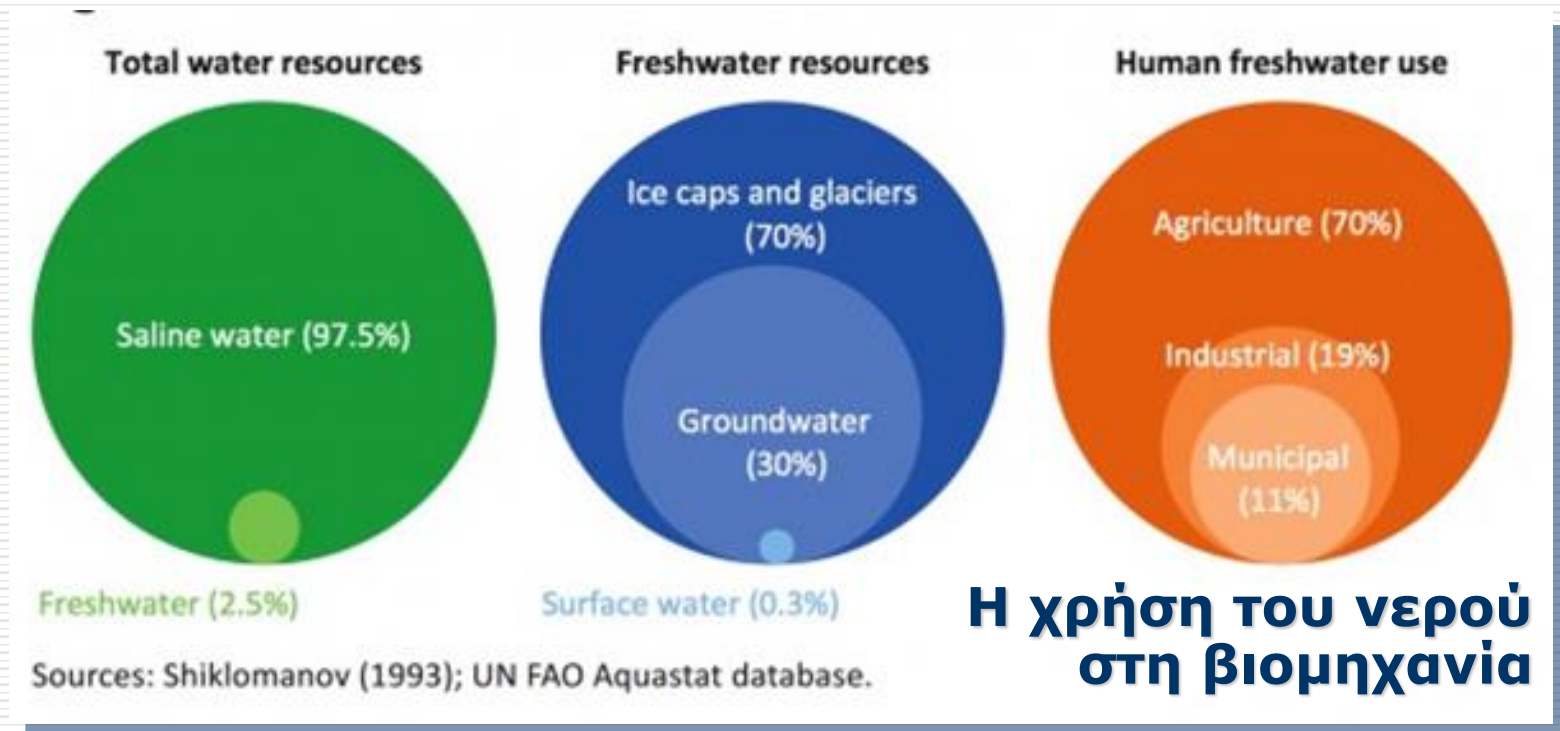


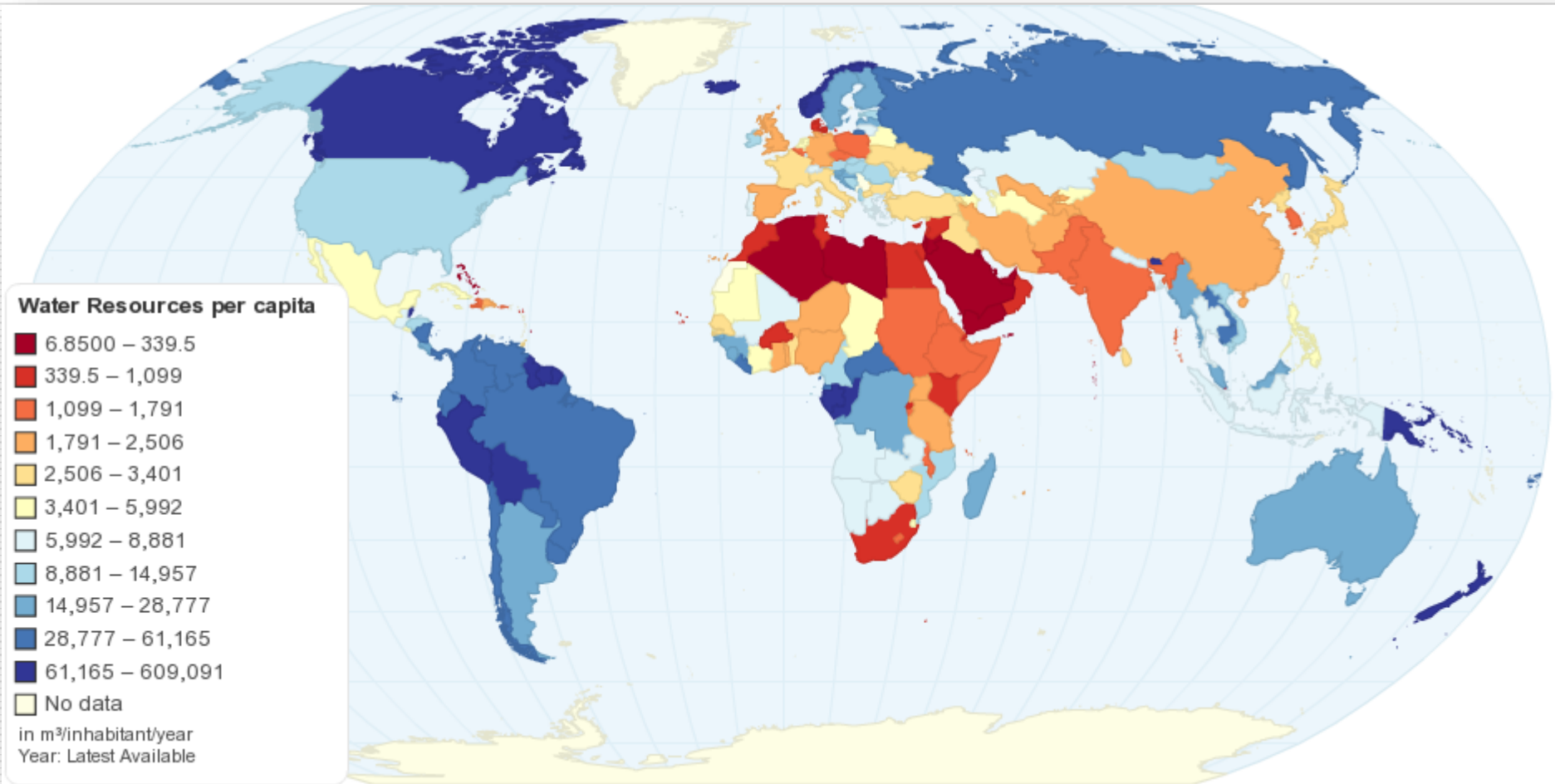
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΙ ΚΛΑΔΟΙ



Γενικά...

- ❑ Το νερό χρησιμοποιείται κατά μη αειφόρο τρόπο.
 - ❑ Στη **βόρεια Ευρώπη** υπάρχουν προβλήματα ποιότητας νερού, λόγω της εντατικής βιομηχανικής δραστηριότητας.
 - ❑ Στη **νότια Ευρώπη**, υπάρχουν προβλήματα ποσότητας νερού, λόγω των κλιματικών συνθηκών και της έντονης γεωργικής δραστηριότητας.
 - ❑ Σε **παγκόσμιο επίπεδο**, το νερό που χρησιμοποιείται στην βιομηχανία αντιστοιχεί περίπου στο 20% της κατανάλωσης γλυκού νερού.
 - Το 57-69% αυτού καταναλώνεται για την παραγωγή ενέργειας, κυρίως ηλεκτρικής
 - το 0,5-3% καταναλώνεται στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς.
 - Το 30-40% χρησιμοποιείται σε βιομηχανικές διαδικασίες
 - το 15-35% στη μεταλλουργία
-

UNEP 2016: παγκόσμια διαθεσιμότητα νερού



WATER STRESS BY COUNTRY

ratio of withdrawals to supply

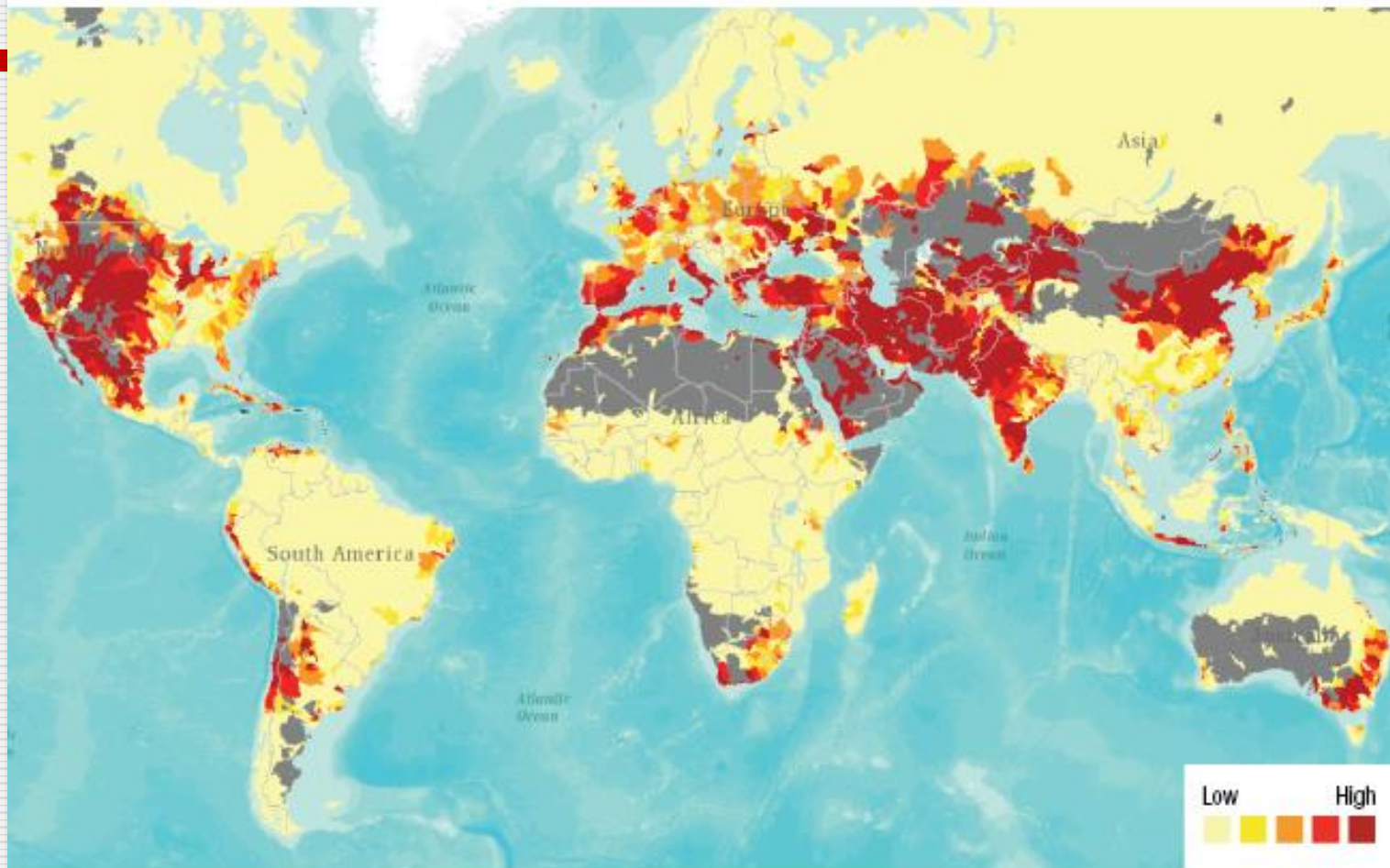
- Low stress (< 10%)
- Low to medium stress (10-20%)
- Medium to high stress (20-40%)
- High stress (40-80%)
- Extremely high stress (> 80%)

This map shows the average exposure of water users in each country to water stress, the ratio of total withdrawals to total renewable supply in a given area. A higher percentage means more water users are competing for limited supplies. Source: WRI Aqueduct, Gassert et al. 2013

 AQUEDUCT

 WORLD RESOURCES INSTITUTE

Projected Water Stress in 2030



Business as usual scenario
aqueduct.wri.org



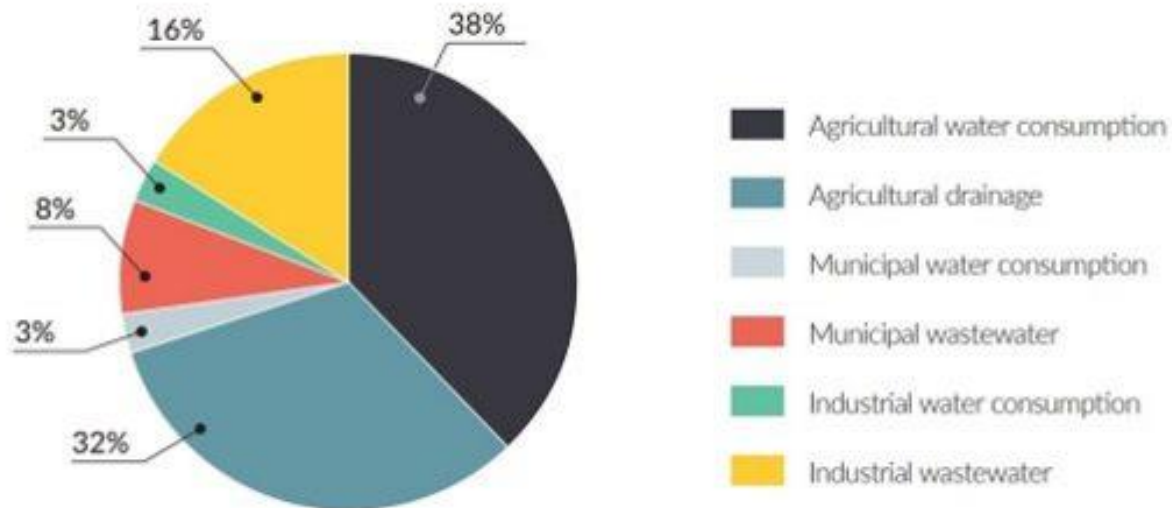
AQUEDUCT™



WORLD RESOURCES INSTITUTE

Χρήσεις του νερού

Figure 1 Fate of freshwater withdrawals: Global consumption and wastewater production by major water use sector (circa 2010)



Source: Based on data from AQUASTAT (n.d.a.); Mateo-Sagasta et al. (2015); and Shiklomanov (1999).
Contributed by Sara Marjani Zadeh (FAO).

Χρήσεις του νερού

- ❑ Το νερό αποτελεί βασικό πόρο για το σύνολο, σχεδόν, των βιομηχανικών δραστηριοτήτων.
 - ❑ Χρησιμοποιείται
 - για την παραγωγή ενέργειας
 - ως ψυκτικό ή θερμαντικό μέσο
 - ως διαλύτης πολλών ουσιών, μεταξύ των οποίων και πολλοί ρυπαντές,
 - ως βοήθημα στις εξορύξεις
-

Επιπτώσεις στο περιβάλλον

- Μεγάλη κατανάλωση του φυσικού πόρου
 - Μόλυνση του περιβάλλοντος
 - το μεγαλύτερο ποσοστό του νερού που χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία επιστρέφει στη φύση και στον υδρολογικό κύκλο, συχνά μέσω ενός ποταμού ή λίμνης, πιθανόν αρκετά ρυπασμένο από χημικά ή βαριά μέταλλα, και συχνά θερμότερο.
 - *Σύμφωνα με τη στρατηγική της ΕΕ, τίθενται αυστηρά μέτρα διαχείρισης των υδάτων που χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία, συνήθως με την οικονομική επιβάρυνση των ίδιων των βιομηχανιών.*
-

Ανακύκλωση του νερού

- ❑ Κατά τη βιομηχανική χρήση του νερού υπάρχουν οι δυνατότητες ανακύκλωσής του, δεδομένου πως δεν αναλίσκεται, αλλά μόνο θερμαίνεται ή ρυπαίνεται.
 - ❑ Η τάση εξοικονόμησης νερού εμφανίστηκε εντυπωσιακά στην Ιαπωνία, στις ΗΠΑ, στη Γερμανία και στη Σουηδία.
 - ❑ Σε αυτές τις χώρες η χρήση νερού από τις βιομηχανίες χημικών, χάλυβος, πετρελαιοειδών και χαρτιού, οι οποίες είναι από τις πιο υδροβόρες, μειώνεται συνεχώς κατά την τελευταία εικοσαετία, ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται η παραγωγικότητα των βιομηχανιών αυτών
 - ***χρησιμοποιούν το νερό πολύ πιο αποτελεσματικά***
 - ❑ Στις ΗΠΑ οι κατασκευαστές ατσαλιού κατάφεραν να μειώσουν την κατανάλωση νερού
 - ***Από 108 tn/tn ατσαλιού σε 16,5 tn/tn ατσαλιού***
-

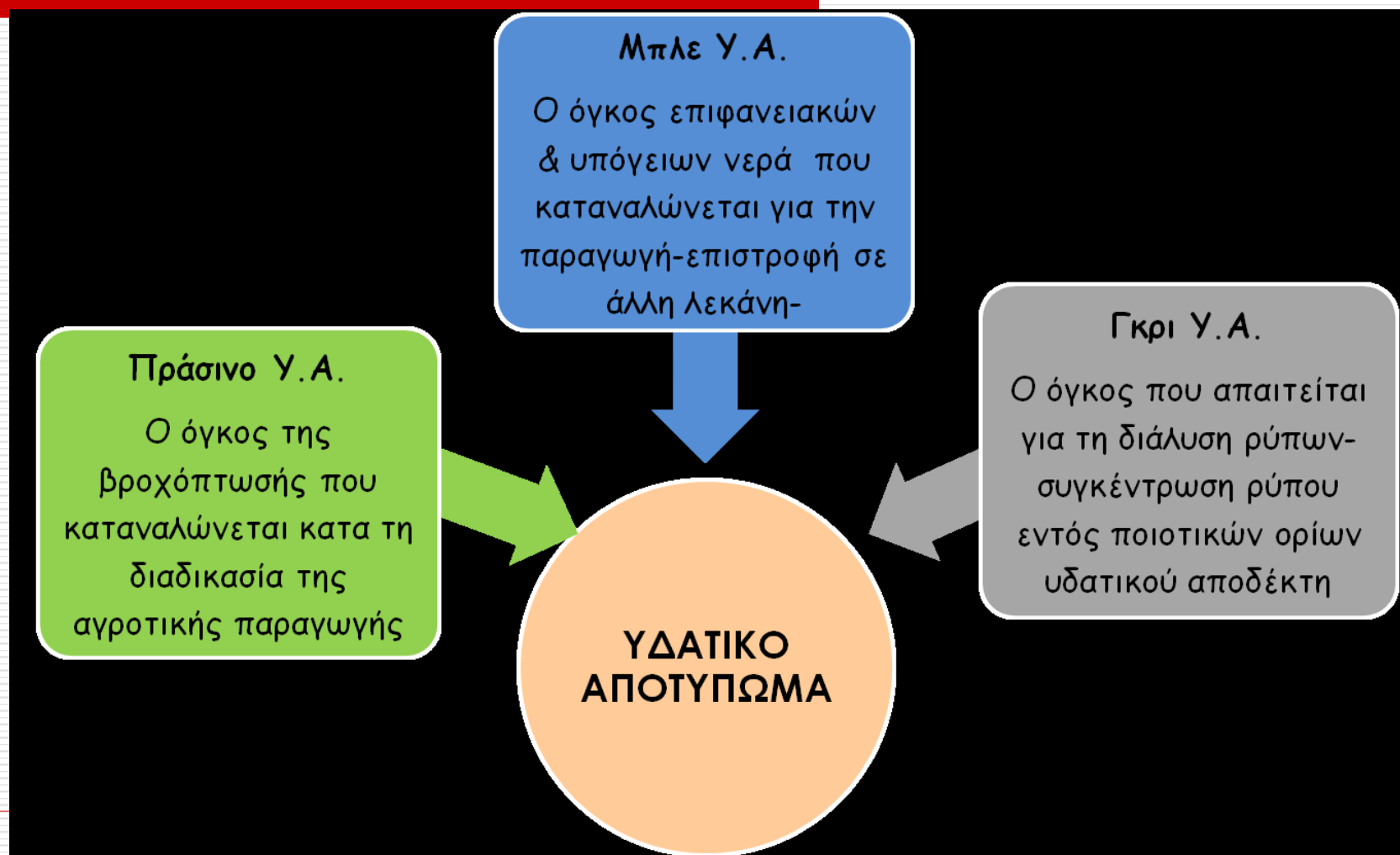
Υδατικό αποτύπωμα

- Η ποσότητα του νερού που χρησιμοποιείται στην παραγωγή ενός προϊόντος καλείται **εικονικό νερό** ή **υδατικό αποτύπωμα** και αποτελεί δείκτη της περιβαλλοντικής φιλικότητας του προϊόντος.
 - Η Ελλάδα έρχεται 2η παγκοσμίως, μετά τις ΗΠΑ, στο υδάτινο αποτύπωμα της για τη βιομηχανική παραγωγή, με 73m^3 ανά κάτοικο και έτος.
-

Υδατικό αποτύπωμα

- Η έννοια του εικονικού νερού βοηθά στην ορθότερη καταγραφή του όγκου του νερού που απαιτείται πραγματικά για την παραγωγή διαφόρων προϊόντων δίνοντάς τη δυνατότητα καλύτερης διαχείρισης των υδατικών πόρων, ιδιαίτερα σε αγροτικές περιοχές με ελλειμματικό υδατικό ισοζύγιο.
 - Η διαφορά μεταξύ του **εικονικού νερού** και του **υδατικού αποτυπώματος** είναι ότι το περιεχόμενο εικονικό νερό ενός προϊόντος αναφέρεται αποκλειστικά στον όγκο του νερού που βρίσκεται ενσωματωμένος στο προϊόν ενώ το υδατικό αποτύπωμα εμπεριέχει και περαιτέρω πληροφορίες, όπως το είδος του νερού που χρησιμοποιήθηκε (μπλε, πράσινο ή γκρι) αλλά και το πότε και πού χρησιμοποιήθηκε.
-

Υδατικό αποτύπωμα



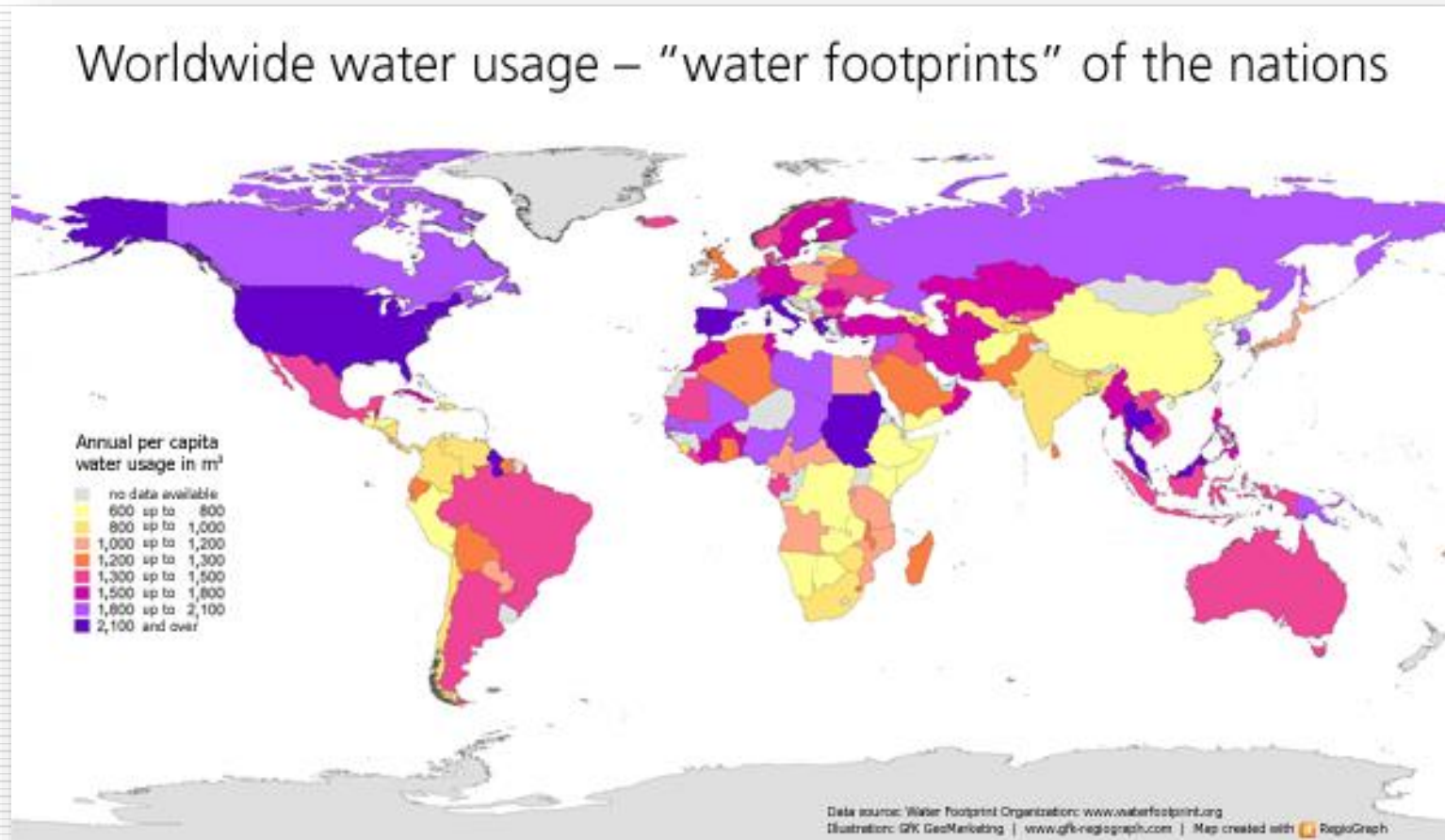
Υδατικό αποτύπωμα

- Το προβλήματα που καλείται να αντιμετωπίσει το υδατικό αποτύπωμα είναι:
 - Η έλλειψη νερού λόγω ελλειπών υποδομών και ανισοκατανομής υδάτινων πόρων
 - περιορισμένη πρόσβαση σε νερό
 - Η υφιστάμενη χρήση υδάτινων πόρων σε λεκάνες απορροής με υψηλές πιέσεις
 - τοπικές συνθήκες έλλειψης νερού
-

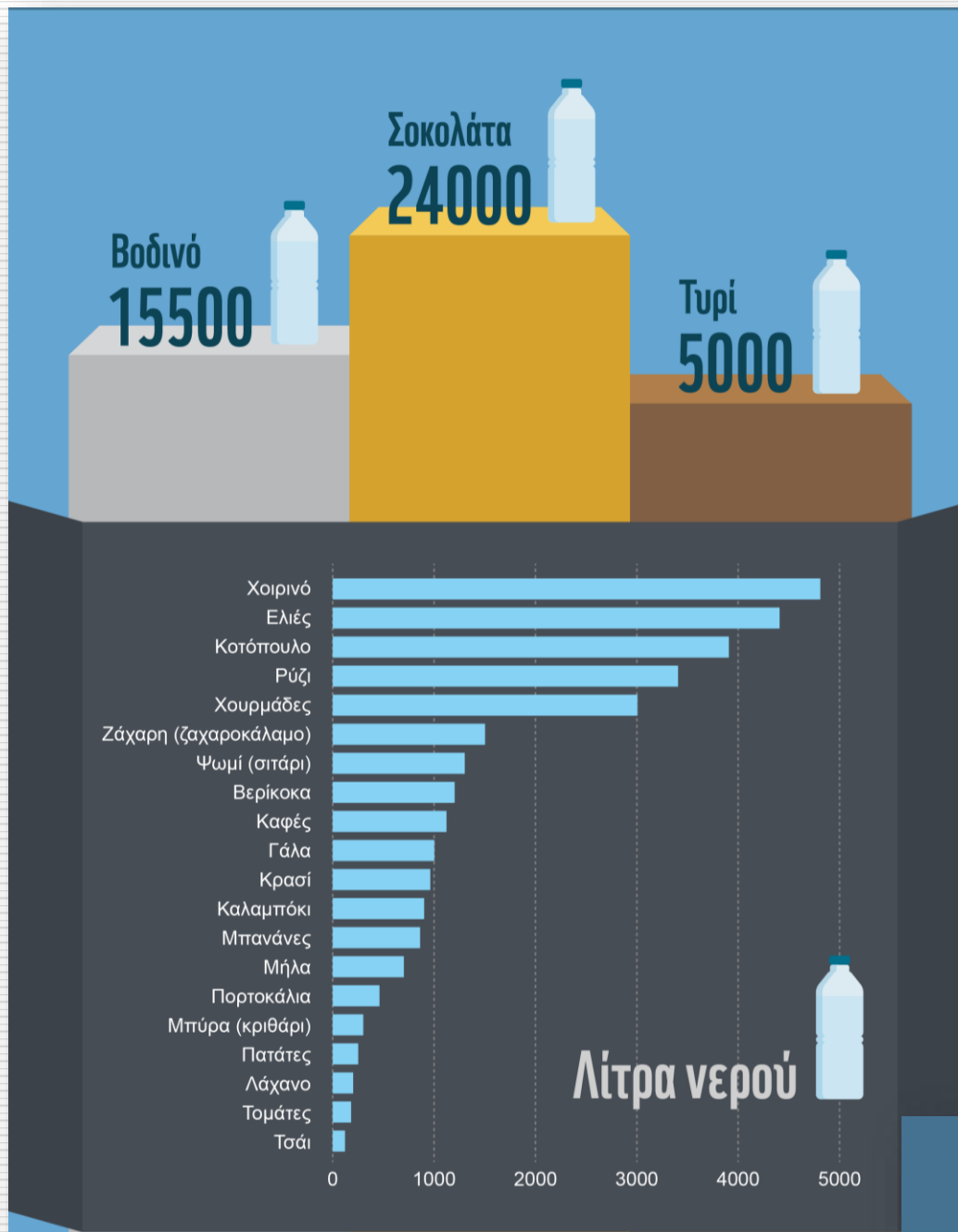
Υδατικό αποτύπωμα

- Το υδατικό αποτύπωμα εκφράζεται συνήθως σε μονάδες
 - όγκου νερού ανά μονάδα προϊόντος (π.χ. σε κυβικά μέτρα ανά τόνο, m^3/tn)
 - μονάδες όγκου νερού ανά μονάδα χρόνου (π.χ. σε κυβικά μέτρα ανά χρόνο, m^3/yr)
 - του γλυκού νερού που χρησιμοποιήθηκε για να παραχθεί το προϊόν, συμπεριλαμβάνοντας και την πλήρη διαδικασία διάθεσης και εφοδιασμού του προϊόντος στην αγορά
-

Υδατικό αποτύπωμα



Υδατικό αποτύπωμα



Πηγή:
Arjen Y. Hoekstra (2011), The water footprint of food, Twente Water Centre, University of Twente, The Netherlands

Infographic:
Βασίλης Κοκινίδης, WWF Ελλάς

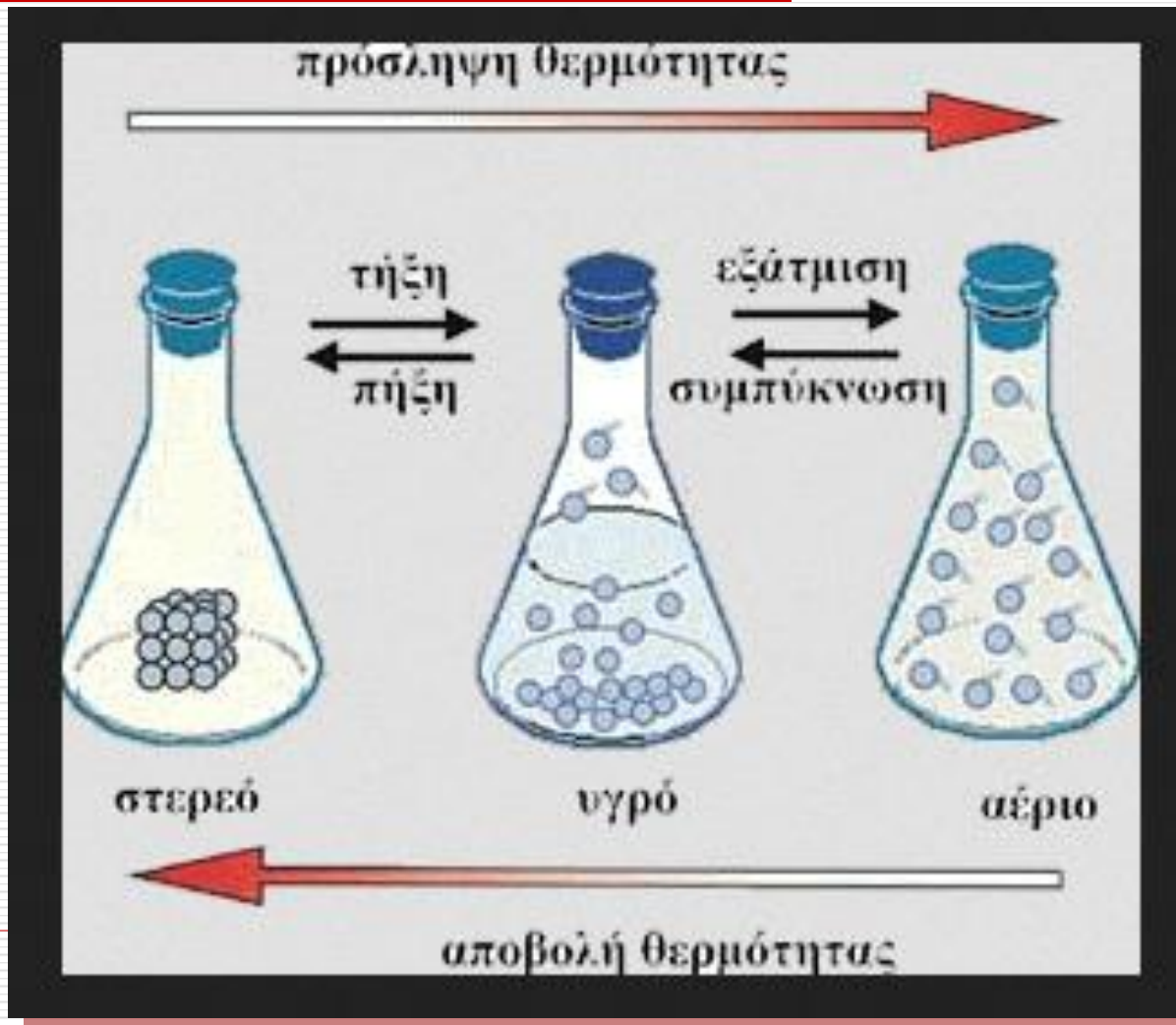
Υδατικό αποτύπωμα

Προϊόν (όπως αγοράζεται)	Περιεκτικότητα σε εικονικό νερό (L)
Χαρτί (A4, 1 κόλλα)	10
Εφημερίδα	1000
1 kg ατσάλι	250 L
1 kg αλουμίνιο	8.500 L
1 kg συνθετικό ελαστικό	2.500 L
1 αυτοκίνητο	380.000 L
1/2 kg πλαστικό	91 L
1 καφές	125 L
1 kg σοκολάτα	20.000 L
Ελληνική ανόργανη βιομηχανία	4.030.000 L/έτος

Το νερό ως διαλύτης

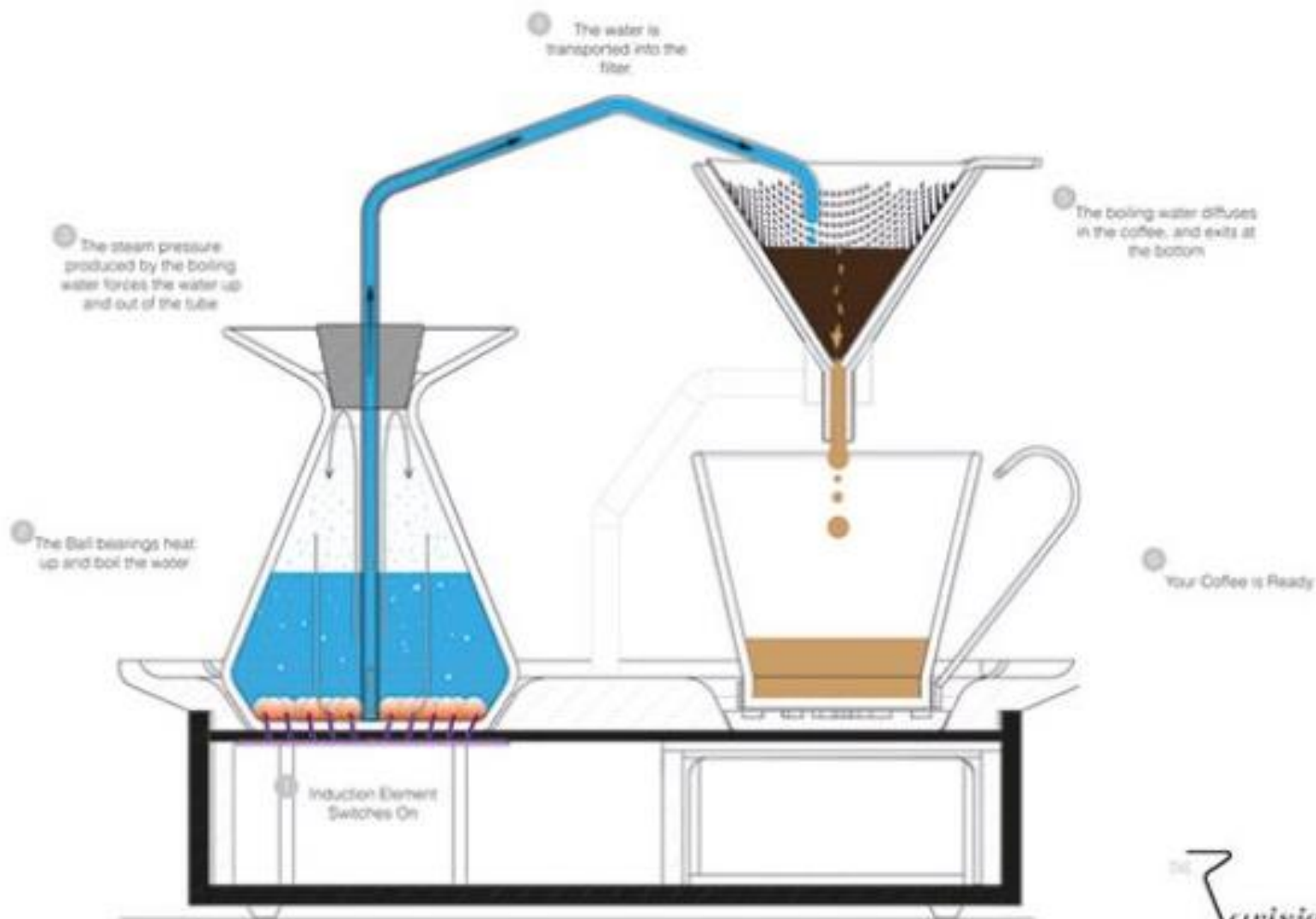
Ιδιότητα	Σύγκριση με άλλα υγρά	Ρυθμιστικός ρόλος
Θερμοχωρητικότητα	Πολύ υψηλή	• Ρυθμίζει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος • Καλό μέσο για μεταφορά θερμότητας
Θερμότητα τήξης	Πολύ υψηλή	• Σταθεροποιεί την υγρή κατάσταση
Θερμότητα εξάτμισης	Πολύ υψηλή	• Ρυθμίζει το ισοζύγιο υγρασίας-εξάτμισης
Επιφανειακή τάση	Πολύ υψηλή	• Παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό σταγονιδίων στην ατμόσφαιρα, σε πολλές διεργασίες μεταφοράς μάζας (π.χ., μέσω βιομεμβρανών) και εν γένει σε όλα τα επιφανειακά φαινόμενα.
Διπολική ροπή	Πολύ υψηλή	• Καθιστά το νερό πολύ καλό διαλύτη
Ιονισμός	Πολύ μικρός	• Δημιουργεί ουδέτερο περιβάλλον παρέχοντας ταυτόχρονα μικρό αριθμό ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου

Το νερό ως διαλύτης



Διαχωρισμός με εκχύλιση υγρού-υγρού

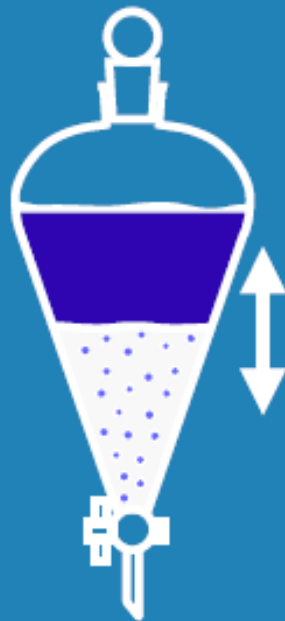
- Εκχύλιση: *μια ουσία που βρίσκεται σε μια φάση, είτε υπό μορφή διαλύματος είτε διασποράς, μεταφέρεται στην υγρή φάση*
 - παρασκευή καφέ ή αφεψημάτων
 - παραλαβή αρωμάτων, χρωστικών, κλπ.
 - Συνήθως, το επιθυμητό συστατικό μεταφέρεται από την πρώτη ύλη στην υδατική φάση με τη χρήση θερμού νερού.
 - Κατά την απλούστερη μέθοδο, χρησιμοποιούνται δύο υγρές φάσεις: υδατική και οργανική.
 - Στην υδατική φάση κατανέμονται ανόργανα ιόντα και πολικές ενώσεις
 - στην οργανική φάση συγκεντρώνονται οι μη-πολικές ενώσεις
-



Διαχωρισμός με εκχύλιση υγρού-υγρού

Εκχύλιση υγρού ή στερεού σώματος διαλυμένου σε υγρό (διαλύτης A) από άλλο υγρό (εκχυλιστής διαλύτης B)
(liquid-liquid extraction)

Τεχνική της Εκχύλισης



Διαχωρισμός με εκχύλιση υγρού-υγρού

- Η εκχύλιση υγρού-υγρού (liquid-liquid extraction) βασίζεται στην κατανομή μίας διαλυμένης ουσίας μεταξύ δύο υγρών, τα οποία πρακτικώς δεν αναμιγνύονται μεταξύ τους.
- Η ουσία κατανέμεται μεταξύ των δύο υγρών φάσεων κατά ορισμένη αναλογία και αποκαθίσταται ισορροπία, όταν η ελεύθερη ενέργεια της διαλυμένης ουσίας είναι η ίδια και στις δύο φάσεις.

■ ***Αφού υπάρχει ισορροπία υπάρχει και συντελεστής***

Συντελεστής κατανομής

- Ο **συντελεστής κατανομής** (K_D) μιας ουσίας στους διαλύτες A και B σε ορισμένη θερμοκρασία ορίζεται
 - το πηλίκο της ποσότητας της ουσίας στο διαλύτη A, N_A , προς την ποσότητα της ουσίας στο διαλύτη B, N_B

$$K_D = \frac{N_A}{N_B}$$

Εάν η ουσία βρίσκεται στις δύο φάσεις με την ίδια μορφή

Σταθερός για δεδομένο χημικό σύστημα.

Εξαρτάται μόνον από τη θερμοκρασία.

Εάν το νερό χρησιμοποιείται ως μέσο διάλυσης, *κατά σύμβαση*, αποτελεί το διάλυμα B.

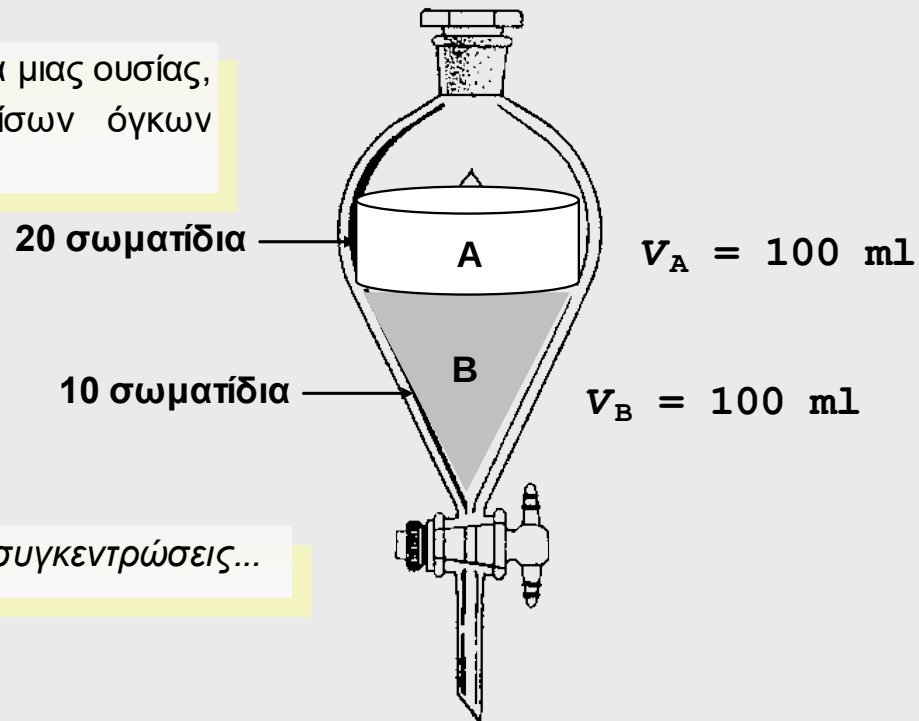
Συντελεστής κατανομής

Εάν υπάρχουν 30 σωματίδια μιας ουσίας, και κατανέμονται μεταξύ ίσων όγκων διαλύτη A και διαλύτη B

$$K_D = \frac{20}{10} = 2$$

Εάν χρησιμοποιηθούν οι συγκεντρώσεις...

$$K_D = \frac{20/100}{10/100} = 2$$



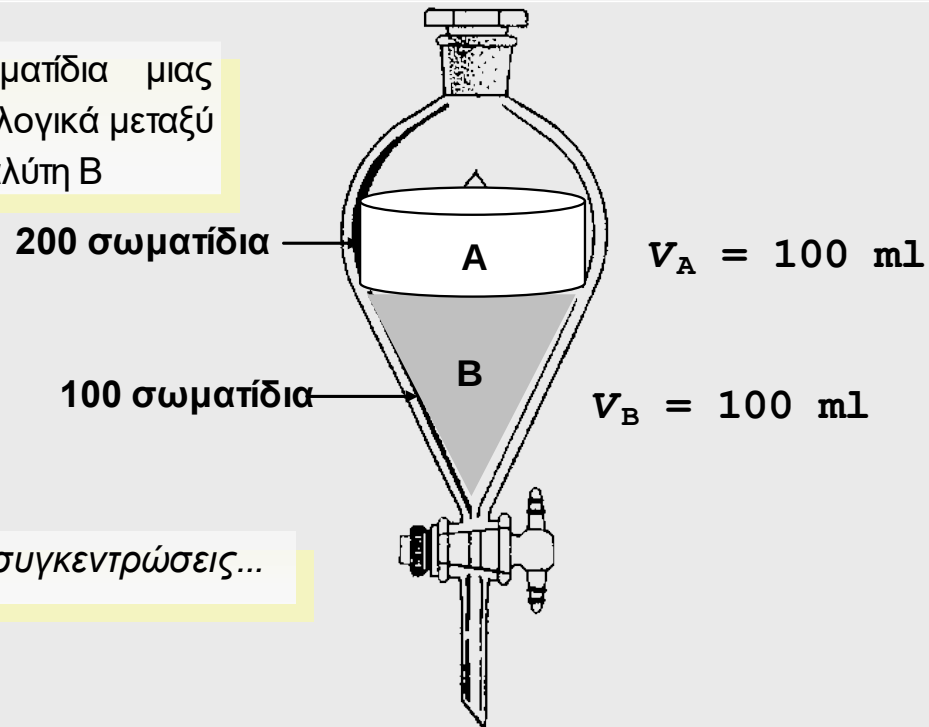
Συντελεστής κατανομής

Εάν υπάρχουν 300 σωματίδια μιας ουσίας θα κατανεμηθούν αναλογικά μεταξύ ίσων όγκων διαλύτη A και διαλύτη B

$$K_D = \frac{200}{100} = 2$$

Εάν χρησιμοποιηθούν οι συγκεντρώσεις...

$$K_D = \frac{200/100}{100/100} = 2$$



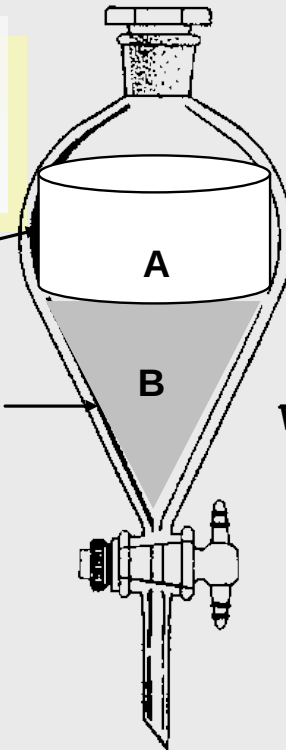
Συντελεστής κατανομής

Εάν διπλασιαθεί ο όγκος του διαλύτη A, εκχυλίζεται μεγαλύτερη ποσότητα ουσίας, διατηρώντας όμως την αναλογία κατανομής σταθερή

$$K_D = \frac{240}{60} = 2$$

240 σωματίδια

60 σωματίδια



$V_A = 200 \text{ ml}$

$V_B = 100 \text{ ml}$

Εάν χρησιμοποιηθούν οι συγκεντρώσεις...

$$K_D = \frac{240/200}{60/100} = 2$$

Συντελεστής κατανομής

- ❑ **Παράδειγμα 1.** 50 ml υδατικού διαλύματος ουσίας K 12% m/v, εκχυλίζεται με 50 ml χλωροφόρμιου (CHCl_3) και παραλαμβάνεται το 83,33% της ουσίας K. Να ευρεθεί
 - ❑ (α) ο συντελεστής κατανομής
 - ❑ (β) η μάζα της ουσίας που θα εκχυλισθεί εάν ο όγκος του χλωροφόρμιου αυξηθεί στα 230 ml.
- ❑ (α) Το υδατικό διάλυμα περιέχει 12% m/v ουσία K
 - Στα 100 ml περιέχονται 12 g K
 - Στα 50 ml ?
 - **= 6 g**
- ❑ Με την εκχύλιση παραλαμβάνεται το
 - $6 \times 0,8333 = \mathbf{5\ g}$
- ❑ Στην υδατική φάση παραμένουν $6 - 5 = \mathbf{1\ g}$

$$K_D = \frac{C_{\text{CHCl}_3}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{5\text{g} / 50\text{ml}}{1\text{g} / 50\text{ml}} = 5$$

Συντελεστής κατανομής

- (β) εάν ο όγκος του χλωροφόρμιου αυξηθεί στα 230 ml, θα εκχυλισθεί περισσότερη μάζα
- Αφού ο συντελεστής κατανομής παραμένει σταθερός, ο λόγος των συγκεντρώσεων θα ισούται με 5
- Έχω **6 g** ουσίας K
- Έστω ότι εκχυλίζονται (περνάν στη φάση του χλωροφόρμιου) **x**
- Θα παραμείνουν στην υδατική φάση **6-x**

$$K_D = \frac{C_{CHCl_3}}{C_{H_2O}} \Rightarrow 5 = \frac{\left(\frac{x}{230}\right)}{\left(\frac{6-x}{50}\right)} \Rightarrow x = 5,75g$$

Διαχωρισμός με εκχύλιση υγρού-υγρού

- Μία ουσία μπορεί να εκχυλισθεί πολλές φορές προσθέτοντας ποσότητες διαλύτη
- Για παράδειγμα, έστω 10 g ουσίας Γ σε 100 ml νερό που εκχυλίζεται με 5 ml διαλύτη Α και συντελεστή κατανομής 1,5.

1^η εκχύλιση

$$1,5 = \frac{\frac{x}{5}}{\frac{100 - x}{100}} \Rightarrow x = 0,7g$$

Εκχυλίσθηκαν 0,7g

Υδατική φάση: 9,3g

2^η εκχύλιση

$$1,5 = \frac{\frac{x'}{5}}{\frac{9,3 - x'}{100}} \Rightarrow x' = 0,65g$$

Εκχυλίσθηκαν 1,35g

Υδατική φάση: 8,65g

...

Διαχωρισμός με εκχύλιση υγρού-υγρού

- Σε βιομηχανική κλίμακα, πρέπει να εκτιμάται ο απαραίτητος αριθμός διαδοχικών εκχυλίσεων, προκειμένου
 - Να υπολογίζεται το κόστος
 - Με το θεωρητικό μοντέλο υπολογίζεται ο μέγιστος αριθμός εκχυλίσεων.
 - Χρησιμοποιώντας τεchnο-οικονομικά κριτήρια, αποφασίζεται ο πρακτικώς δυνατός αριθμός εκχυλίσεων.
 - Π.χ., έστω ότι από το θεωρητικό μοντέλο προκύπτουν 10 εκχυλίσεις για το ~100% της ουσίας. Καθώς κάθε φορά που γίνεται η εκχύλιση, λαμβάνονται και μικρότερες ποσότητες ουσίας, η βιομηχανία θα πρέπει να αποφασίσει εάν είναι οικονομικά συμφέρουσα η συνέχιση της εκχύλισης πέραν του 70-75% της αρχικής ποσότητας της ουσίας.
 - Συμφέρει για αρώματα
 - Δεν συμφέρει για τη ζάχαρη
 - Να επιλέγεται σύστημα διαλύτη
 - Ανάλογα με το συντελεστή κατανομής, επιλέγεται ο διαλύτης εκείνος που δίνει τη μεγαλύτερη ποσότητα ουσίας στον μικρότερο αριθμό εκχυλίσεων

Αριθμός εκχυλίσεων & απόδοση εκχύλισης

- Έστω V_0 ml υδατικού διαλύματος το οποίο περιέχει w_0 g διαλυμένης ουσίας εκχυλίζεται επανειλημένως με V_s ml διαλύτη κάθε φορά.
- Αν κατά την πρώτη εκχύλιση παρέμειναν w_1 g της ουσίας στην υδατική στοιβάδα τότε στη στοιβάδα του διαλύτη θα υπάρχουν $w_0 - w_1$ g διαλυμένης ουσίας. Από τον τύπο του συντελεστή κατανομής:

$$K_D = \frac{\frac{w_0 - w_1}{V_s}}{\frac{w_1}{V_0}} \Rightarrow w_1 = w_0 \frac{V_0}{(K_D \times V_s) + V_0}$$

Αριθμός εκχυλίσεων & απόδοση εκχύλισης

- Κατά τη δεύτερη εκχύλιση με την ίδια ποσότητα διαλύτη, αν παραμείνουν w_2 g της ουσίας, τότε:

$$K_D = \frac{\frac{w_1 - w_2}{V_s}}{\frac{w_2}{V_0}} \Rightarrow w_2 = w_1 \frac{V_0}{(K_D \times V_s) + V_0}$$

- Από την πρώτη εκχύλιση προέκυψε ότι:

$$w_1 = w_0 \frac{V_0}{(K_D \times V_s) + V_0}$$

- Αντικαθιστώντας: $w_2 = w_0 \left(\frac{V_0}{(K_D \times V_s) + V_0} \right)^2$

- Γενικά:

$$w_n = w_0 \left(\frac{V_0}{(K_D \times V_s) + V_0} \right)^n$$

Αριθμός εκχυλίσεων & απόδοση εκχύλισης

- Για δεδομένο όγκο εκχυλιστικού μέσου αποτελεσματικότερη είναι η πολλαπλή εκχύλιση με μικρές ποσότητες παρά μια μόνο εκχύλιση με ολόκληρη την ποσότητα.
 - Στην πράξη μια ουσία σε ένα σύστημα νερού - διαλύτη, με συντελεστή κατανομής μεγαλύτερο του 4, παραλαμβάνεται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό της με δύο ή τρεις εκχυλίσεις.
 - Στις ακραίες περιπτώσεις, η εκχύλιση επικουρείται με την προσθήκη στην υδατική στοιβάδα ενός ανοργάνου άλατος π.χ. NaCl.
 - Η προσθήκη αυτή έχει πολλές φορές σαν αποτέλεσμα την δραματική μείωση της διαλυτότητας της ουσίας στο νερό και την διευκόλυνση της παραλαβής της από το διαλύτη.
 - Η διαδικασία αυτή λέγεται εξαλάτωση (salting out).
-

Αριθμός εκχυλίσεων & απόδοση εκχύλισης

- ❑ **Παράδειγμα 2.** Υδατικό διάλυμα 100 ml ουσίας K περιεκτικότητας 8,5% m/v, εκχυλίζεται με 200 ml αιθέρα και παραλαμβάνεται το 77,5% της K.
- ❑ Πόση ποσότητα της ουσίας K θα εκχυλισθεί εάν πραγματοποιηθούν 4 διαδοχικές εκχυλίσεις με 50 ml αιθέρα σε κάθε εκχύλιση;
- ❑ Το υδατικό διάλυμα περιέχει 8,5% m/v ουσία K
- ❑ Στα 100 ml περιέχονται **8,5 g**
- ❑ Με την εκχύλιση παραλαμβάνεται το 77,5% της K
 - $8,5 \times 0,775 = \mathbf{6,58\ g}$
- ❑ Στην υδατική φάση παραμένει

$$K_D = \frac{C_{\alpha\iota\theta}}{C_{\nu\epsilon\rho\acute{o}}} = \frac{6,58\text{ g} / 200\text{ ml}}{1,92\text{ g} / 100\text{ ml}} = 1,71$$

Αριθμός εκχυλίσεων & απόδοση εκχύλισης

□ Για $n = 4$ και $V_s = 50$ ml

$$w_4 = w_0 \left(\frac{V_0}{(K_D \times V_s) + V_0} \right)^4 = 8,5 \times \left(\frac{100}{(1,71 \times 50) + 100} \right)^4 = 0,718 \text{ g}$$

Συνεπώς, εκχυλίσθηκαν

$8,5 - 0,718 = 7,78$ g ουσίας K

Εκχυλισθέν και μη-Εκχυλισθέν ποσοστό

□ **εκχυλισθέν ποσοστό, %E**

> : καταλληλότητα του διαλύτη που επιλέχθη

$$\%E = \frac{K_D}{K_D + \left(\frac{V_0}{V_s}\right)} \times 100$$

□ **Μη εκχυλισθέν κλάσμα, f**

>> : αρκεί 1 εκχύλιση

<< : χρήση άλλης τεχνικής (συνεχής εκχύλιση, εκχύλιση κατ'αντίρροή)

$$f = \frac{w_n}{w_0} = \left(\frac{V_0}{(K_d \times V_s) + V_0}\right)^n = \left(\frac{1}{K_d \left(\frac{V_s}{V_0}\right) + 1}\right)^n$$

παράγοντας χωρητικότητας

Εκχυλισθέν και μη-Εκχυλισθέν ποσοστό

- **Παράδειγμα 3.** Ποιο είναι το εκχυλισθέν ποσοστό, ο παράγοντας χωρητικότητας του συστήματος και πόσες διαδοχικές εκχυλίσεις απαιτούνται με 5 ml διαλύτη για την εκχύλιση 5 ml υδατικού διαλύματος που περιέχει 0,04 g ουσίας Κ, ώστε να εκχυλισθεί το 99,9% της ουσίας, με συντελεστή κατανομής ίσο με 9,0;

$$\%E = \frac{9}{9 + \left(\frac{5}{5}\right)} \times 100 = 90\%$$

→ Παράγων χωρητικότητας: 9

$$f = \frac{4 \times 10^{-5}}{4 \times 10^{-2}} = \left(\frac{1}{9 \left(\frac{5}{5}\right) + 1} \right)^n \Rightarrow 0,001 = \left(\frac{1}{10} \right)^n \Rightarrow \log(0,001) = n \times \log(0,1) \Rightarrow n = 3$$

2.3 Εφαρμογές (1)

- ❑ Διάλυμα το οποίο περιέχει 0,134 g ιωδίου σε 100 ml ύδατος ανακινείται με 10 mL CCl_4 .
 - ❑ Μετά την αποκατάσταση ισορροπίας βρίσκεται ότι η υδατική στιβάδα περιέχει 0,040 g ιωδίου.
 - ❑ (α) Να υπολογιστεί ο συντελεστής κατανομής
 - ❑ (β) Να ευρεθεί η ελάχιστη τιμή του αριθμού εκχυλίσεων ώστε να παραμείνουν στην υδατική στοιβάδα 0,0066 mg ιωδίου, χρησιμοποιώντας 50 ml διαλύτη κάθε φορά
 - ❑ (γ) Πόσα ml διαλύτη απαιτούνται ώστε να εκχυλισθεί το 99,9% της ποσότητας του ιωδίου, με μία εκχύλιση
-

2.3 Εφαρμογές (1)

(α) Να υπολογιστεί ο συντελεστής κατανομής

Υδατική φάση

□ m_I : 0,040 g

□ V_I : 100 ml

Οργανική φάση

□ m_I : 0,134-0,040 = 0,094 g

□ V_I : 10 ml

$$K_D = \frac{C_{CCl_4}}{C_{H_2O}} = \frac{\frac{0,094}{10}}{\frac{0,04}{100}} = 23,5$$

2.3 Εφαρμογές (1)

- (β) Να ευρεθεί η ελάχιστη τιμή του αριθμού εκχυλίσεων ώστε να παραμείνουν στην υδατική στοιβάδα 0,0066 mg ιωδίου, χρησιμοποιώντας 50 ml διαλύτη κάθε φορά

$$w_n = w_0 \left(\frac{V_0}{(K_D \times V_s) + V_0} \right)^n \Rightarrow \frac{w_n}{w_0} = \left(\frac{V_0}{(K_D \times V_s) + V_0} \right)^n \Rightarrow$$

$$\frac{0,0066 \times 10^{-3}}{0,134} = \left(\frac{100}{(23,5 \times 50) + 100} \right)^n \Rightarrow 4,925 \times 10^{-5} = (0,0784)^n \Rightarrow$$

$$\log(4,925 \times 10^{-5}) = n \log(0,0784) \Rightarrow n = 3,889$$

$$\mathbf{n = 4}$$

Τα mg πρέπει να μετατραπούν σε g

2.3 Εφαρμογές (1)

- (γ) Πόσα ml διαλύτη απαιτούνται ώστε να εκχυλισθεί το 99,9% της ποσότητας του ιωδίου, με μία εκχύλιση

Θα εκχυλισθούν $0,134 \times 0,999 = 0,133866$

Θα μείνουν $0,134 - 0,133866 = 1,34 \times 10^{-4}$

$$\frac{w_n}{w_0} = \left(\frac{V_0}{(K_D \times V_s) + V_0} \right) \Rightarrow \frac{1,34 \times 10^{-4}}{1,34 \times 10^{-1}} = \left(\frac{100}{(23,5 \times V_s) + 100} \right) \Rightarrow$$

$$100 = 0,0235 \times V_s + 0,1 \Rightarrow V_s = 4251,06 \text{ ml} = 4,25 \text{ L}$$

2.3 Εφαρμογές (2)

- Ο λόγος κατανομής της ουσίας K μεταξύ τολουολίου και ύδατος είναι 4,70. Αν 100 mL υδατικού διαλύματος της ουσίας K εκχυλισθούν (α) μια φορά με 120 mL τολουολίου και (β) διαδοχικά τέσσερις φορές με 30 mL κάθε φορά, ποιο ποσοστό της ουσίας K εκχυλίζεται σε κάθε περίπτωση;

Εκχύλιση 1 φορά

$$\frac{w_1}{w_0} = \frac{1}{K_D \frac{V_s}{V_0} + 1} = \frac{1}{\left(4,7 \times \frac{120}{100}\right) + 1} \Rightarrow$$

$$\frac{w_1}{w_0} = 0,15$$

$$w_1 = 0,15 w_0 \Rightarrow w_1 = 15\% w_0$$

⇒ Έμεινε το 15%

⇒ εκχυλίσθηκε το 85%

Εκχύλιση 4 φορές

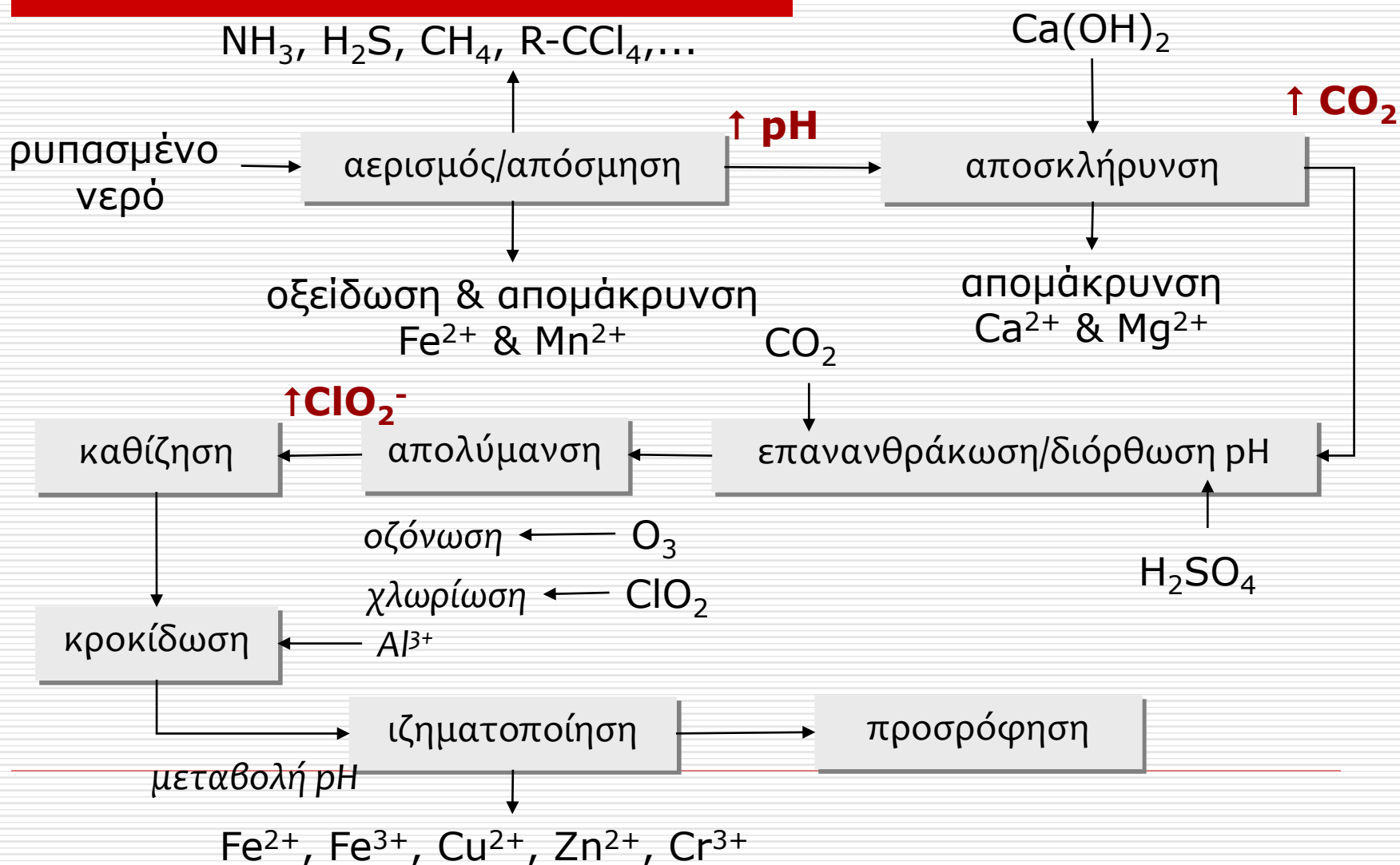
$$\frac{w_4}{w_0} = \left(\frac{1}{K_D \frac{V_s}{V_0} + 1} \right)^4 = \left(\frac{1}{\left(4,7 \times \frac{30}{100}\right) + 1} \right)^4 \Rightarrow$$

$$\frac{w_4}{w_0} = 0,0296$$

$$w_4 = 0,03 w_0 \Rightarrow w_4 = 3\% w_0$$

⇒ Έμεινε το 3% & εκχυλίσθηκε το 97%

Διεργασίες επεξεργασίας νερού





Δεξαμενή χλωρίωσης

Αποσκλήρυνση νερού

- Απομακρύνονται τα άλατα ασβεστίου (Ca^{2+}) και μαγνησίου (Mg^{2+}) ως ιζήματα ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) και ανθρακικού μαγνησίου (MgCO_3), αντίστοιχα.

Κατηγορία	Συγκέντρωση CaCO_3 (mg/L)
Μαλακό νερό	0-60
Μέτρια σκληρό νερό	60-120
Σκληρό νερό	120-200
Πολύ σκληρό νερό	>200
Πόσιμο νερό	80-150 (σύμφωνα με την Οδηγία 98/83/ΕΚ)

Μέθοδοι αποσκλήρυνσης νερού

Το υδροξείδιο του ασβεστίου (ασβέστης) συμπλοκοποιεί την ανθρακική σκληρότητα

- *Μέθοδος με ασβέστη και σόδα*

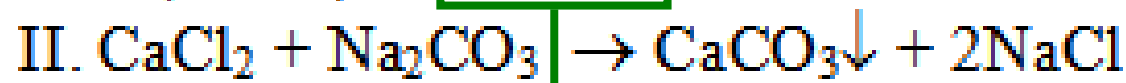


Το ανθρακικό νάτριο (σόδα) συμπλοκοποιεί την μη ανθρακική σκληρότητα

Μέθοδοι αποσκλήρυνσης νερού

Εναλλακτικά...

- *Μέθοδος με καυστικό νάτριο και σόδα*



*Το υδροξείδιο του νατρίου (καυστική σόδα)
απομακρύνει την ανθρακική σκληρότητα*

Αποσκλήρυνση νερού

- ❑ **Παράδειγμα 4.** Νερό σύστασης 20% m/v σε ανθρακικά, 25% m/v σε χλωρικά και 35% m/v σε θειικά ασβετιτικά άλατα αποσκληραίνεται με ασβέστη και σόδα.
- ❑ Να υπολογίσετε το παραγόμενο ίζημα ανά m^3 εισερχόμενου όγκου, θεωρώντας ότι οι αντιδράσεις έχουν απόδοση 100%.
- ❑ Δίνονται Mr: $Ca(HCO_3)_2$: 162, $CaCl_2$: 111, $CaSO_4$: 136, $CaCO_3$: 100.

Έστω $1 m^3$ εισερχόμενου όγκου

ανθρακικά

20% m/v → 100 ml περ. 20 g

100 L 20 kg

100 m^3 20 tn

1 m^3 0,2 tn = 200 kg

χλωρικά

25% m/v: 250 kg

θειικά

35% m/v: 350 kg

20% m/v: 200 kg

Αποσκλήρυνση νερού

	ανθρακικά	χλωρικά	θειικά
m	200 kg	250 kg	350 kg
Mr	162	111	136
Kmol	1,23	2,25	2,57

Αποσκλήρυνση νερού

	ανθρακικά	χλωρικά	θειικά
Kmol	1,23	2,25	2,57
ανθρακικά	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$		
	1,23	$2 \times 1,23 = 2,46$	
χλωρικά	$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl}$		
	2,25	2,25	
θειικά	$\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$		
	2,57	2,57	
	Σύνολο CaCO_3		
			7,28 Kmoles
			$\times 100 (Mr)$
			72,8 Kg

2.3 Εφαρμογές (3)

- Για την αποσκλήρυνση του νερού μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύο μέθοδοι:
 - με ασβέστη και σόδα (μέθοδος Α)
 - I. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (98%)
 - II. $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl}$ (95%)
 - με καυστικό νάτριο και σόδα (μέθοδος Β)
 - I. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (92%)
 - II. $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl}$ (95%)
 - Να επιλέξετε την μέθοδο με το μικρότερο κόστος, ανά m^3 εισερχόμενου όγκου νερού σύστασης
 - 42% m/v σε ανθρακικά
 - 15% m/v σε χλωρικά
-

2.3 Εφαρμογές (3)

- Επίσης, να υπολογίσετε τη μέγιστη τιμή αγοράς NaOH ώστε οι δύο μέθοδοι να έχουν το ίδιο κόστος.
 - Δίνονται:
 - (α) Mr:
 - $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$: 162, CaCl_2 : 111, CaCO_3 : 100, $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 74, Na_2CO_3 : 106, NaOH: 40.
 - (β) Τιμές αγοράς πρώτων υλών:
 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 89 €/tn, Na_2CO_3 : 210 €/tn, NaOH: 300 €/tn.
 - (γ) Κόστος διάθεσης ιλύος:
 - 120 €/tn.
-

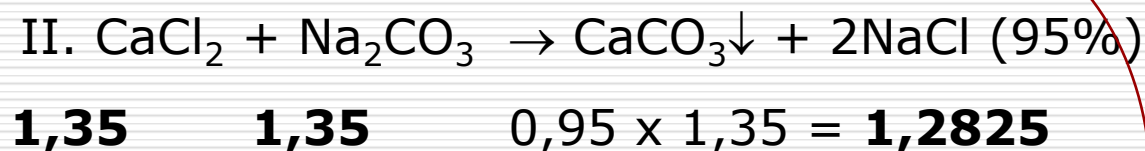
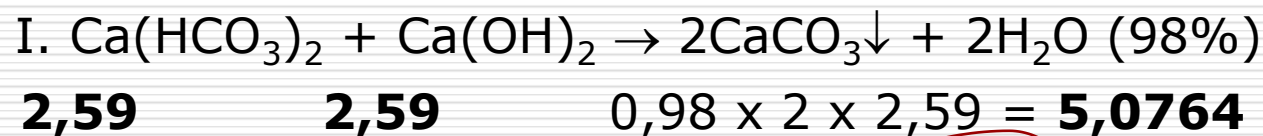
2.3 Εφαρμογές (3)

- 1 m³ εισερχόμενου νερού περιέχει
 - Ανθρακικά: 42% m/v
 - 420 kg
 - (Mr = 162) → $420/162 = \mathbf{2,59 \text{ Kmol}}$
 - Χλωρικά: 15% m/v
 - 150 kg
 - (Mr=111) → $150/111 = \mathbf{1,35 \text{ Kmol}}$

Είσοδος ...

2.3 Εφαρμογές (3)

□ Μέθοδος Α



$0,95 \times 2 \times 1,35 = 2,565$

2.3 Εφαρμογές (3)

Απαιτούνται:

↪ Ca(OH)_2 : 2,59 Kmoles

↪ ($M_r = 74$) $\rightarrow 2,59 \times 74 = 191,66 \text{ kg}$

↪ Na_2CO_3 : 1,35 kmol

↪ ($M_r=106$) $\rightarrow 1,35 \times 106 = 143,1 \text{ kg}$

Παράγονται:

↪ CaCO_3 : $5,0764 + 1,2825 = 6,3589 \text{ Kmoles}$

↪ ($M_r = 100$) $\rightarrow 6,3589 \times 100 = 635,89 \text{ kg}$

2.3 Εφαρμογές (3)

□ Μέθοδος Α

Κόστος = **47,11 €** + **76,32 €**

Απαιτούνται:

↪ Ca(OH)_2 : 191,66 kg

↪ Na_2CO_3 : 143,1 kg

Ca(OH)_2 : 0,19166 tn

↪ Na_2CO_3 : 0,1431 tn

x 89 €/tn = 17,06 €

x 210 €/tn = 30,05 €

Σύνολο: 47,11 €

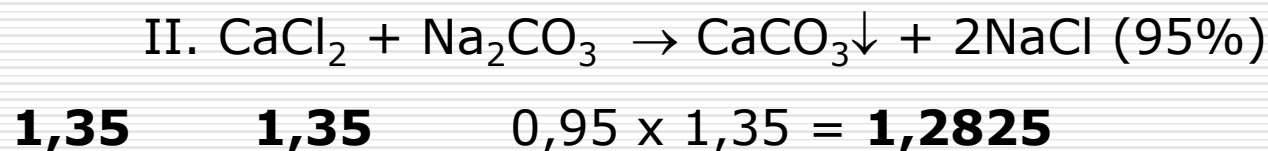
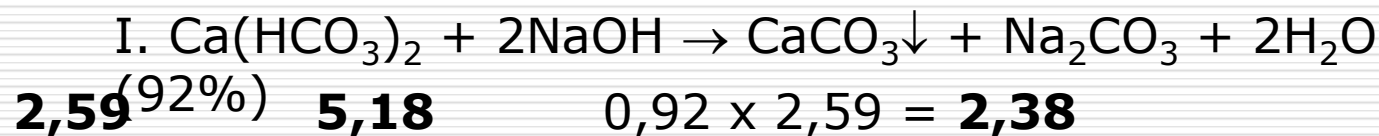
Παράγονται:

↪ CaCO_3 : 635,89 kg = 0,636 tn **x 120 €/tn = 76,32 €**

Η μέθοδος Α κοστίζει 123,43 €/m³ εισερχόμενου νερού

2.3 Εφαρμογές (3)

□ Μέθοδος Β



2.3 Εφαρμογές (3)

Απαιτούνται:

↪ NaOH: 5,18 Kmoles

↪ (Mr = 40) → $5,18 \times 40 = 207,2 \text{ kg}$

↪ Na₂CO₃: 1,35 kmol

↪ (Mr=106) → $1,35 \times 106 = 143,1 \text{ kg}$

Παράγονται:

↪ CaCO₃: $2,38 + 1,2825 = 3,663 \text{ Kmoles}$

↪ (Mr = 100) → $3,663 \times 100 = 366,3 \text{ kg}$

2.3 Εφαρμογές (3)

□ Μέθοδος Β

Απαιτούνται:

↪ NaOH: 0,207 tn

x 300 €/tn = 62,1 €

↪ Na₂CO₃: 0,1431 tn

x 210 €/tn = 30,05 €

Σύνολο: 92,15 €

2.3 Εφαρμογές (3)

□ Μέθοδος Β

Παράγονται:

↪ CaCO_3 : 0,366 tn

x 120 €/tn = 43,92 €

Αγορά α' υλών

Διάθεση ιλύος

Κόστος

=

92,15 €

+

43,92 €

Σύνολο:

136,07 €

Συμπέρασμα ...

Η μέθοδος Β κοστίζει 136,07 €/m³ εισερχόμενου νερού

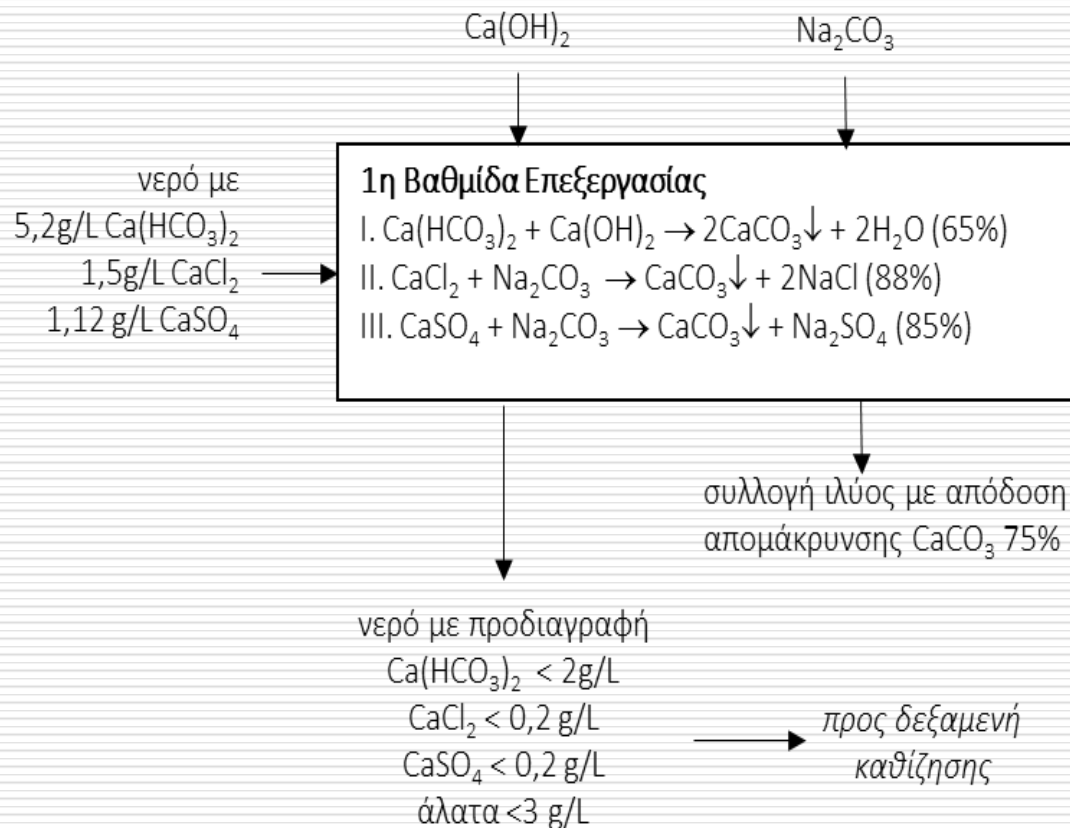
2.3 Εφαρμογές (3)

- Κόστος μεθόδου Α: **123,43 €/m³**
 - Κόστος μεθόδου Β: **136,07 €/m³**
 - Για να έχουν οι δύο μέθοδοι το ίδιο κόστος, πρέπει
 - Κόστος Β: 123,43 €/m³
 - Κόστος Β = $K_{α'υλών} + K_{ιλύος}$
 - Κόστος Β = $(K_{NaOH} + K_{Na_2CO_3}) + K_{CaCO_3}$
 - Κόστος Β = $[(m_{NaOH} \times \text{τιμή}/tn_{NaOH}) + K_{Na_2CO_3}] + K_{CaCO_3}$
 - Έστω **a** η τιμή/tn NaOH
 - $123,43 = [(0,207 \times \mathbf{a}) + 30,05] + 43,92 \Rightarrow$
 - **a** = 238,9 €/tn
 - ↓ 20,36%
-

2.3 Εφαρμογές (4)

- Μονάδα αποσκλήρυνσης νερού εφαρμόζει τη μέθοδο με ασβέστη (Ca(OH)_2) και σόδα (Na_2CO_3). Συζητά την επεξεργασία ενός νέου υδατικού ρεύματος με ανθρακική ($\text{Ca(HCO}_3)_2$) σκληρότητα 5,2 g/L, χλωρικά (CaCl_2) 1,5 g/L και θειικά (CaSO_4) 1,12 g/L. Το διάγραμμα ροής της μονάδας περιλαμβάνει αρχικά την είσοδο του ρεύματος στην 1^η βαθμίδα επεξεργασίας. Μετά την κατεργασία στην 1^η βαθμίδα επεξεργασίας, το νερό προωθείται σε δεξαμενή καθίζησης (2^η βαθμίδα επεξεργασίας) σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα ροής.
-

2.3 Εφαρμογές (4)



2.3 Εφαρμογές (4)

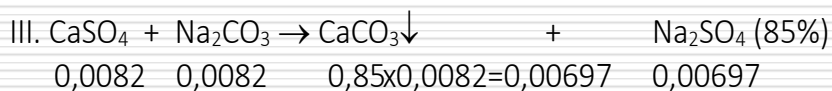
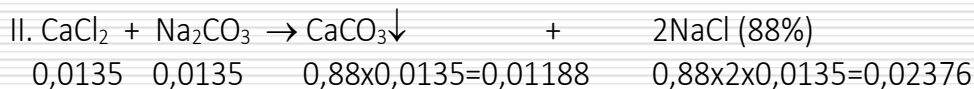
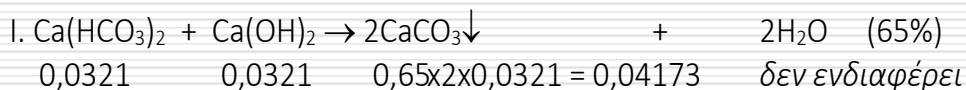
- ❑ Η 1^η βαθμίδα επεξεργασίας έχει 75% απόδοση απομάκρυνσης ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) από το νερό που προωθείται στη 2^η βαθμίδα επεξεργασίας. Για τη βελτιστοποίηση της 2^{ης} βαθμίδας επεξεργασίας, το νερό πρέπει να έχει $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 < 2\text{g/L}$, $\text{CaCl}_2 < 0,2\text{g/L}$, $\text{CaSO}_4 < 0,2\text{g/L}$ και άλατα (CaCO_3 , NaCl και Na_2SO_4) $< 3\text{g/L}$. Οι παράμετροι της παραγωγής στην 1^η βαθμίδα επεξεργασίας (αντιδράσεις, αποδόσεις και μάζες α' υλών) φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα ροής.
 - ❑ Να αποφασίσετε εάν η 1^η βαθμίδα επεξεργασίας είναι κατάλληλη για τη διαχείριση του νέου υδατικού ρεύματος.
 - ❑ Δίνονται: Mr: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$: 162, $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 74, CaCO_3 : 100, H_2O : 18, CaCl_2 : 111, Na_2CO_3 : 106, NaCl : 58,5, CaSO_4 : 136, Na_2SO_4 : 142.
 - ❑ Σημείωση: (1) Ο όγκος του παραγόμενου στην αντίδραση I νερού (1^η Βαθμίδα επεξεργασίας) δεν μεταβάλλει τον όγκο του υδάτινου ρεύματος (η πυκνότητα του νερού 1000g/L). (2) Η απόδοση 75% απομάκρυνσης ανθρακικών αλάτων σημαίνει ότι ένα ποσοστό 25% περνά στη 2^η βαθμίδα επεξεργασίας. (3) Η απόδοση της διεργασίας της καθίζησης δυσχεραίνεται από μεγάλες τιμές σκληρότητας και αλάτων.
-

2.3 Εφαρμογές (4)

Είσοδος: Έστω 1L εισερχόμενου ρεύματος που περιέχει:

Σκληρότητα	Μάζα (g)	Moles
Ca(HCO ₃) ₂	5,2	5,2/162 = 0,0321
CaCl ₂	1,5	1,5/111 = 0,0135
CaSO ₄	1,12	1,12/136 = 0,0082

Στοιχειομετρία



2.3 Εφαρμογές (4)

Παράγονται/Μένουν: μετά το τέλος των αντιδράσεων στη δεξαμενή της 1^{ης} βαθμίδας επεξεργασίας υπάρχουν τα προϊόντα (μπλε) και οι ποσότητες των α'υλών που δεν αντέδρασαν (κόκκινο)

Συστατικό	Moles	Μάζα (g)
CaCO ₃	0,04173+0,01188+0,00697=0,06058	0,06058 x 100 = 6,058
NaCl	0,02376	0,02376 x 58,5 = 1,39
Na ₂ SO ₄	0,00697	0,00697 x 142 = 0,99
Ca(HCO ₃) ₂	*0,35x0,0321=0,011235	0,011235 x 162 = 1,82
CaCl ₂	**0,0135x0,12=0,00162	0,00162 x 111 = 0,18
CaSO ₄	***0,0082x0,15=0,00123	0,00123 x 136 = 0,167

*αφού αντέδρασε το 65% της α'ύλης στην αντίδραση I, παρέμεινε το 100-65=35% της α'ύλης

**αφού αντέδρασε το 88% της α'ύλης στην αντίδραση II, παρέμεινε το 100-88=12% της α'ύλης

***αφού αντέδρασε το 85% της α'ύλης στην αντίδραση II, παρέμεινε το 100-85=15% της α'ύλης

2.3 Εφαρμογές (4)

Εξοδος: Κάθε 1 L εξερχόμενου επεξεργασμένου υδατικού ρεύματος περιέχει:

Συστατικό	Μάζα (g)	Συγκέντρωση (g/L)	προδιαγραφή
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	1,82	1,82	Ικανοποιείται (<2g/L)
CaCl_2	0,18	0,18	Ικανοποιείται (<0,2g/L)
CaSO_4	0,167	0,167	Ικανοποιείται (<0,2g/L)
Άλατα ($\text{CaCO}_3 + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$)	(*25%×6,058)+1,39+0,99=4,197	3,8945	Δεν ικανοποιείται (>3g/L)

*αφού στην πρωτοβάθμια απομακρύνεται το 75% του CaCO_3 στη δευτεροβάθμια μεταφέρεται το 25%

Απάντηση: Η 1^η βαθμίδα επεξεργασίας δεν είναι κατάλληλη για τη διαχείριση του νέου ρεύματος.
