10

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

390	1,148E-06	1,162E-06	1,162E-05	3,094E-10	6,012E-07	1,602E-10
400	1,122E-06	1,135E-06	1,135E-05	2,955E-10	6,013E-07	1,565E-10
410	1,096E-06	1,109E-06	1,109E-05	2,822E-10	6,013E-07	1,530E-10
420	1,096E-06	1,096E-06	1,096E-05	2,757E-10	6,013E-07	1,512E-10
430	1,072E-06	1,084E-06	1,084E-05	2,695E-10	6,013E-07	1,495E-10
440	1,072E-06	1,072E-06	1,072E-05	2,633E-10	6,014E-07	1,478E-10
450	1,047E-06	1,059E-06	1,059E-05	2,574E-10	6,014E-07	1,461E-10
460	1,047E-06	1,047E-06	1,047E-05	2,515E-10	6,014E-07	1,444E-10
470	1,023E-06	1,035E-06	1,035E-05	2,458E-10	6,014E-07	1,428E-10
480	1,023E-06	1,023E-06	1,023E-05	2,401E-10	6,014E-07	1,411E-10
490	1,000E-06	1,012E-06	1,012E-05	2,347E-10	6,015E-07	1,395E-10
500	1,000E-06	1,000E-06	1,000E-05	2,293E-10	6,015E-07	1,379E-10
510	9,772E-07	9,886E-07	9,886E-06	2,241E-10	6,015E-07	1,364E-10
520	9,772E-07	9,772E-07	9,772E-06	2,190E-10	6,015E-07	1,348E-10
530	9,772E-07	9,772E-07	9,772E-06	2,190E-10	6,015E-07	1,348E-10
540	9,550E-07	9,661E-07	9,661E-06	2,141E-10	6,015E-07	1,333E-10
550	9,550E-07	9,550E-07	9,550E-06	2,092E-10	6,015E-07	1,317E-10
560	9,550E-07	9,550E-07	9,550E-06	2,092E-10	6,015E-07	1,317E-10
570	9,333E-07	9,441E-07	9,441E-06	2,044E-10	6,016E-07	1,303E-10
580	9,333E-07	9,333E-07	9,333E-06	1,997E-10	6,016E-07	1,288E-10
590	9,333E-07	9,333E-07	9,333E-06	1,997E-10	6,016E-07	1,288E-10
600	9,120E-07	9,226E-07	9,226E-06	1,952E-10	6,016E-07	1,273E-10
610	9,120E-07	9,120E-07	9,120E-06	1,908E-10	6,016E-07	1,258E-10
620	9,120E-07	9,120E-07	9,120E-06	1,908E-10	6,016E-07	1,258E-10
630	9,120E-07	9,120E-07	9,120E-06	1,908E-10	6,016E-07	1,258E-10
640	8,913E-07	9,016E-07	9,016E-06	1,864E-10	6,016E-07	1,244E-10
650	8,913E-07	8,913E-07	8,913E-06	1,822E-10	6,016E-07	1,230E-10
660	8,913E-07	8,913E-07	8,913E-06	1,822E-10	6,016E-07	1,230E-10
670	8,913E-07	8,913E-07	8,913E-06	1,822E-10	6,016E-07	1,230E-10
680	8,710E-07	8,811E-07	8,811E-06	1,780E-10	6,017E-07	1,216E-10
690	8,710E-07	8,710E-07	8,710E-06	1,740E-10	6,017E-07	1,202E-10
700	8,710E-07	8,710E-07	8,710E-06	1,740E-10	6,017E-07	1,202E-10
710	8,710E-07	8,710E-07	8,710E-06	1,740E-10	6,017E-07	1,202E-10
720	8,710E-07	8,710E-07	8,710E-06	1,740E-10	6,017E-07	1,202E-10
730	8,511E-07	8,611E-07	8,611E-06	1,700E-10	6,017E-07	1,188E-10
740	8,511E-07	8,511E-07	8,511E-06	1,661E-10	6,017E-07	1,175E-10
750	8,511E-07	8,511E-07	8,511E-06	1,661E-10	6,017E-07	1,175E-10
760	8,511E-07	8,511E-07	8,511E-06	1,661E-10	6,017E-07	1,175E-10
770	8,511E-07	8,511E-07	8,511E-06	1,661E-10	6,017E-07	1,175E-10
780	8,511E-07	8,511E-07	8,511E-06	1,661E-10	6,017E-07	1,175E-10
790	8,318E-07	8,415E-07	8,415E-06	1,624E-10	6,017E-07	1,161E-10
800	8,318E-07	8,318E-07	8,318E-06	1,587E-10	6,017E-07	1,148E-10
810	8,318E-07	8,318E-07	8,318E-06	1,587E-10	6,017E-07	1,148E-10

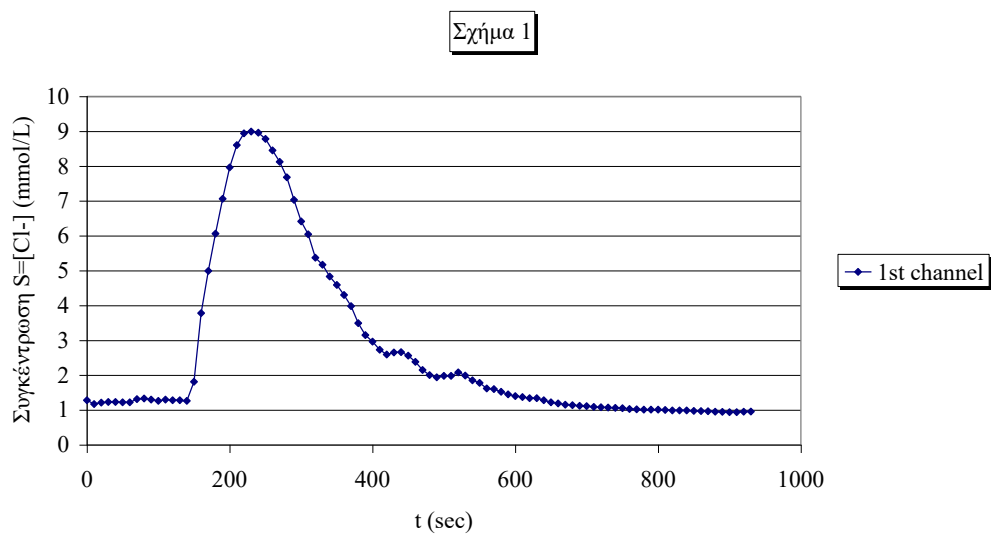
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

820	8,318E-07	8,318E-07	8,318E-06	1,587E-10	6,017E-07	1,148E-10
830	8,318E-07	8,318E-07	8,318E-06	1,587E-10	6,017E-07	1,148E-10
840	8,318E-07	8,318E-07	8,318E-06	1,587E-10	6,017E-07	1,148E-10
850	8,128E-07	8,223E-07	8,223E-06	1,551E-10	6,018E-07	1,135E-10
860	8,128E-07	8,128E-07	8,128E-06	1,515E-10	6,018E-07	1,122E-10
870	8,128E-07	8,128E-07	8,128E-06	1,515E-10	6,018E-07	1,122E-10
880	8,128E-07	8,128E-07	8,128E-06	1,515E-10	6,018E-07	1,122E-10
890	8,128E-07	8,128E-07	8,128E-06	1,515E-10	6,018E-07	1,122E-10
900	8,128E-07	8,128E-07	8,128E-06	1,515E-10	6,018E-07	1,122E-10
910	8,128E-07	8,128E-07	8,128E-06	1,515E-10	6,018E-07	1,122E-10
920	7,943E-07	8,036E-07	8,036E-06	1,481E-10	6,018E-07	1,109E-10
930	7,943E-07	7,943E-07	7,943E-06	1,447E-10	6,018E-07	1,096E-10
940	7,943E-07	7,943E-07	7,943E-06	1,447E-10	6,018E-07	1,096E-10
950	7,943E-07	7,943E-07	7,943E-06	1,447E-10	6,018E-07	1,096E-10
960	7,943E-07	7,943E-07	7,943E-06	1,447E-10	6,018E-07	1,096E-10
970	7,943E-07	7,943E-07	7,943E-06	1,447E-10	6,018E-07	1,096E-10
980	7,943E-07	7,943E-07	7,943E-06	1,447E-10	6,018E-07	1,096E-10
990	7,762E-07	7,853E-07	7,853E-06	1,414E-10	6,018E-07	1,084E-10
1000	7,762E-07	7,762E-07	7,762E-06	1,382E-10	6,018E-07	1,071E-10
1010	7,762E-07	7,762E-07	7,762E-06	1,382E-10	6,018E-07	1,071E-10
1020	7,762E-07	7,762E-07	7,762E-06	1,382E-10	6,018E-07	1,071E-10
1030	7,762E-07	7,762E-07	7,762E-06	1,382E-10	6,018E-07	1,071E-10
1040	7,762E-07	7,762E-07	7,762E-06	1,382E-10	6,018E-07	1,071E-10
1050	7,762E-07	7,762E-07	7,762E-06	1,382E-10	6,018E-07	1,071E-10
1060	7,762E-07	7,762E-07	7,762E-06	1,382E-10	6,018E-07	1,071E-10
1070	7,762E-07	7,762E-07	7,762E-06	1,382E-10	6,018E-07	1,071E-10
1080	7,762E-07	7,762E-07	7,762E-06	1,382E-10	6,018E-07	1,071E-10
1090	7,762E-07	7,762E-07	7,762E-06	1,382E-10	6,018E-07	1,071E-10
1100	7,762E-07	7,762E-07	7,762E-06	1,382E-10	6,018E-07	1,071E-10
1110	7,586E-07	7,674E-07	7,674E-06	1,351E-10	6,018E-07	1,059E-10
1120	7,586E-07	7,586E-07	7,586E-06	1,320E-10	6,019E-07	1,047E-10
1130	7,586E-07	7,586E-07	7,586E-06	1,320E-10	6,019E-07	1,047E-10
1140	7,586E-07	7,586E-07	7,586E-06	1,320E-10	6,019E-07	1,047E-10
1150	7,586E-07	7,586E-07	7,586E-06	1,320E-10	6,019E-07	1,047E-10
1160	7,586E-07	7,586E-07	7,586E-06	1,320E-10	6,019E-07	1,047E-10
1170	7,586E-07	7,586E-07	7,586E-06	1,320E-10	6,019E-07	1,047E-10
1180	7,586E-07	7,586E-07	7,586E-06	1,320E-10	6,019E-07	1,047E-10
1190	7,586E-07	7,586E-07	7,586E-06	1,320E-10	6,019E-07	1,047E-10
1200	7,586E-07	7,586E-07	7,586E-06	1,320E-10	6,019E-07	1,047E-10
1210	7,586E-07	7,586E-07	7,586E-06	1,320E-10	6,019E-07	1,047E-10
1220	7,586E-07	7,586E-07	7,586E-06	1,320E-10	6,019E-07	1,047E-10
1230	7,586E-07	7,586E-07	7,586E-06	1,320E-10	6,019E-07	1,047E-10
1240	7,413E-07	7,499E-07	7,499E-06	1,290E-10	6,019E-07	1,035E-10

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

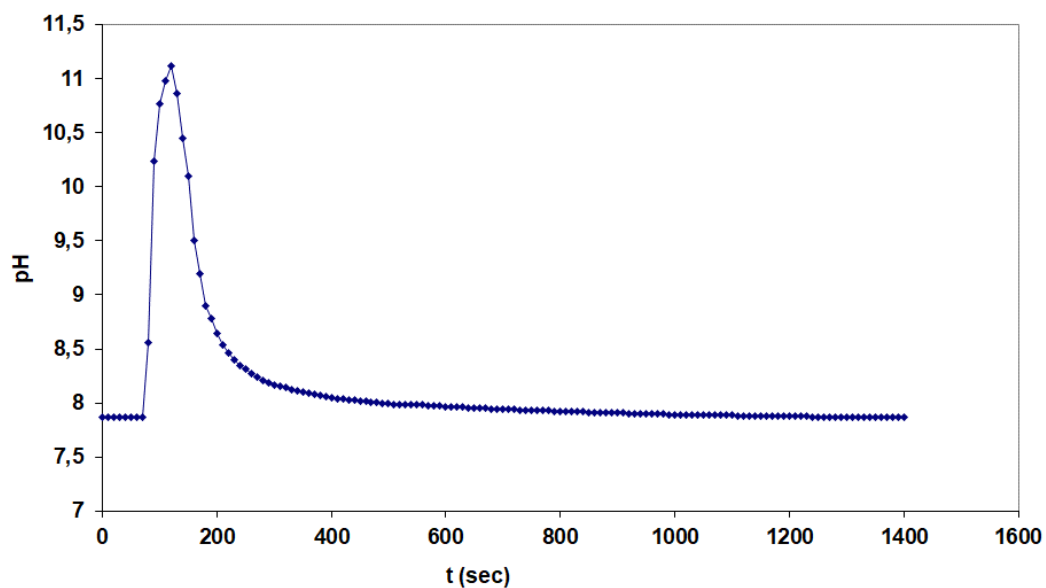
1250	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
1260	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
1270	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
1280	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
1290	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
1300	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
1310	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
1320	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
1330	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
1340	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
1350	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
1360	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
1370	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
1380	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
1390	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
1400	7,413E-07	7,413E-07	7,413E-06	1,260E-10	6,019E-07	1,023E-10
			$E = \sum_{i=1}^n E_i$ = 0,04360	$\xi = \sum_{i=1}^n x_i \frac{E_i}{E}$ =0,0007765	$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \xi)^2 \frac{E_i}{E}$ =1,277E-07	
					σ =0,0003574	
	λ=0,31				σ/ξ= 0,4602	
	Δt= 10 sec				d =0,1533	
					N_{Peclet}=1/d = 6,522	
					u= 0,8637 cm/sec	
					L =120 cm	
					D=d.u.L =15,89 cm²/sec	

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται σαν ιχνηθέτης χλωριούχο νάτριο και τα πεχαμέτρα (pHμετρα) αντικαθίστανται από ιοντόμετρο επιλεκτικών ηλεκτροδίων μέτρησης χλωριόντων τότε η μέτρηση γίνεται συνήθως μόνο σε ένα από τα παραπάνω κανάλια και στην οθόνη του οργάνου δίνεται άμεσα η τιμή της συγκέντρωση συνήθως σε mmol/L (ή mol/L αν είναι ιδιαίτερα μεγάλη η τιμή της ή μmol/L αν είναι ιδιαίτερα μικρή η τιμή της).



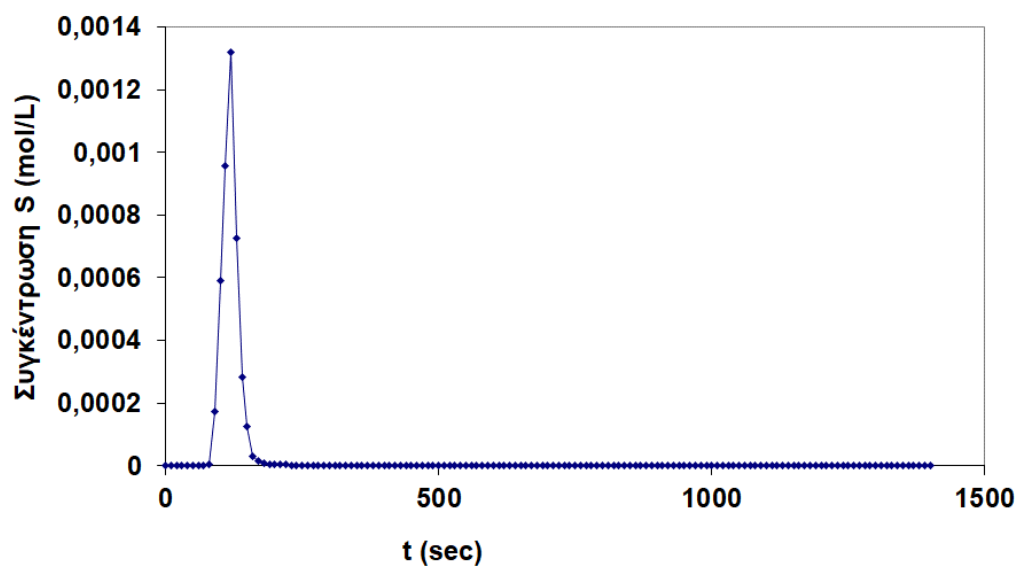
Σχήμα 1α. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται σαν ιχνηθέτης χλωριούχο νάτριο και τα πεχάμετρα (pHμετρα) αντικαθίστανται από ένα ιοντόμετρο επιλεκτικών ηλεκτροδίων μέτρησης χλωριόντων.

Σχήμα 1



Σχήμα 1. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται σαν ιχνηθέτης αμμωνία ή καυστικό νάτριο και pHμετρο.

Σχήμα 2



Σχήμα 2. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται σαν ιχνηθέτης αμμωνία ή καυστικό νάτριο, οι μετρήσεις καταγράφονται από ένα pHμετρο, υπολογίζουμε την συγκέντρωση S.

Παρατήρηση: Αν αντί για ιοντόμετρο χρησιμοποιηθεί πεχάμετρο και μετρηθεί το pH τότε η συγκέντρωση δίνεται από τον τύπο:

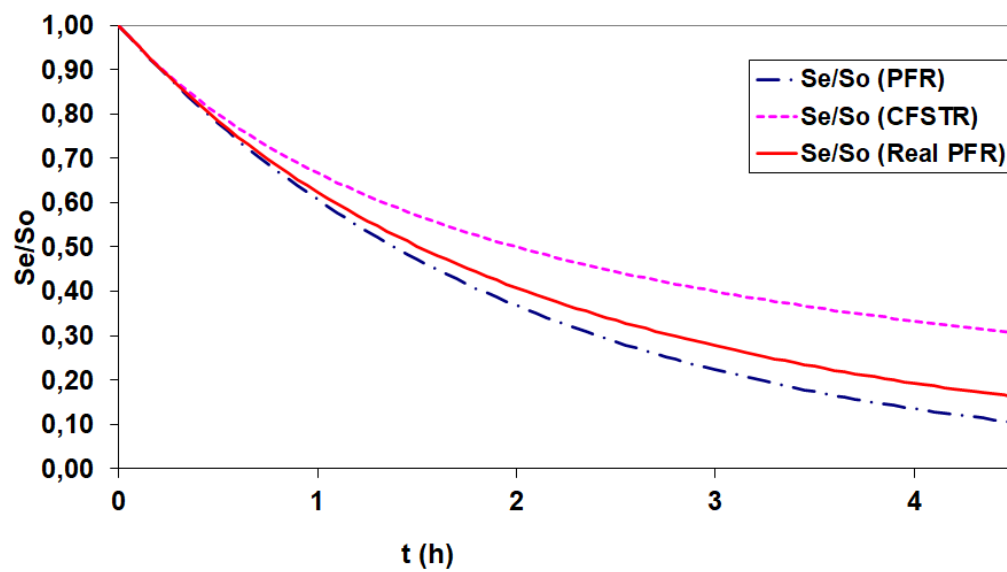
$$S = 10^{-pOH} = 10^{-(14-pH)}$$

Πίνακας 4

t(h)	β	α	S_e/S_o (PFR)	S_e/S_o (CFSTR)	S_e/S_o (Real PFR)
0	26,07	1,000	1,0000	1,0000	1,0000
0,1	26,07	1,015	0,9512	0,9524	0,9515
0,2	26,07	1,030	0,9048	0,9091	0,9060
0,3	26,07	1,045	0,8607	0,8696	0,8631
0,4	26,07	1,060	0,8187	0,8333	0,8228
0,5	26,07	1,074	0,7788	0,8000	0,7848
0,6	26,07	1,088	0,7408	0,7692	0,7489
0,7	26,07	1,102	0,7047	0,7407	0,7151
0,8	26,07	1,116	0,6703	0,7143	0,6831
0,9	26,07	1,130	0,6376	0,6897	0,6529
1	26,07	1,143	0,6065	0,6667	0,6243
1,1	26,07	1,156	0,5769	0,6452	0,5973
1,2	26,07	1,170	0,5488	0,6250	0,5717
1,3	26,07	1,183	0,5220	0,6061	0,5474
1,4	26,07	1,196	0,4966	0,5882	0,5243
1,5	26,07	1,208	0,4724	0,5714	0,5025
1,6	26,07	1,221	0,4493	0,5556	0,4817
1,7	26,07	1,233	0,4274	0,5405	0,4620
1,8	26,07	1,246	0,4066	0,5263	0,4433
1,9	26,07	1,258	0,3867	0,5128	0,4255
2	26,07	1,270	0,3679	0,5000	0,4085
2,1	26,07	1,282	0,3499	0,4878	0,3924
2,2	26,07	1,294	0,3329	0,4762	0,3770
2,3	26,07	1,306	0,3166	0,4651	0,3623
2,4	26,07	1,318	0,3012	0,4545	0,3484
2,5	26,07	1,329	0,2865	0,4444	0,3350
2,6	26,07	1,341	0,2725	0,4348	0,3223
2,7	26,07	1,352	0,2592	0,4255	0,3102
2,8	26,07	1,363	0,2466	0,4167	0,2986
2,9	26,07	1,375	0,2346	0,4082	0,2875
3	26,07	1,386	0,2231	0,4000	0,2769
3,1	26,07	1,397	0,2122	0,3922	0,2668
3,2	26,07	1,408	0,2019	0,3846	0,2571
3,3	26,07	1,418	0,1920	0,3774	0,2479
3,4	26,07	1,429	0,1827	0,3704	0,2390
3,5	26,07	1,440	0,1738	0,3636	0,2305
3,6	26,07	1,451	0,1653	0,3571	0,2224
3,7	26,07	1,461	0,1572	0,3509	0,2146
3,8	26,07	1,472	0,1496	0,3448	0,2071
3,9	26,07	1,482	0,1423	0,3390	0,1999
4	26,07	1,492	0,1353	0,3333	0,1931
4,1	26,07	1,502	0,1287	0,3279	0,1865
4,2	26,07	1,513	0,1225	0,3226	0,1801
4,3	26,07	1,523	0,1165	0,3175	0,1741
4,4	26,07	1,533	0,1108	0,3125	0,1682
4,5	26,07	1,543	0,1054	0,3077	0,1626

Παρατήρηση: χρησιμοποιήστε την πειραματική τιμή του d για το 8° κανάλι και σταθερά ταχύτητας αντίδρασης $k = 0,5 \text{ h}^{-1}$

Σχήμα 3



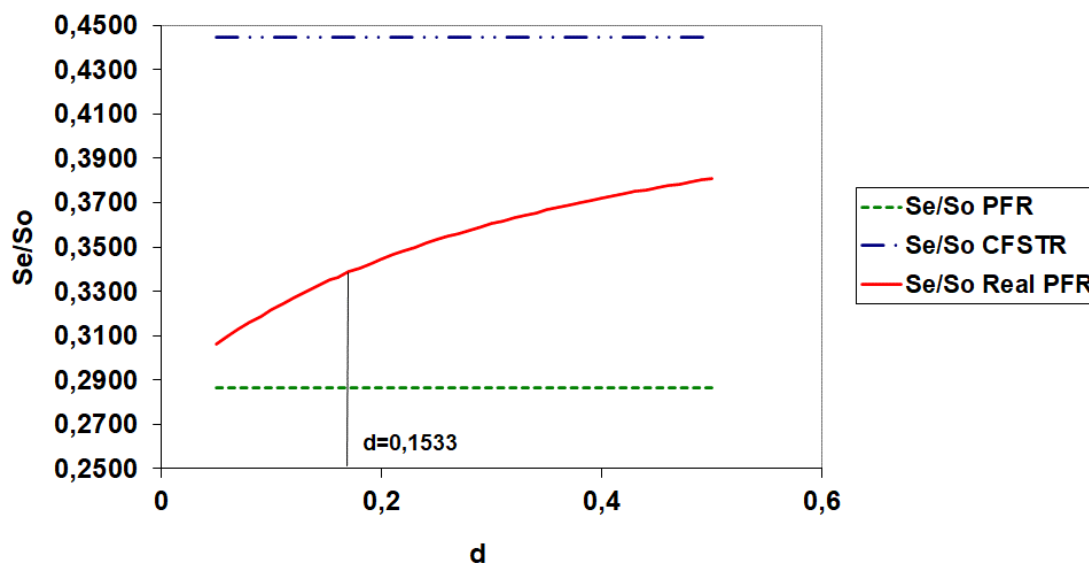
Εξάρτηση του λόγου S_e/S_o από το χρόνο παραμονής στον αντιδραστήρα (η άνω καμπύλη αντιστοιχεί στο CFSTR και η κάτω καμπύλη αντιστοιχεί στον PFR).

Πίνακας 5

d	β	α	S_e/S_o (PFR)	S_e/S_o (CFSTR)	S_e/S_o (Real PFR)
0,05	22026,466	1,118	0,2865	0,4444	0,3062
0,06	4160,262	1,140	0,2865	0,4444	0,3096
0,07	1265,038	1,162	0,2865	0,4444	0,3129
0,08	518,013	1,183	0,2865	0,4444	0,3160
0,09	258,671	1,204	0,2865	0,4444	0,3189
0,1	148,413	1,225	0,2865	0,4444	0,3217
0,11	94,203	1,245	0,2865	0,4444	0,3245
0,12	64,500	1,265	0,2865	0,4444	0,3271
0,13	46,813	1,285	0,2865	0,4444	0,3296
0,14	35,567	1,304	0,2865	0,4444	0,3320
0,1533	26,070	1,329	0,2865	0,4444	0,3350
0,16	22,760	1,342	0,2865	0,4444	0,3365
0,17	18,938	1,360	0,2865	0,4444	0,3386
0,18	16,083	1,378	0,2865	0,4444	0,3407
0,19	13,896	1,396	0,2865	0,4444	0,3427
0,2	12,182	1,414	0,2865	0,4444	0,3446
0,21	10,815	1,432	0,2865	0,4444	0,3464
0,22	9,706	1,449	0,2865	0,4444	0,3482
0,23	8,793	1,466	0,2865	0,4444	0,3499
0,24	8,031	1,483	0,2865	0,4444	0,3516
0,25	7,389	1,500	0,2865	0,4444	0,3532
0,26	6,842	1,517	0,2865	0,4444	0,3548
0,27	6,372	1,533	0,2865	0,4444	0,3563
0,28	5,964	1,549	0,2865	0,4444	0,3577
0,29	5,608	1,565	0,2865	0,4444	0,3591
0,3	5,294	1,581	0,2865	0,4444	0,3605
0,31	5,017	1,597	0,2865	0,4444	0,3618
0,32	4,771	1,612	0,2865	0,4444	0,3631
0,33	4,550	1,628	0,2865	0,4444	0,3643
0,34	4,352	1,643	0,2865	0,4444	0,3655
0,35	4,173	1,658	0,2865	0,4444	0,3667
0,36	4,010	1,673	0,2865	0,4444	0,3678
0,37	3,863	1,688	0,2865	0,4444	0,3690
0,38	3,728	1,703	0,2865	0,4444	0,3700
0,39	3,604	1,718	0,2865	0,4444	0,3711
0,4	3,490	1,732	0,2865	0,4444	0,3721
0,41	3,386	1,746	0,2865	0,4444	0,3731
0,42	3,289	1,761	0,2865	0,4444	0,3740
0,43	3,199	1,775	0,2865	0,4444	0,3750
0,44	3,115	1,789	0,2865	0,4444	0,3759
0,45	3,038	1,803	0,2865	0,4444	0,3768
0,46	2,965	1,817	0,2865	0,4444	0,3777
0,47	2,897	1,830	0,2865	0,4444	0,3785
0,48	2,834	1,844	0,2865	0,4444	0,3793
0,49	2,774	1,857	0,2865	0,4444	0,3801
0,5	2,718	1,871	0,2865	0,4444	0,3809

Παρατήρηση: χρησιμοποιήστε την τιμή $t=2,5$ h και σταθερά ταχύτητας αντίδρασης $k = 0,5 \text{ h}^{-1}$

Σχήμα 4



Εξάρτηση του λόγου S_e/S_o από τον παράγοντα διασποράς d . Η άνω παράλληλη ευθεία γραμμή αντιστοιχεί σε ιδανικό CFSTR με απόδοση $1-0,4444=0,5556$ ή 55,56%. Η κάτω παράλληλη ευθεία γραμμή αντιστοιχεί σε ιδανικό PFR με απόδοση $1-0,2865=0,7135$ ή 71,35%. Η καμπύλη γραμμή αντιστοιχεί σε πραγματικό PFR (με διασπορά). Όλες τις γραμμές έχουν σχεδιαστεί για χρόνο παραμονής $t=2,5$ h.

Κατασκευή Διαγράμματος Κόστους:

Μπορούμε να κατασκευάσουμε την καμπύλη που απεικονίζει τη μεταβολή συνολικού κόστους σε σχέση με την απόδοση του αντιδραστήρα (Σχήμα 5, Πίνακας 6).

Ποιο συμπέρασμα εξάγεται από τη μορφή της καμπύλης αυτής;

Δίνονται:

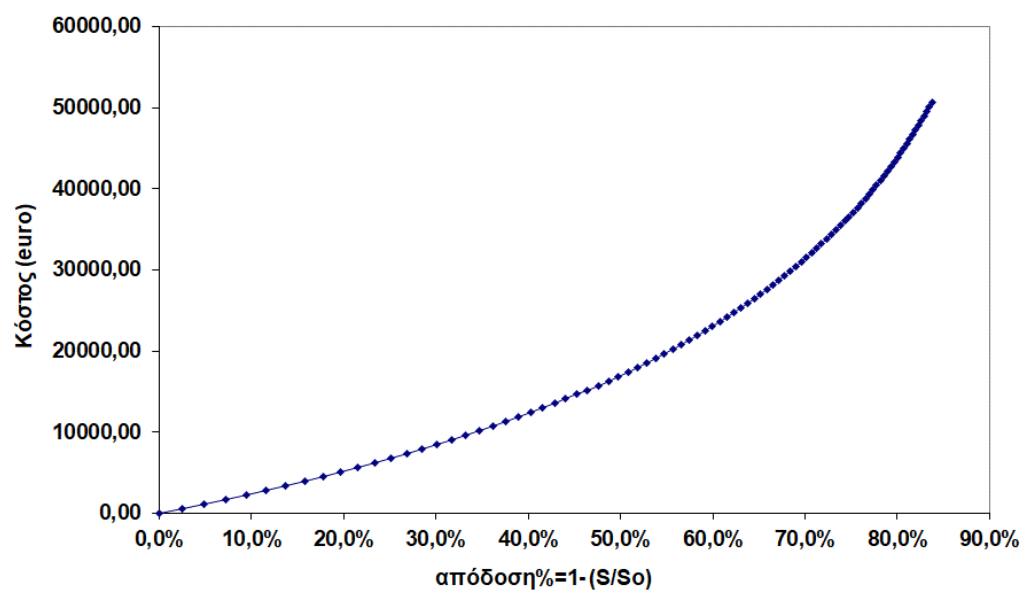
$Q = u \cdot A$, $k = 12 \text{ d}^{-1} = \frac{12}{24} \text{ h}^{-1} = 0.5 \text{ h}^{-1}$, Κόστος $K = 250 \cdot L$, όπου L = μήκος του PFR σε m, $Q = 90 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$ = παροχή, και $A = 2 \text{ m}^2$ = διατομή

Πίνακας 6

t(h)	β	α	S_e/S_o (Real PFR)	Απόδοση %= $1-S_e/S_o$	L (m)	COST (€)
0	26,07	1,000	1,0000	0,00%	0,00	0,00
0,1	26,07	1,015	0,9515	4,85%	4,50	1125,00
0,2	26,07	1,030	0,9060	9,40%	9,00	2250,00
0,3	26,07	1,045	0,8631	13,69%	13,50	3375,00
0,4	26,07	1,060	0,8228	17,72%	18,00	4500,00
0,5	26,07	1,074	0,7848	21,52%	22,50	5625,00
0,6	26,07	1,088	0,7489	25,11%	27,00	6750,00
0,7	26,07	1,102	0,7151	28,49%	31,50	7875,00
0,8	26,07	1,116	0,6831	31,69%	36,00	9000,00
0,9	26,07	1,130	0,6529	34,71%	40,50	10125,00
1	26,07	1,143	0,6243	37,57%	45,00	11250,00
1,1	26,07	1,156	0,5973	40,27%	49,50	12375,00
1,2	26,07	1,170	0,5717	42,83%	54,00	13500,00
1,3	26,07	1,183	0,5474	45,26%	58,50	14625,00
1,4	26,07	1,196	0,5243	47,57%	63,00	15750,00
1,5	26,07	1,208	0,5025	49,75%	67,50	16875,00
1,6	26,07	1,221	0,4817	51,83%	72,00	18000,00
1,7	26,07	1,233	0,4620	53,80%	76,50	19125,00
1,8	26,07	1,246	0,4433	55,67%	81,00	20250,00
1,9	26,07	1,258	0,4255	57,45%	85,50	21375,00
2	26,07	1,270	0,4085	59,15%	90,00	22500,00
2,1	26,07	1,282	0,3924	60,76%	94,50	23625,00
2,2	26,07	1,294	0,3770	62,30%	99,00	24750,00
2,3	26,07	1,306	0,3623	63,77%	103,50	25875,00
2,4	26,07	1,318	0,3484	65,16%	108,00	27000,00
2,5	26,07	1,329	0,3350	66,50%	112,50	28125,00
2,6	26,07	1,341	0,3223	67,77%	117,00	29250,00
2,7	26,07	1,352	0,3102	68,98%	121,50	30375,00
2,8	26,07	1,363	0,2986	70,14%	126,00	31500,00
2,9	26,07	1,375	0,2875	71,25%	130,50	32625,00
3	26,07	1,386	0,2769	72,31%	135,00	33750,00
3,1	26,07	1,397	0,2668	73,32%	139,50	34875,00
3,2	26,07	1,408	0,2571	74,29%	144,00	36000,00
3,3	26,07	1,418	0,2479	75,21%	148,50	37125,00
3,4	26,07	1,429	0,2390	76,10%	153,00	38250,00
3,5	26,07	1,440	0,2305	76,95%	157,50	39375,00
3,6	26,07	1,451	0,2224	77,76%	162,00	40500,00
3,7	26,07	1,461	0,2146	78,54%	166,50	41625,00
3,8	26,07	1,472	0,2071	79,29%	171,00	42750,00
3,9	26,07	1,482	0,1999	80,01%	175,50	43875,00
4	26,07	1,492	0,1931	80,69%	180,00	45000,00
4,1	26,07	1,502	0,1865	81,35%	184,50	46125,00
4,2	26,07	1,513	0,1801	81,99%	189,00	47250,00
4,3	26,07	1,523	0,1741	82,59%	193,50	48375,00
4,4	26,07	1,533	0,1682	83,18%	198,00	49500,00
4,5	26,07	1,543	0,1626	83,74%	202,50	50625,00

Παρατήρηση: χρησιμοποιήστε το d που βρήκατε πειραματικά για το 8° κανάλι, $k = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $A = 2 \text{ m}^2$, $Q = 90 \text{ m}^3/\text{h}$, $u = Q/A = 45 \text{ m/sec}$, $\text{COST}/\text{m} = 250 \text{ €/m}$.

Σχήμα 5



Παράρτημα 1

Ημερομηνία:	31/3/2021
Ονοματεπώνυμο / υπογραφή φοιτητή	Σιδηράς Δημήτρης
Ομάδα:	Π.χ. 7

Εργαστηριακή Άσκηση 3. Μελέτη Αυλωτού Αντιδραστήρα (PFR). Εφαρμογή στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων

πλάτος w	5	cm
βάθος h	4	cm
διατομή $A=w \cdot h$		cm ²
ταχύτητα $u=Q/A$		cm/sec
L	120	cm

Πίνακας Π1. Μέτρηση παροχής

Δt (sec)	ΔV (ml)
15	250
15	260
15	260
15	260
15	262
15	260
15	260
15	260
15	260
15	260

Πίνακας Π2. Μέτρηση pH αφού ρίξουμε ιχνηθέτη NH_3 (Solution NH_3 was dropped at the beginning of the 8th channel. pH-meter at 120 cm at the end of the 8th channel.)

t (sec)	pH (8 th channel)
0	7,87
10	7,87
20	7,87
30	7,87
40	7,87
50	7,87
60	7,87
70	7,87
80	8,56
90	10,24
100	10,77
110	10,98

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

120	11,12
130	10,86
140	10,45
150	10,1
160	9,5
170	9,2
180	8,9
190	8,78
200	8,64
210	8,54
220	8,46
230	8,4
240	8,35
250	8,31
260	8,27
270	8,24
280	8,21
290	8,19
300	8,17
310	8,15
320	8,14
330	8,12
340	8,11
350	8,1
360	8,09
370	8,08
380	8,07
390	8,06
400	8,05
410	8,04
420	8,04
430	8,03
440	8,03
450	8,02
460	8,02
470	8,01
480	8,01
490	8
500	8
510	7,99
520	7,99
530	7,99
540	7,98

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

550	7,98
560	7,98
570	7,97
580	7,97
590	7,97
600	7,96
610	7,96
620	7,96
630	7,96
640	7,95
650	7,95
660	7,95
670	7,95
680	7,94
690	7,94
700	7,94
710	7,94
720	7,94
730	7,93
740	7,93
750	7,93
760	7,93
770	7,93
780	7,93
790	7,92
800	7,92
810	7,92
820	7,92
830	7,92
840	7,92
850	7,91
860	7,91
870	7,91
880	7,91
890	7,91
900	7,91
910	7,91
920	7,9
930	7,9
940	7,9
950	7,9
960	7,9
970	7,9

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

980	7,9
990	7,89
1000	7,89
1010	7,89
1020	7,89
1030	7,89
1040	7,89
1050	7,89
1060	7,89
1070	7,89
1080	7,89
1090	7,89
1100	7,89
1110	7,88
1120	7,88
1130	7,88
1140	7,88
1150	7,88
1160	7,88
1170	7,88
1180	7,88
1190	7,88
1200	7,88
1210	7,88
1220	7,88
1230	7,88
1240	7,87
1250	7,87
1260	7,87
1270	7,87
1280	7,87
1290	7,87
1300	7,87
1310	7,87
1320	7,87
1330	7,87
1340	7,87
1350	7,87
1360	7,87
1370	7,87
1380	7,87
1390	7,87
1400	7,87

Παράρτημα 2. Εφαρμογές στην Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων

I. Βελτιστοποίηση του Σχεδιασμού με Οικονομικά Κριτήρια:

Μπορούμε να προσδιορίσουμε προσεγγιστικά, είτε με κατασκευή πίνακα ή / και διαγράμματος είτε με τη βοήθεια προγράμματος H/Y, το ελάχιστο απαιτούμενο μήκος L (δηλ. ελαχιστοποίηση του κόστους επεξεργασίας των αποβλήτων, αφού ελαχιστοποιείται το σταθερό κόστος) του βιομηχανικής κλίμακας πραγματικού PFR .

II. Βελτιστοποίηση της Λειτουργίας με Περιβαλλοντικά Κριτήρια

Επέκταση ή προσθήκη PFR σε ήδη λειτουργούντα που δεν εκπληρώνει τις προδιαγραφές ως προς τα χαρακτηριστικά ποιότητας των επεξεργασμένων αποβλήτων.

Μήκος l_2 του πρόσθετου απαιτούμενου αντιδραστήρα PFR συνολικού μήκους $l_1 + l_2 = L \Rightarrow l_2 = L - l_1$, όπου L το απαιτούμενο συνολικό μήκος ώστε $S_e = S_{\text{πρότυπο}}$ και l_1 το μήκος του προϋπάρχοντα αντιδραστήρα PFR.

Δίνονται:

$$S_0 = 312.5 \frac{mg}{L},$$

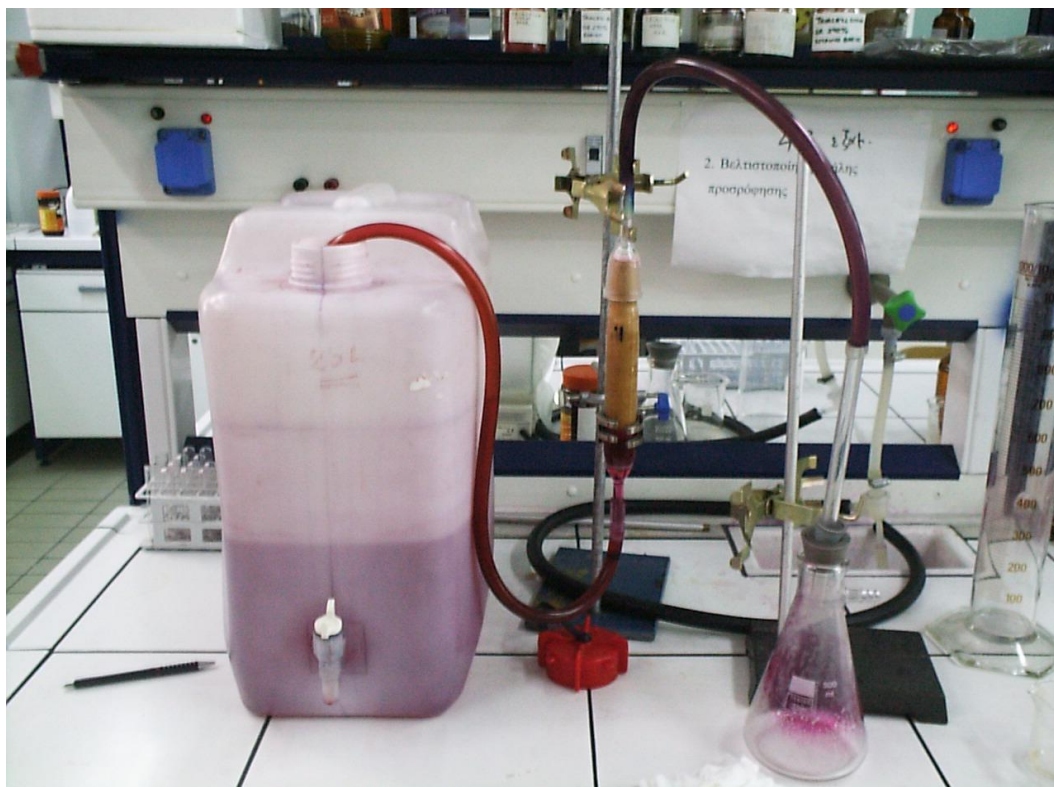
$$\frac{S_e}{S_0} = 0.08 \Rightarrow E = 1 - \frac{S_e}{S_0} = 0.92 \text{ (92\%)}$$

$$S_e = 25mg/L$$

$$k = 12 d^{-1} = \frac{12}{24} h^{-1} = 0.5 h^{-1}$$

Εργαστηριακή Άσκηση 4η. Βελτιστοποίηση στήλης προσρόφησης

Εξοπλισμός – υλικά



Στήλη προσρόφησης ύψους 10 cm. Γυάλινη με φιάλη κενού και τζιφάρι.



Στήλη προσρόφησης ύψους 15 cm. Από ανοξείδωτο χάλυβα με αντλία HPLC.



Στήλη προσρόφησης ύψους 75 cm. Από πλεξιγκλάς και αντλία εμπορίου.



Στήλη προσρόφησης ύψους 150 cm. Από πλεξιγκλάς και αντλία εμπορίου

- i. Διάλυμα 20 mg/L βαφή κλωστοϋφαντουργίας methylene blue ή read reactif 195
- ii. Ενεργό άνθρακα σε κόκους GAC, ή πριονίδι προκατεργασμένο ή μη, ή άχυρο σιταριού (σκληρό) προκατεργασμένο ή μη, ή Αλουμίνα (Al_2O_3) / ζεόλιθο.
- iii. Κατακόρυφη στήλη προσρόφησης ύψους 10cm και διαμέτρου 2 cm, με πορώδες υλικό στην κορυφή και την βάση και στένωση στην είσοδο και στην έξοδο.
- iv. Αντλία ρυθμιζόμενου κενού.
- v. Φιάλη κενού.
- vi. Σωληνώσεις και φλάντζες.
- vii. ογκομετρικός κύλινδρος.
- viii. σιφώνια 10 ml και 3,5 ml (π.χ. σιφώνια μέτρησης 10 mL)
- ix. δοκιμαστικούς σωλήνες των 10 mL και «στατώ» δοκιμαστικών σωλήνων
- x. φασματοφωτόμετρο UV/VIS συνδεδεμένο με H/Y και printer
- xi. «Καρουσέλ» 6 θέσεων και κυβέτες βάσης 1×1 cm μιας χρήσεως για VIS (ορατό φάσμα φωτός)

Πειραματική διαδικασία

- i. Τοποθετούμε 25 L δλμ methylene blue στο δοχείο τροφοδοσίας.
- ii. Γεμίζουμε την στήλη με το προσροφητικό υλικό και την κλείνουμε στεγανά.
- iii. Αντλούμε με την αντλία κενού το δλμ methylene blue έτσι ώστε να εισρέει από τον πυθμένα της στήλης και να εκρέει από την κορυφή, με σταθερό ρυθμό.
- iv. Συλλέγουμε το δλμ methylene blue ή read reactif 195 εντός της φιάλης κενού, το ογκομετρούμε τακτικά (πχ κάθε 250 mL), παίρνουμε δείγμα περίπου 10 ml από το δλμ με σιφόνι και το τοποθετούμε σε δοκιμαστικό σωλήνα.
- v. Αφού γεμίσουμε τουλάχιστον 6 δοκιμαστικούς σωλήνες παίρνουμε 3,5 ml από τον καθένα και γεμίζουμε 6 κυβέτες στο «καρουσέλ» (η 1^η από τις 7 συνολικά κυβέτες γεμίζεται με νερό απιονισμένο)
- vi. Μετράμε την ABS (απορρόφηση) σε κάθε δείγμα με το φασματοφωτόμετρο UV/VIS για την κατάλληλη τιμή του λ (βλέπε Παράρτημα Άσκησης) και αποθηκεύουμε τις τιμές στον H/Y
- vii. Επαναλαμβάνουμε τις μετρήσεις για όλα τα δείγματα δύο φορές τουλάχιστον για το καθένα
- viii. Εκτυπώνουμε τις μετρήσεις

Επεξεργασία των Πειραματικών Αποτελεσμάτων

Καταγράφουμε τις μετρήσεις (απορρόφηση ABS, συγκέντρωση C) που προέκυψαν. Από την εξίσωση Clark προκύπτει:

$$\left(\frac{C_i}{C}\right)^{n-1} - 1 = A \cdot e^{-r \cdot t} \quad (6)$$

Η παραπάνω σχέση λογαριθμιζόμενη δίνει:

$$\ln \left[\left(\frac{C_i}{C}\right)^{n-1} - 1 \right] = \ln A - r \cdot t \quad (7)$$

όπου $\ln A = KNx/u$ και $r = KC_i$.

$$y = A_1 x + A_0$$

$$\ln A = A_0$$

$$-r = A_1$$

Η οποία με γραμμική παλινδρόμηση δίνει τις τιμές του A και του r για την βέλτιστη προσαρμογή θεωρητική καμπύλης και πειραματικών αποτελεσμάτων. Επίσης η αρχική σχέση μπορεί να επιλυθεί ως προς C και να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της θεωρητικής τιμής της συγκέντρωσης $C_{\theta\epsilon\omega\rho}$

$$C_{\theta\epsilon\omega\rho} = C_i \cdot \left(A \cdot e^{-r \cdot t} + 1 \right)^{-\frac{1}{n-1}} \quad (8)$$

οποία παραγωγιζόμενη δίνει:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{A}{n-1} C_i \cdot \left(A \cdot e^{-r \cdot t} + 1 \right)^{-\frac{1}{n-1}-1} \cdot e^{-r \cdot t} \quad (9)$$

όπου C, C_i οι συγκεντρώσεις του methylene blue ή red reactif 195 (C εκροής, C_i εισροής), t ο χρόνος, n το αντίστροφο της κλίσης της ισόθερμου προσρόφησης του Freundlich, A συντελεστής και r μια σταθερά.

Η ισόθερμη προσρόφησης του Freundlich δίνεται από την εξίσωση

$$q = K_F \cdot C^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

Όπου q τα mg προσροφημένου υλικού ανά g υλικού προσρόφησης, C η συγκέντρωση του methylene blue στο διάλυμα, και K_F , n σταθερές.

Αφού προσδιορίσουμε τις παραμέτρους A , r , n , C_i , στην συνέχεια υπολογίζουμε την θεωρητική τιμή της συγκέντρωσης $C_{\theta\epsilon\omega\rho}$. Είναι δυνατό να τεθεί $n=1,6$ αντί να προσδιορισθεί η βέλτιστη τιμή του.

Τέλος μπορούμε να υπολογίσουμε το τυπικό σφάλμα απόκλισης

$$S = \sqrt{\frac{\sum(C-C_{\theta\epsilon\omega\rho})^2}{n'-p}} \quad (11)$$

$$S = \sqrt{\frac{SUM}{f}} \quad (11a)$$

όπου n' ο αριθμός των μετρήσεων που κάναμε και p ο αριθμός των παραμέτρων της εξίσωσης. Βαθμοί ελευθέριας $f=n'-p$. Για την μικρότερη τιμή του σφάλματος εκτίμησης s (αυτή που πλησιάζει περισσότερο το 0) θα έχουμε και την βέλτιστη τιμή των παραμέτρων. Για αυτές τις τιμές υπολογίζουμε το $C_{\theta\epsilon\omega\rho}$ και κάνουμε την γραφική παράστασή του συναρτήσει του χρόνου.

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Πίνακας 1

t (min)	t _{μέσος} (min)	Δt (min)	ΔV (mL)	V (mL)	V _{μέσος} (mL)	Q=ΔV/Δt (mL/min)	V _{μέσος, θεωρ} (mL)	ABS	C (mg/L)
60	30	60	325	325	162,5	5,42	289	0,025	0,14
120	90	60	485	810	568	8,08	866	0,02	0,11
180	150	60	445	1255	1033	7,42	1443	0,028	0,16
240	210	60	534	1789	1522	8,90	2021	0,025	0,14
270	255	30	270	2059	1924	9,00	2454	0,031	0,17
300	285	30	250	2309	2184	8,33	2743	0,022	0,12
330	315	30	260	2569	2439	8,67	3031	0,022	0,12
360	345	30	245	2814	2692	8,17	3320	0,032	0,18
390	375	30	250	3064	2939	8,33	3609	0,031	0,17
420	405	30	280	3344	3204	9,33	3897	0,038	0,21
450	435	30	270	3614	3479	9,00	4186	0,022	0,12
480	465	30	270	3884	3749	9,00	4475	0,024	0,13
510	495	30	265	4149	4017	8,83	4763	0,043	0,24
540	525	30	250	4399	4274	8,33	5052	0,082	0,46
590	565	50	365	4764	4582	7,30	5437	0,162	0,90
610	600	20	175	4939	4852	8,75	5774	0,31	1,72
630	620	20	195	5134	5037	9,75	5966	0,431	2,39
650	640	20	200	5334	5234	10,00	6159	0,553	3,07
670	660	20	190	5524	5429	9,50	6351	0,693	3,85
700	685	30	300	5824	5674	10,00	6592	0,77	4,28
730	715	30	335	6159	5992	11,17	6880	0,85	4,72
760	745	30	285	6444	6302	9,50	7169	0,937	5,21
797	779	37	490	6934	6689	13,24	7491	1,016	5,64
827	812	30	445	7379	7157	14,83	7814	1,115	6,19
857	842	30	435	7814	7597	14,50	8102	1,2	6,67
887	872	30	445	8259	8037	14,83	8391	1,21	6,72
					Q_{μέσος}	9,62			

$$t_{\mu\epsilon\sigma\sigma} = \frac{t_{i-1} + t_i}{2}$$

$$\Delta V = V_i - V_{i-1} \quad \text{ή} \quad V_i = V_{i-1} + \Delta V$$

$$V_{\mu\epsilon\sigma\sigma} = \frac{V_{i-1} + V_i}{2}$$

$$\Delta t = t_i - t_{i-1}$$

$$Q = \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

$$V_{\mu\epsilon\sigma\sigma, \text{θεωρ}} = Q_{\mu\epsilon\sigma\sigma} \cdot t_{\mu\epsilon\sigma\sigma}$$

$$C = \frac{ABS}{0,18}$$

Πίνακας 2

$t_{\text{μέσος}}$ (min)	$V_{\text{μέσος, θεωρ}}$ (mL)	C (mg/L)	$C_{\text{θεωρ}}$ (mg/L)	$(C - C_{\text{θεωρ}})^2$	dC/dt (mg/L/min)
30	289	0,14	0,00	0,02	0,00
90	866	0,11	0,00	0,01	0,00
150	1443	0,16	0,00	0,02	0,00
210	2021	0,14	0,00	0,02	0,00
255	2454	0,17	0,00	0,03	0,00
285	2743	0,12	0,00	0,01	0,00
315	3031	0,12	0,00	0,01	0,01
345	3320	0,18	0,01	0,03	0,02
375	3609	0,17	0,02	0,02	0,03
405	3897	0,21	0,04	0,03	0,06
435	4186	0,12	0,08	0,00	0,12
465	4475	0,13	0,16	0,00	0,23
495	4763	0,24	0,29	0,00	0,41
525	5052	0,46	0,53	0,00	0,69
565	5437	0,90	1,06	0,03	1,19
600	5774	1,72	1,77	0,00	1,63
620	5966	2,39	2,27	0,01	1,82
640	6159	3,07	2,82	0,07	1,92
660	6351	3,85	3,37	0,23	1,92
685	6592	4,28	4,05	0,05	1,80
715	6880	4,72	4,76	0,00	1,51
745	7169	5,21	5,35	0,02	1,18
778,5	7491	5,64	5,83	0,04	0,84
812	7814	6,19	6,17	0,00	0,57
842	8102	6,67	6,37	0,09	0,39
872	8391	6,72	6,51	0,05	0,26
			SUM	0,80	
			n'	26	
			p	2	
			f=n'-p	24	
			s	0,1830	

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

ABS _i	1,22
C _i (mg/L)	6,778
0,05*C _i	0,339
0,95*C _i	6,44
Break Through Point, BTP, t_b (min) Σημείο όπου ξεπερνά το περιβαλλοντικό όριο, αν έχει τεθεί ίσο με 0,05*C _i	510
Exhaustion Point, EP, t_e (min) Σημείο Εξάντλησης της στήλης προσρόφησης	827

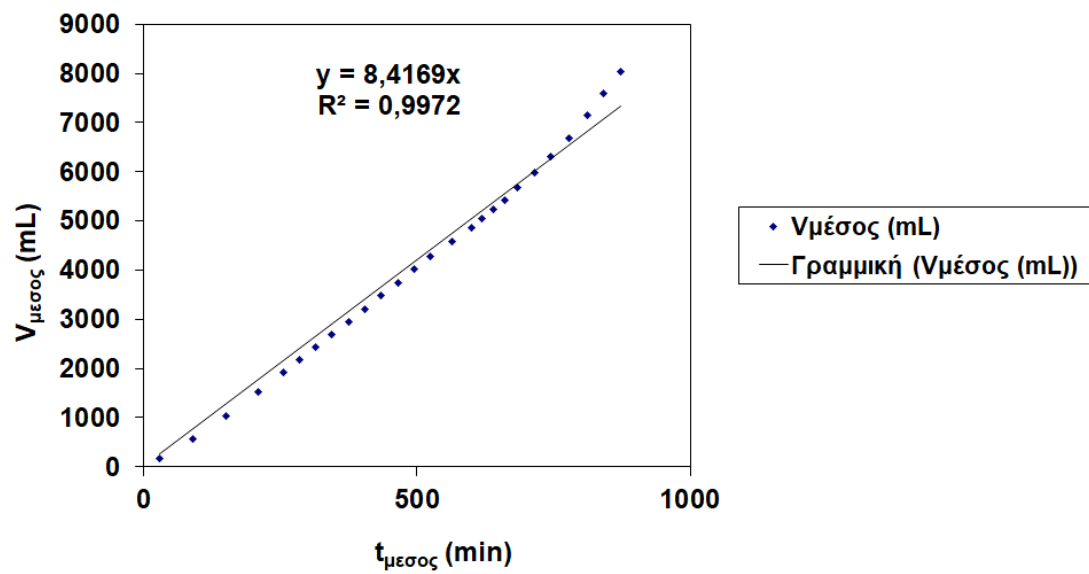
Πίνακας 3

$t_{μέσος}$ (min)	C (mg/L)	$\ln[(C_i/C)^{(n-1)}-1]$
525	0,46	1,399
565	0,90	0,858
600	1,72	0,243
620	2,39	-0,143
640	3,07	-0,498
660	3,85	-0,906
685	4,28	-1,146
715	4,72	-1,418
745	5,21	-1,763
779	5,64	-2,154
812	6,19	-2,892

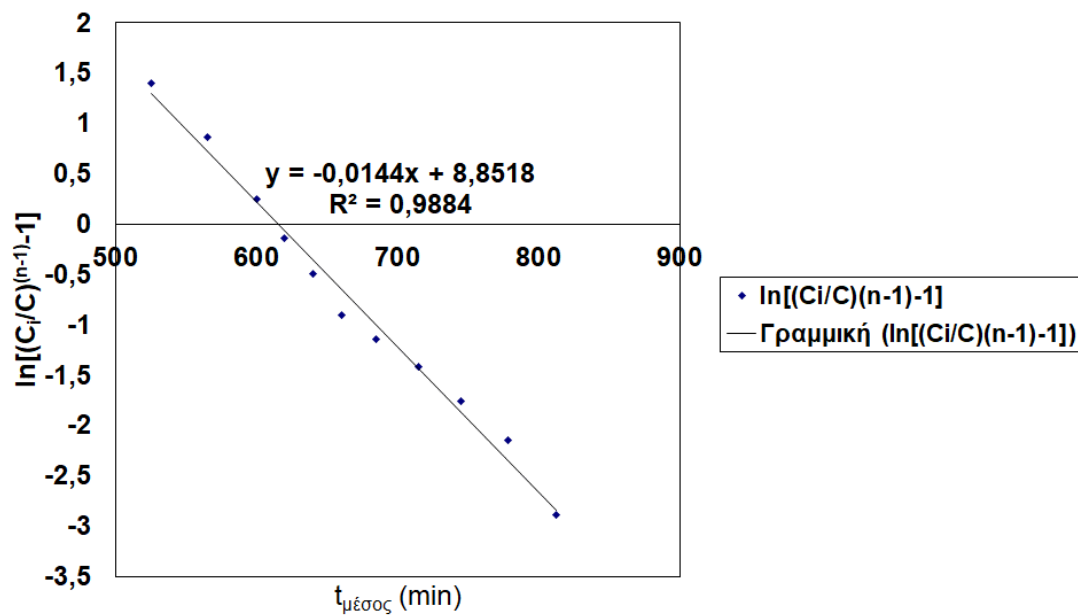
Πίνακας 4

n	1,6
$n-1$	0,6
$-1/(n-1)$	-1,667
$-1/(n-1)-1$	-2,667
C _i	6,78
$\ln A=A_o$	8,852
$r=-A_1$	0,01440
$A=\exp(A_o)$	6987
R^2	0,9884

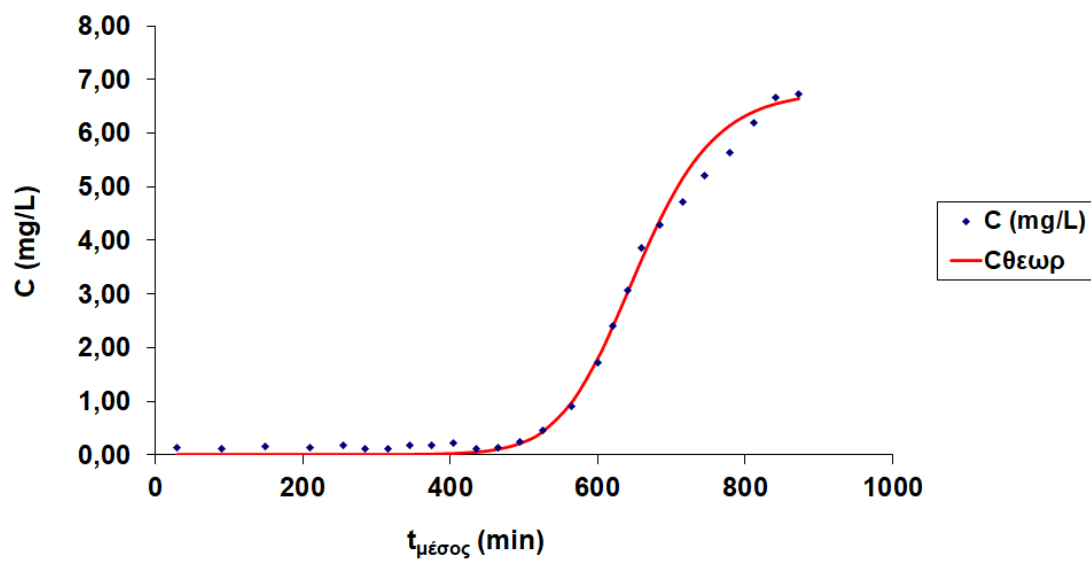
Σχήμα 1



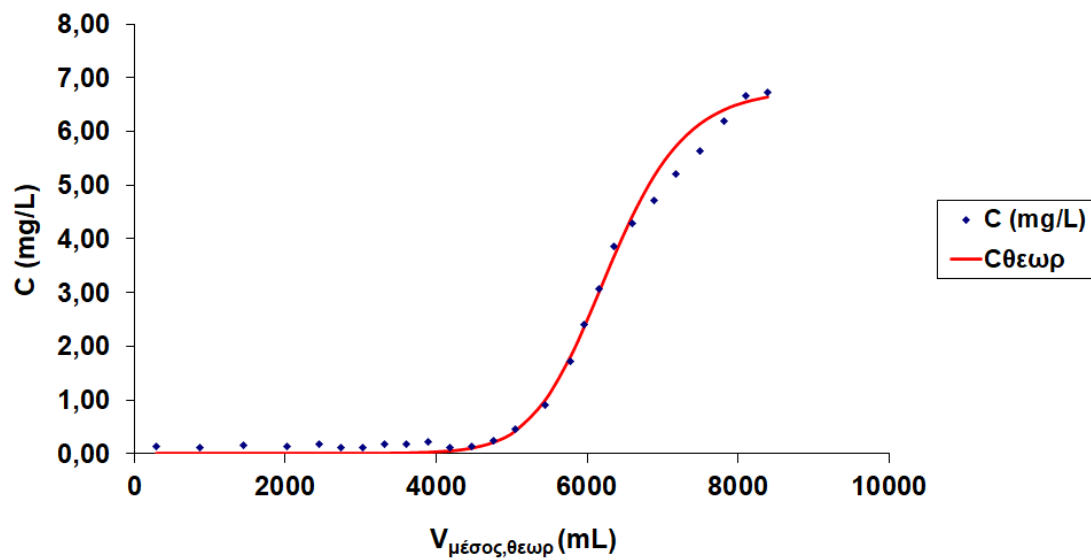
Σχήμα 2



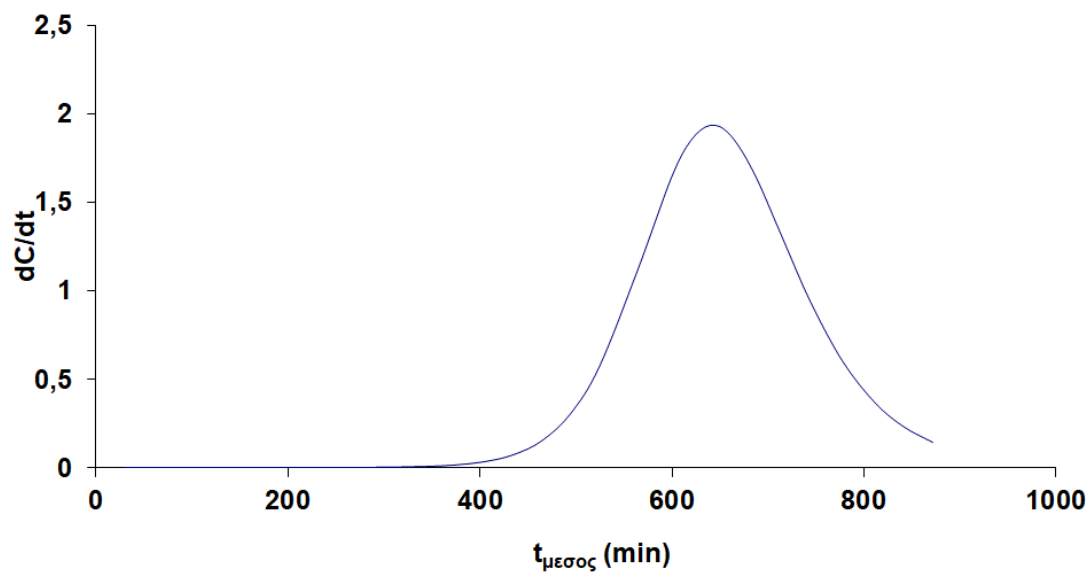
Σχήμα 3



Σχήμα 4



Σχήμα 5



Συμπεράσματα

Π.χ. Η τυπική απόκλιση $s=0,1830$ είναι σχετικά μικρή άρα το μοντέλο Clark της εξίσωσης (6) περιγράφει ικανοποιητικά την διεργασία της προσρόφησης χρωστικής σε στήλη με πληρωτικό υλικό.

Παράρτημα 1

Ημερομηνία:	6/4/2021
Ονοματεπώνυμο / υπογραφή φοιτητή	Δημήτριος Σιδηράς
Ομάδα:	Π.χ. 37

Πειραματικά αποτελέσματα:

χρωστική	Methylene blue
Συγκέντρωση εισόδου χρωστικής (ABS_i για υπολογισμό C_i)	1,22
Πληρωτικό υλικό στήλης	Προκατεργασμένο πριονίδι
Διάμετρος στήλης (cm)	2,5
Ύψος στήλης, bed depth x (cm)	15

t (min)	ΔV (mL)	ABS
60	325	0,025
120	485	0,02
180	445	0,028
240	534	0,025
270	270	0,031
300	250	0,022
330	260	0,022
360	245	0,032
390	250	0,031
420	280	0,038
450	270	0,022
480	270	0,024
510	265	0,043
540	250	0,082
590	365	0,162
610	175	0,31
630	195	0,431
650	200	0,553
670	190	0,693
700	300	0,77
730	335	0,85
760	285	0,937
797	490	1,016
827	445	1,115
857	435	1,2
887	445	1,21

Παράρτημα 2. Προσδιορισμός συγκέντρωσης διαλύματος με τη βοήθεια φασματοφωτομέτρου



Αν I_0 και I_1 οι εντάσεις της προσπίπτουσας σε ένα διάλυμα και της εξερχόμενης από αυτό ακτινοβολίας, αντίστοιχα, τότε ο λόγος I_0/I_1 δίνεται από τη σχέση:

$$-\log \frac{I_1}{I_0} = \varepsilon * c * l$$

(Νόμος Beer-Lambert)

όπου ο αριστερός όρος της ισότητας λέγεται απορρόφηση A (παλαιότερα οπτική πυκνότητα),

ε = μοριακός συντελεστής απορρόφησης (παλαιότερα συντελεστής απόσβεσης), εξαρτώμενος από τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($1/M \cdot cm$)

c = συγκέντρωση του διαλύματος (M)

l = μήκος διαδρομής που ακολουθεί η ακτινοβολία μέσα στο διάλυμα (cm).

Το φασματοφωτόμετρο είναι ένα όργανο που μετρά τη διαπερατότητα $T = I_1/I_0$ και τη δίνει ως κλάσμα ή ποσοστό στην περιοχή 0-1 ή 0-100%, αντίστοιχα. Σε ιδιαίτερη κλίμακα ανάγνωσης δίνει κατευθείαν την απορρόφηση

$$A = -\log \frac{I_1}{I_0}$$

Αν μετρήσουμε την απορρόφηση n διαλυμάτων διαφορετικής (γνωστής) συγκέντρωσης C_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) σε διαλυμένη ουσία τότε είναι δυνατό να απεικονίσουμε τα ζεύγη C_i, A_i ως σημεία σε χαρτί millimetre και να χαράξουμε την

πλησιέστερη προς αυτά ευθεία που διέρχεται και από την αρχή των αξόνων, αφού η έκφραση

$$A = b * C, \quad b = \varepsilon * l \quad (1)$$

είναι απλή αναλογική σχέση χωρίς σταθερό όρο. Είναι αυτονόητο ότι, για να χρησιμοποιηθεί αυτή η σχέση, πρέπει να χρησιμοποιούνται κυψελίδες ίσου πάχους ώστε το μήκος διαδρομής της ακτινοβολίας να μένει σταθερό.

Για μεγαλύτερη ακρίβεια, η ευθεία δεν χαράσσεται ελεύθερα με το χέρι, αλλά

υπολογίζεται η κλίση b με τη βοήθεια της παρακάτω σχέσης, η οποία εξάγεται με γραμμική παλινδρόμηση με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων (βλ. παράρτημα):

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n C_i A_i}{\sum_{i=1}^n C_i^2} \quad (2)$$

Στη συνέχεια δίνεται διάλυμα άγνωστης συγκέντρωσης C_x της ίδιας διαλυμένης

ουσίας, του οποίου μετρείται η απορρόφηση A_x . Με τη βοήθεια της (1) υπολογίζεται η τιμή της άγνωστης συγκέντρωσης C_x , αφού η τιμή της παραμέτρου b έχει εκτιμηθεί προηγούμενα από τη σχέση (2).

Όταν είναι γνωστή η περιοχή στην οποία λαμβάνει τιμές η C_x , τότε μετρούμε την απορρόφηση A_i διαλυμάτων συγκέντρωσης C_i , $i = 1, 2, 3, \dots, n$ που καλύπτουν την περιοχή αυτή και απεικονίζουμε τις μετρήσεις αυτές σε χαρτί millimetre ή με τη βοήθεια H/Y ως διαγράμματα διασποράς των μετρήσεων (scatter diagram). Αν οι μετρήσεις φαίνεται ότι ακολουθούν μη γραμμική πορεία, τότε η άγνωστη συγκέντρωση C_x προσδιορίζεται με μέτρηση της απορρόφησης A_x και παρεμβολή Lagrange, η οποία επιτυγχάνεται με το αντίστοιχο πρόγραμμα H/Y. Αν οι μετρήσεις φαίνεται ότι ακολουθούν γραμμική πορεία, τότε χρησιμοποιείται το γραμμικό υπόδειγμα με σταθερό όρο

$$A = a + bC,$$

του οποίου οι τιμές των παραμέτρων a , b εκτιμώνται με γραμμική παλινδρόμηση με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων (βλ. παράρτημα):

$$a = \frac{(\sum A_i)(\sum C_i^2) - (\sum C_i)(\sum C_i A_i)}{n \sum C_i^2 - (\sum C_i)^2}$$

$$b = \frac{n \sum C_i A_i - (\sum C_i)(\sum A_i)}{n \sum C_i^2 - (\sum C_i)^2}$$

Αφού εκτιμηθούν οι τιμές των a , b , τίθενται στη σχέση $A = a + bC$ και υπολογίζεται η άγνωστη συγκέντρωση C_x του διαλύματος του οποίου μετράται η απορρόφηση

A_x . Η εκτίμηση του σφάλματος S_{C_x} , που διαπράττεται με τον υπολογισμό αυτό, είναι εξαιρετικά πολύπλοκη, επειδή μετρούμε την εξαρτημένη μεταβλητή και υπολογίζουμε την ανεξάρτητη, δηλαδή ακολουθούμε πορεία αντίστροφη αυτής που υποδεικνύει η τυποποιημένη στατιστική ανάλυση. Στην περίπτωση αυτή, οι περισσότεροι αναλυτές χρησιμοποιούν τη σχέση:

$$S_{C_x} = \frac{S_{A/C}}{b} \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(A_x - \bar{A})^2}{b^2 \sum (C_i - \bar{C})^2} \right]^{1/2}$$

όπου

n ο αριθμός των μετρήσεων απορρόφησης ή διαλυμάτων διαφορετικής γνωστής

συγκέντρωσης (μια μέτρηση για κάθε διάλυμα)

$\bar{A}$ η μέση τιμή των n μετρήσεων απορρόφησης

m ο αριθμός των μετρήσεων n δειγμάτων του ίδιου άγνωστου διαλύματος (μια μέτρηση για κάθε δείγμα)

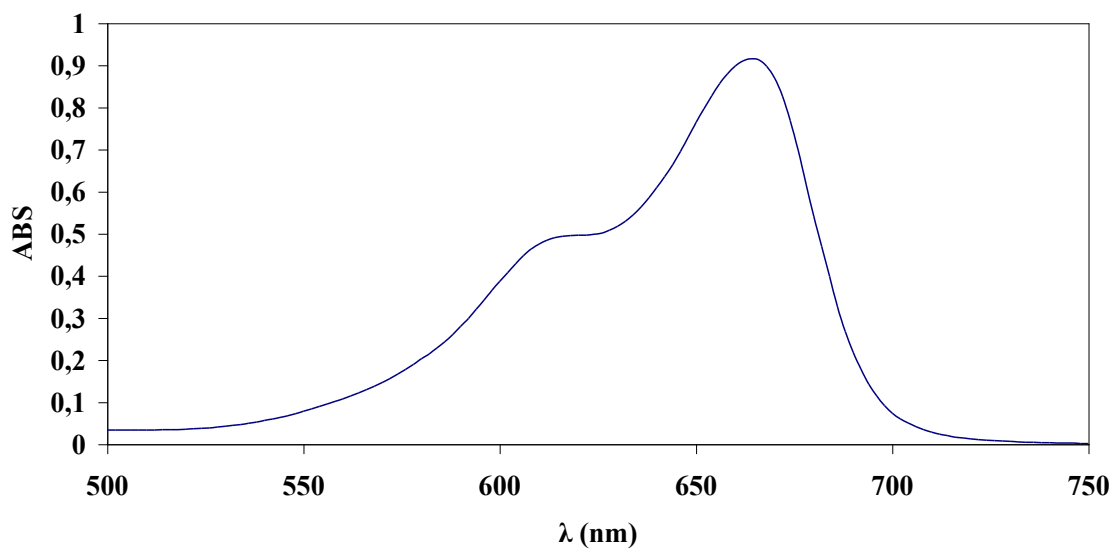
A_x η μέση τιμή των m μετρήσεων απορρόφησης

$S_{A/C}$ το σφάλμα της εκτίμησης της εξαρτημένης μεταβλητής πάνω στην ανεξάρτητη, το οποίο δίνεται από την έκφραση:

$$S_{A/C} = \left[\frac{\sum (A_i - \hat{A}_i)^2}{n - 2} \right]^{1/2}$$

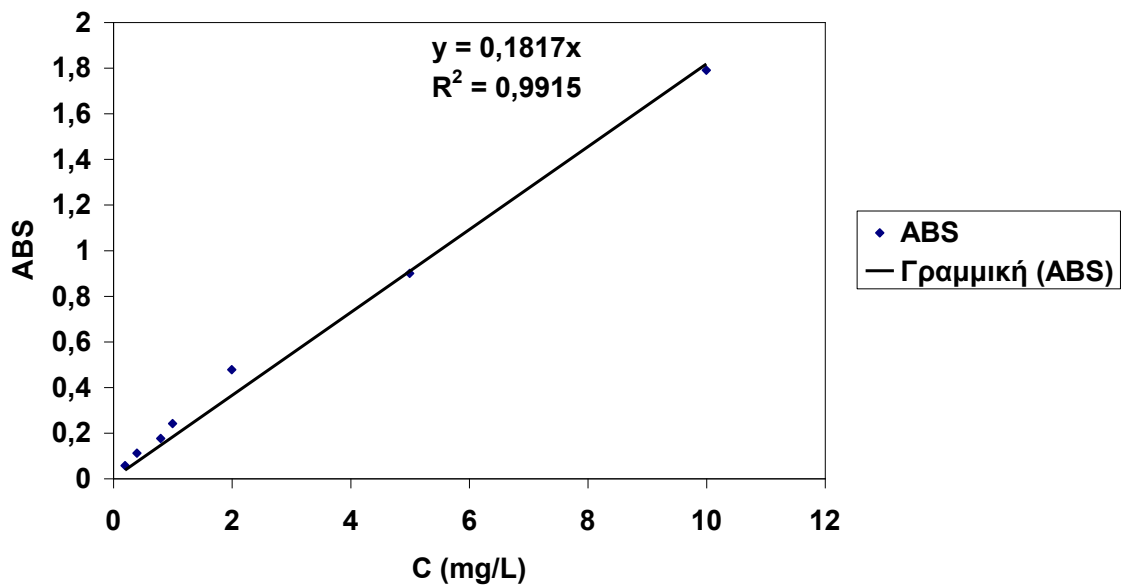
$$\hat{A}_i = \alpha + bC_i, i = 1, 2, \dots, n$$

methylene blue
 $\lambda_{\max}=664 \text{ nm}$



Εικόνα 1

Καμπύλη Αναφοράς methylene blue



Εικόνα 2

Εργαστηριακή Άσκηση 5^η. Οικονομοτεχνική Βελτιστοποίηση Συστήματος Ομοιογενών Αντιδραστήρων

Εξοπλισμός και υλικά

- (xiii) Τρεις Αντιδραστήρες CFSTR ορθογωνικής διατομής ωφέλιμου όγκου 10x10x13 cm, εκροή στο πλάι σε ύψος 6 cm και εισροή απέναντι της εκροής στο πλάι.
- (xiv) Τρεις Αναδευτήρες και τροφοδοτικό.
- (xv) Τρία πεχάμετρα.
- (xvi) Παροχή νερού (βρύση).
- (xvii) Αποχέτευση νερού (νεροχύτης)
- (xviii) Σύστημα σταθερής παροχής αποτελούμενο από δοχείο 1 L με εκροή στον πυθμένα, βάννα και υπερχειλίση εντός χωνιού που την οδηγεί στην αποχέτευση.
- (xix) Ελαστικές σωληνώσεις
- (xx) Σιφόνι, κύλινδρος ή ποτήρι ζέσεως με 10 ml διαλ. NaOH 2,5 % κ.ο.
- (xxi) Ποτήρι 250 ml
- (xxii) Ογκομετρικός κύλινδρος 250 ml
- (xxiii) Χρονόμετρο ή ρολόι με δείκτη για δευτερόλεπτα

Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

- (vii) Γεμίζουμε το σύστημα σταθερής παροχής Q με νερό και το αφήνουμε να υπερχειλίζει.
- (viii) Με ανοιχτή κατά το μισό τη βάννα του συστήματος σταθερής παροχής γεμίζουμε τους αντιδραστήρες CFSTR μέχρι να αρχίσει να υπερχειλίζει και ο τελευταίος της σειράς.
- (ix) Ρυθμίζουμε το τροφοδοτικό για τους αναδευτήρες στα 8 V και 0,6 A.
- (x) Μετράμε την παροχή της εκροής του CFSTR με τον ογκομετρικό κύλινδρο και το χρονόμετρο ($Q = \Delta V / \Delta t$) τρεις φορές
- (xi) Βυθίζουμε τα πεχάμετρα ένα στον κάθε ένα CFSTR έτσι ώστε να απέχει αρκετά από τον πυθμένα και μετράμε το pH του αντιδραστήρα τουλάχιστον τρεις φορές.
- (xxiv) Προσθέτουμε 10 ml διαλ. NaOH 2,5 % w/v.
- (xii) Καταγράφουμε τις τιμές των πεχαμέτρων κάθε 10 sec στο ειδικό έντυπο της εργαστηριακής άσκησης για 20 έως 30 min συνολικά.

Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων

Πίνακας 1

α/α	t πειρ (min)	pH 1ο	S1 (mol/L)	Δt	ΔS1	ΔS1 / Δt
1						
2						
3						
...						

Είναι δυνατόν να αποδειχθεί ότι:

$$S_1 = S_{10} \cdot e^{-\frac{t}{\theta}}$$

$$\theta = \frac{V_{\lambda}}{Q}$$

Όπου λειτουργικός χρόνος παραμονής

$$S_2 = \left[\frac{S_{10}}{\theta} \cdot t + S_{20} \right] \cdot e^{-\frac{t}{\theta}}$$

$$S_3 = \left[\frac{S_{10}}{\theta^2} \cdot \frac{t^2}{2} + S_{20} \frac{t}{\theta} + S_{30} \right] \cdot e^{-\frac{t}{\theta}}$$

όπου ως χρονική τιμή t=0 θεωρούμε την χρονική στιγμή που εμφανίζεται το σημείο καμπής στην καμπύλη S – t (δηλ. για ΔS / Δt = ελάχιστο).

Πίνακας 2

α/α	t πειρ (min)	pH 1o	pH 2o	pH 3o	S1 (mol/L)	S2 (mol/L)	S3 (mol/L)
1							
2							
3							
...							

Πίνακας 3

α/α	t (min)	S1	S2	S3	S1,θεω ρ	S2,θεω ρ	S3,θεωρ	(S _{ij} - S _{ij} θεωρ) ²
1	-							
2								
3								
							άθροισμα	

Το άθροισμα υπολογίζετε για i=1, 2, 3 και j= 1, 2, ... n.

Όπου p = 4 (αριθμός παραμέτρων εξίσωσης) και n = αριθμός πειραματικών μετρήσεων

Από την επίλυση (solver του Excel) εκτιμώνται τα V_λ, S₁₀, S₂₀, S₃₀ και υπολογίζονται οι αποκλίσεις των θεωρητικών τιμών των συγκεντρώσεων από τις αντίστοιχες πειραματικά μετρηθείσες τιμές τους

Τυπικό σφάλμα εκτίμησης:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - S_{\text{θεωρ},i})^2}{n - p}}$$

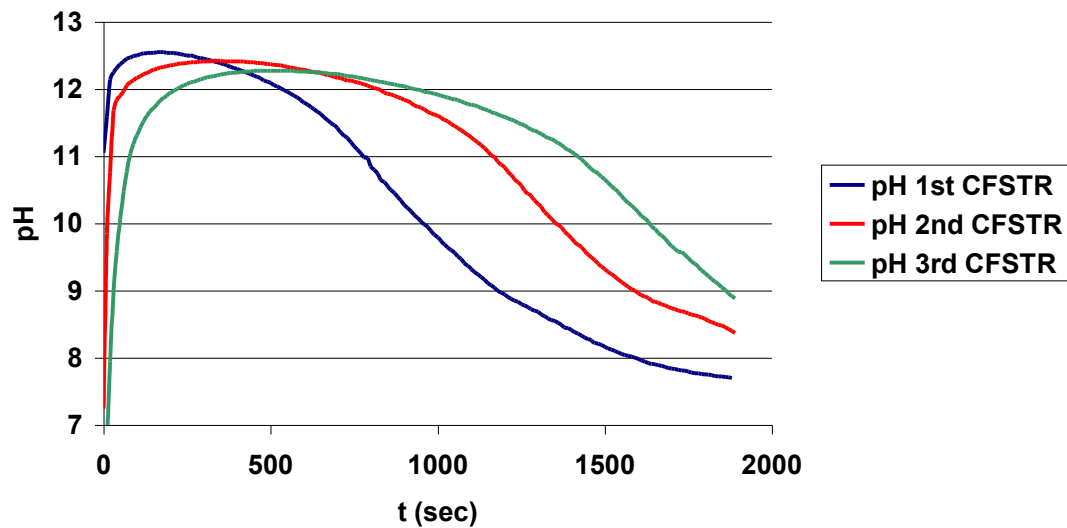
$$\ln(S_1) = \ln(S_{10}) - \frac{t}{\theta}$$

Είναι δυνατόν, αντί για την χρήση του Solver του Excel, να γίνει γραμμική παλινδρόμηση στην παραπάνω γραμμοποιημένη σχέση και να υπολογιστεί έτσι το θ (και συνεπώς το V_λ) και το S_{10} , ενώ στα S_{20} , S_{30} να δοθούν οι πειραματικές τους τιμές.

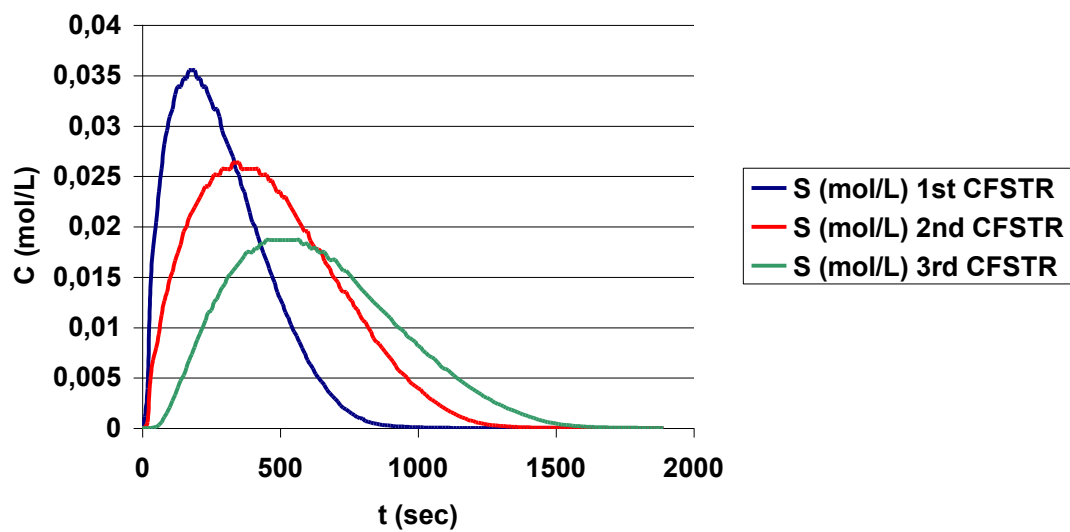
Τελικά υπολογίζουμε το λόγο

$$\alpha = \frac{V_\lambda}{V} \quad \text{και} \quad \alpha\% = \frac{V_\lambda}{V} \cdot 100$$

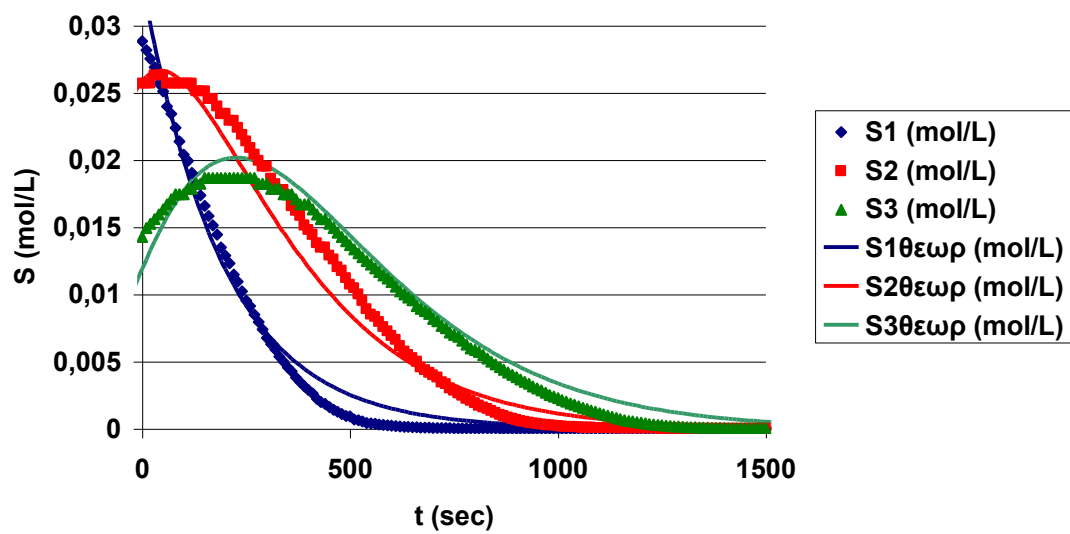
Σχήμα 1



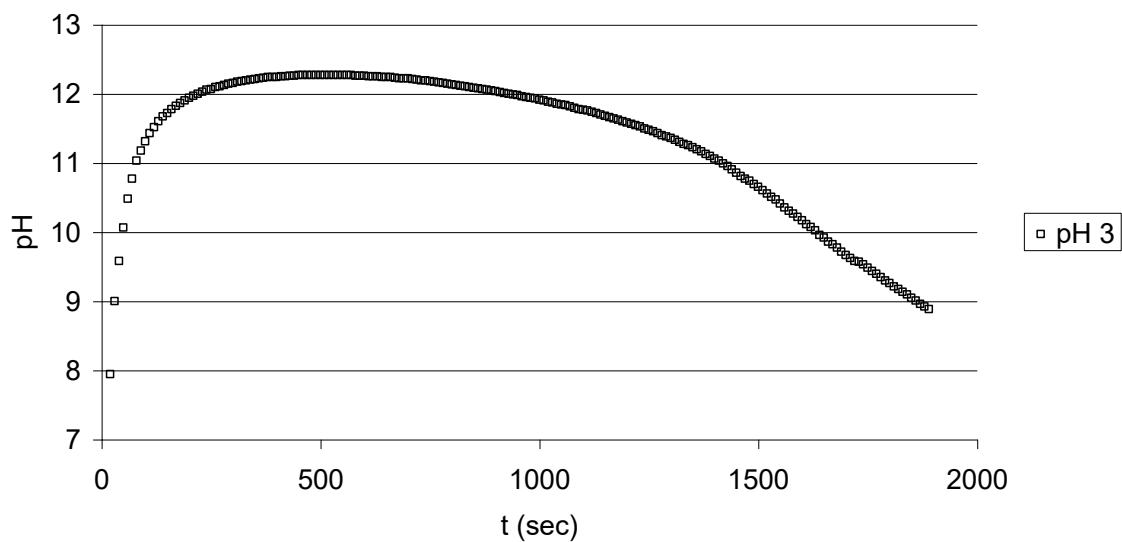
Σχήμα 2



Σχήμα 3

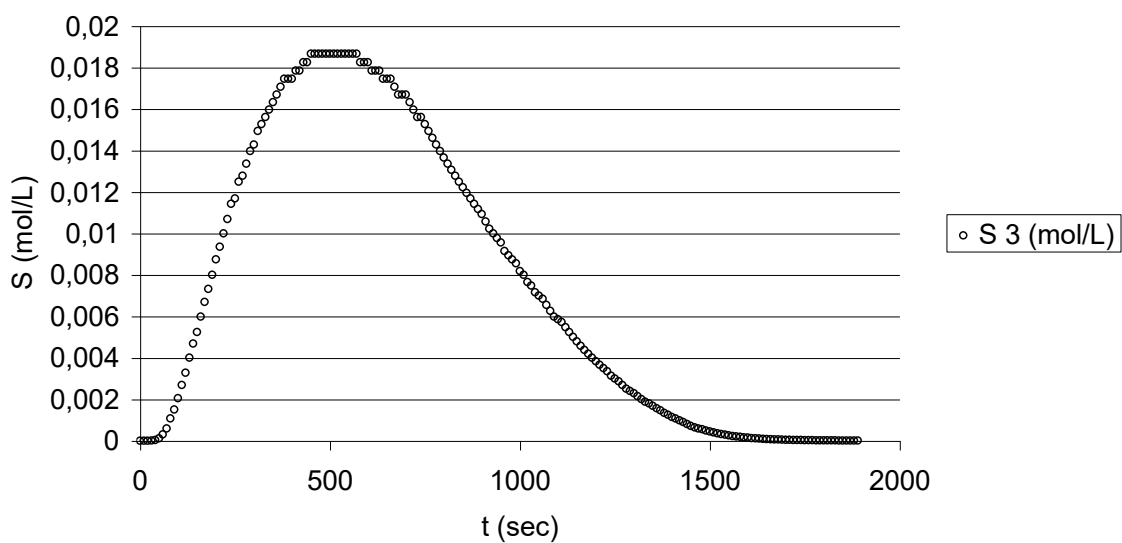


ΣΧΗΜΑ 1



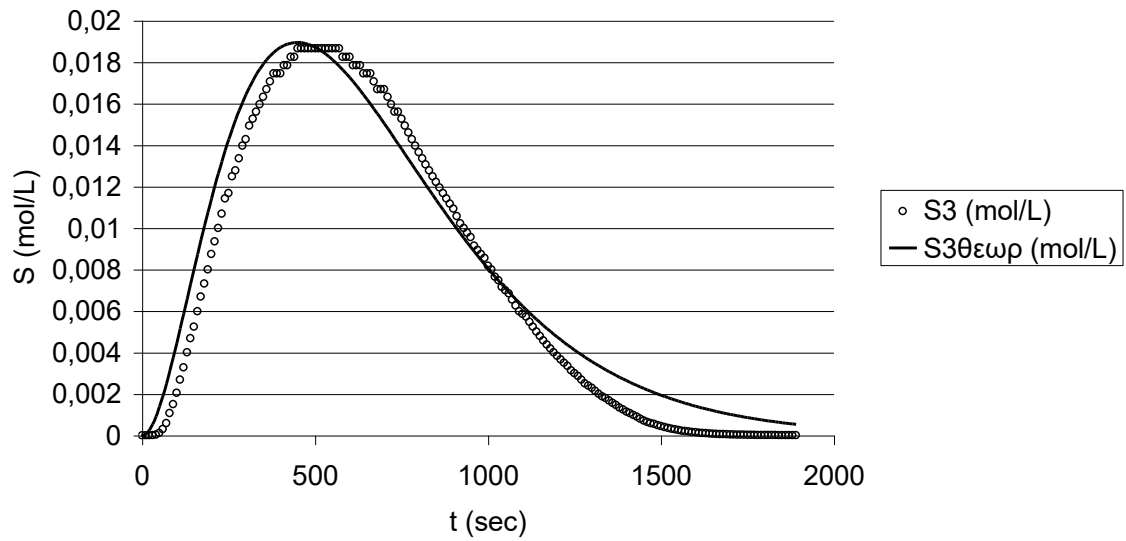
Στην περίπτωση που μετράται το pH μόνο στον τρίτο αντιδραστήρα CFSTR προκύπτει το παραπάνω Σχήμα 1

ΣΧΗΜΑ 2



Στην περίπτωση που μετράται το pH μόνο στον τρίτο αντιδραστήρα CFSTR υπολογίζεται η συγκέντρωση του ιχνηθέτη S και προκύπτει το παραπάνω Σχήμα 2

ΣΧΗΜΑ 3



Στην περίπτωση που μετράται το pH μόνο στον τρίτο αντιδραστήρα CFSTR υπολογίζεται πειραματικά η συγκέντρωση του ιχνηθέτη S , υπολογίζεται η θεωρητική τιμή αυτής από το παραπάνω μοντέλο (οι βέλτιστες τιμές των παραμέτρων θ και S_{10} εκτιμώνται με τη βοήθεια του Επίλυση / solver του Excel, με την μέθοδο της ελαχιστοποίησης των τετραγώνων των σφαλμάτων) και προκύπτει το παραπάνω Σχήμα 3

Συμπεράσματα

Τι συμπεραίνετε για τον λειτουργικό όγκο του κάθε αντιδραστήρα και πως το εξηγείτε;

Ημερομηνία:	
Όνοματεπώνυμο / υπογραφή φοιτητή	
Ομάδα:	

Άσκηση. Οικονομοτεχνική Βελτιστοποίηση Συστήματος Ομοιογενών Αντιδραστήρων

Μέτρηση παροχής:

$\Delta t(\text{sec})$	$\Delta V(\text{ml})$

Αφού ρίξουμε ιγνηθέτη:

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

α/α	t (sec)	pH	pH	α/α	t (sec)	pH	pH
1	0			46	450		
2	10			47	460		
3	20			48	470		
4	30			49	480		
5	40			50	490		
6	50			51	500		
7	60			52	510		
8	70			53	520		
9	80			54	530		
10	90			55	540		
11	100			56	550		
12	110			57	560		
13	120			58	570		
14	130			59	580		
15	140			60	590		
16	150			61	600		
17	160			62	610		
18	170			63	620		
19	180			64	630		
20	190			65	640		
21	200			66	650		
22	210			67	660		
23	220			68	670		
24	230			69	680		
25	240			70	690		
26	250			71	700		
27	260			72	710		
28	270			73	720		
29	280			74	730		
30	290			75	740		
31	300			76	750		
32	310			77	760		

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

33	320			78	770		
34	330			79	780		
35	340			80	790		
36	350			81	800		
37	360			82	810		
38	370			83	820		
39	380			84	830		
40	390			85	840		
41	400			86	850		
42	410			87	860		
43	420			88	870		
44	430			89	880		
45	440			90	890		

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

α/α	t (sec)	pH	pH	α/α	t (sec)	pH	pH
91	900			136	1350		
92	910			137	1360		
93	920			138	1370		
94	930			139	1380		
95	940			140	1390		
96	950			141	1400		
97	960			142	1410		
98	970			143	1420		
99	980			144	1430		
100	990			145	1440		
101	1000			146	1450		
102	1010			147	1460		
103	1020			148	1470		
104	1030			149	1480		
105	1040			150	1490		
106	1050			151	1500		
107	1060			152	1510		
108	1070			153	1520		
109	1080			154	1530		
110	1090			155	1540		
111	1100			156	1550		
112	1110			157	1560		
113	1120			158	1570		
114	1130			159	1580		
115	1140			160	1590		
116	1150			161	1600		
117	1160			162	1610		
118	1170			163	1620		
119	1180			164	1630		
120	1190			165	1640		
121	1200			166	1650		
122	1210			167	1660		

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

123	1220			168	1670		
124	1230			169	1680		
125	1240			170	1690		
126	1250			171	1700		
127	1260			172	1710		
128	1270			173	1720		
129	1280			174	1730		
130	1290			175	1740		
131	1300			176	1750		
132	1310			177	1760		
133	1320			178	1770		
134	1330			179	1780		
135	1340			180	1790		

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Curtis, T., 30 - Bacterial pathogen removal in wastewater treatment plants, Editor(s): Mara D., Horan, N., Handbook of Water and Wastewater Microbiology, Academic Press, 2003, Pages 477-490, ISBN 9780124701007, <https://doi.org/10.1016/B978-012470100-7/50031-5>
- Fogler, S.H., Μηχανική χημικών αντιδράσεων και σχεδιασμός αντιδραστήρων, Εκδόσεις Τζιόλα, 2018, ISBN-13: 9789604187621
- Himmelblau D., Βασικές αρχές και υπολογισμοί στη χημική μηχανική, Εκδόσεις Τζιόλα, 2016, ISBN-13: 9789604185306
- Levenspiel, O., Μηχανική Χημικών Διεργασιών, Εκδόσεις Κωσταράκης, 2011, ISBN-13: 9789608765580
- McCabe, W.L., Smith, J.M., Harriott, P., Βασικές διεργασίες χημικής μηχανικής, Εκδόσεις Τζιόλα, 2016, ISBN-13: 9789604185665
- Noble, R., Terry, P., Adsorption. In Principles of Chemical Separations with Environmental Applications (Cambridge Series in Chemical Engineering, pp. 182-213). Cambridge, Cambridge University Press. 2004, <https://doi.org/10.1017/CBO9780511616594.008>
- Richardson J.F., Harker J.H., Backhurst J.R., Coulson and Richardson's chemical engineering. Vol. 2, Particle technology and separation processes, 5th ed. Oxford, Butterworth-Heinemann, 2002.
- Richardson J.F., Peacock. D.G. Coulson & Richardson's chemical engineering. Vol. 3, Chemical & biochemical reactors & process control. 3rd ed. Oxford, Pergamon, 1994.
- Ruthven D.M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, 1984
- Sauer, J., Dahmen, N., Henrich, E. Tubular Plug Flow Reactors. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2013. https://doi.org/10.1002/14356007.b04_181.pub2
- Schork, J.F. Design and Operation of Polymerization Reactors. In Monitoring Polymerization Reactions (eds Reed W.F., Alb A.M.) 2013, <https://doi.org/10.1002/9781118733813.ch17>
- Show K-Y, Lee D-J, Chapter 13 - Bioreactor and Bioprocess Design for Biohydrogen Production, Editor(s): Pandey A., Chang J-S, Hallenbecka P.C., Larroche C., Biohydrogen, Elsevier, 2013, Pages 317-337, ISBN 9780444595553, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59555-3.00013-1>
- Sinnott. R.K. Coulson and Richardson's Chemical Engineering, Chemical Engineering Design, A volume in Chemical Engineering Technical Series, 2nd Edition, Elsevier 1993.
- Μαρίνος - Κουρήs Δ., Μαρούλης Ζ., Σχεδιασμός χημικών βιομηχανιών, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 1993, ISBN 9789608533400