

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ
ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ ΚΑΙ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**



**UNIVERSITY OF PIRAEUS
SCHOOL OF MARITIME AND
INDUSTRIAL STUDIES
DEPARTMENT OF INDUSTRIAL
MANAGEMENT AND TECHNOLOGY
LABORATORY OF SIMULATION OF
INDUSTRIAL PROCESSES**



ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΙ ΚΛΑΔΟΙ ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ

Δημήτριος Σιδηράς
Αγγελική Γεροντή

Δεκέμβριος 2025

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΥΣ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΥΣ ΚΛΑΔΟΥΣ	4
1.1. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΞΟΡΥΚΤΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ	4
1.2. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ	6
1.3. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΙ ΚΛΑΔΟΙ	7
1.4. ΑΝΟΡΓΑΝΟΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΙ ΚΛΑΔΟΙ	7
2. Η ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ.....	12
2.1. ΤΟ ΝΕΡΟ ΩΣ ΔΙΑΛΥΤΗΣ	13
2.1.1. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΓΡΟΥ-ΥΓΡΟΥ	15
2.2. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΟΥ.....	20
2.2.1. ΑΕΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ.....	20
2.2.2. ΑΠΟΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ.....	21
2.2.3. ΕΠΑΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ - ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΡΗ.....	23
2.2.4. ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ.....	23
2.2.5. ΚΑΘΙΖΗΣΗ.....	23
2.2.6. ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ - ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ - ΚΑΘΙΖΗΣΗ.....	23
2.2.7. ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ / ΙΖΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ.....	24
2.2.8. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	24
2.3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	26
3. ΕΞΑΓΩΓΙΚΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ	34
3.1. ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ/ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ Α΄ ΥΛΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ	35
3.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΥΤΟΣΙΔΗΡΟΥ	36
3.3. ΣΦΥΡΗΛΑΤΟΣ ΣΙΔΗΡΟΣ ΚΑΙ ΧΑΛΥΒΑΣ	38
3.4. ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	39
3.5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	39
3.6. ΕΙΔΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ.....	45
3.6.1. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΑΠΟΔΟΣΕΙΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ.....	45
3.6.2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	46
4. ΛΥΣΕΙΣ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ.....	52
5. ΒΩΞΙΤΗΣ ΚΑΙ ΑΛΟΥΜΙΝΑ.....	94
5.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	95
5.2. ΕΙΔΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ.....	96
5.2.1. ΤΕΧΝΟ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ	96
5.2.2. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΚΟΣΤΟΣ & ΕΞΟΙΚΟΝΟΜΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΥΛΩΝ	99
6. ΛΥΣΕΙΣ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΒΩΞΙΤΗ & ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ	105
7. ΔΟΛΟΜΙΤΙΚΟΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΣ	140

7.1.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	141
7.2.	ΕΙΔΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ.....	145
7.2.1.	ΤΕΧΝΟ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ	145
7.2.2.	ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ	152
8.	ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΛΙΠΑΣΜΑΤΩΝ.....	154
8.1.	ΚΑΛΙΟΥΧΑ ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ.....	154
8.2.	ΦΩΣΦΟΡΙΚΑ ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ.....	156
8.3.	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΜΜΩΝΙΑΣ.....	157
8.4.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	162
9.	ΛΥΣΕΙΣ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΛΙΠΑΣΜΑΤΩΝ.....	174
10.	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΕΡΙΩΝ	186
10.1.	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	187
10.2.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	189
11.	ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ.....	191
12.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	205
12.1.	ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΚΦΡΑΣΕΙΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ	205
12.1.1.	ΕΚΦΡΑΣΕΙΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ	205
12.1.1.1.	Επί τοις εκατό βάρος κατά βάρος (% m/m ή % κ.β.).....	206
12.1.1.2.	Επί τοις εκατό βάρος κατ' όγκο (% m/v ή % κ.ό.).....	206
12.1.1.3.	Επί τοις εκατό όγκο κατ' όγκο (% v/v ή % κ.ό. ή % vol) ή αλκοολικοί βαθμοί (°)	207
12.1.2.	ΕΚΦΡΑΣΕΙΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ	207
12.1.2.1.	Μοριακή κατ' όγκο συγκέντρωση ή Molarity ή συγκέντρωση	207
12.1.2.2.	Άλλες εκφράσεις συγκέντρωσης	208
12.1.3.	ΑΡΑΙΩΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ	209
12.1.4.	ΑΝΑΜΙΞΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ	210
12.1.5.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	211
12.2.	ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ	212
12.2.1.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	214
12.3.	ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ	214
12.3.1.	ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΙΣΟΖΥΓΙΩΝ ΜΑΖΑΣ.....	215
12.3.2.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	219

1. Εισαγωγή στους Ανόργανους Βιομηχανικούς Κλάδους

1.1. Ελληνική Εξορυκτική Βιομηχανία

Η Ελλάδα είναι μία από τις χώρες της ΕΕ που διαθέτει σημαντικό ορυκτό πλούτο, τόσο σε ποιότητα, όσο και σε ποσότητα, καθώς και ποικιλία ορυκτών και μεταλλευμάτων με μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον και ποικιλία εφαρμογών. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τις ανάγκες σε ορυκτές πρώτες ύλες της Ευρωπαϊκής αλλά και της διεθνούς κοινότητας προσφέρει συγκριτικά πλεονεκτήματα για την οικονομία της χώρας.

Ο ελληνικός εξορυκτικός κλάδος, αποτελεί σημαντικό τομέα της οικονομικής δραστηριότητας της χώρας, συμμετέχοντας 3-5% στο ΑΕΠ¹ (αν συμπεριληφθεί και ο συσχετιζόμενος μεταποιητικός τομέας) και τροφοδοτώντας με πρώτες ύλες μια σειρά άλλων εξίσου σημαντικών κλάδων, όπως, π.χ., η παραγωγή ενέργειας, η τσιμεντοβιομηχανία, η οικοδομική/κατασκευαστική βιομηχανία, η βιομηχανία μη σιδηρούχων μετάλλων (αλουμινίου, νικελίου, κλπ) και η βιομηχανία ανοξείδωτου χάλυβα. Η Ελλάδα διαθέτει επάρκεια σε αδρανή δομικά υλικά ενώ παράλληλα είναι σημαντική παραγωγός βασικών μετάλλων αλλά και βιομηχανικών ορυκτών, ορισμένων με μεγέθη αποθεμάτων και ύψη παραγωγής που κατέχουν υψηλότερη θέση στη παγκόσμια κατάταξη. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η Ελλάδα, σε παγκόσμια κλίμακα, είναι η μοναδική χώρα παραγωγής χουντίτη-υδρομαγνησίτη, πρώτη χώρα σε παραγωγή περλίτη, δεύτερη χώρα σε παραγωγή κίσηρη (ελαφρόπετρας) και μπεντονίτη καθώς και πρώτη στην εξαγωγή προϊόντων λευκόλιθου/μαγνησίτη στην ΕΕ. Επιπλέον, η χώρα διαθέτει αξιοσημείωτα κοιτάσματα λιγνίτη, με ετήσια παραγωγή που υπερβαίνει τα 50 εκ. τόνους (5^η παραγωγός στον κόσμο) χάρις στην οποία καλύπτεται το μεγαλύτερο ποσοστό των αναγκών της στο τομέα της ηλεκτροπαραγωγής.

Ο εξορυκτικός κλάδος, είναι ισχυρά εξωστρεφής, αφού οι εξαγωγές πρωτογενών και επεξεργασμένων υλικών αντιπροσωπεύουν πάνω από το 65% της παραγωγής, ενώ παράλληλα εταιρείες του κλάδου κατέχουν ηγετικές θέσεις στην Ευρωπαϊκή αλλά και στην διεθνή αγορά σε προϊόντα βωξίτη, αλουμίνας, αλουμινίου, νικελίου, καυστικής μαγνησίας, μπεντονίτη, περλίτη, ελαφρόπετρας και μαρμάρου. Την τελευταία δεκαετία, καταβάλλεται προσπάθεια αξιοποίησης των βιομηχανικών ορυκτών σε καινοτόμες, εξειδικευμένες χρήσεις με περιβαλλοντικό προσανατολισμό και υψηλή προστιθέμενη αξία.

Σε ότι αφορά στους κλασικούς τομείς εκμετάλλευσης μεταλλευμάτων της χώρας αναφέρονται τα εξής:

- Στον τομέα του βωξίτη, που αποτελεί την πρώτη ύλη της πολύ σημαντικής εγχώριας βιομηχανίας παραγωγής αλουμίνας/αλουμινίου, η Ελλάδα κατέχει παγκοσμίως την 8^η θέση μεταξύ των χωρών με τα μεγαλύτερα αποθέματα και είναι η μεγαλύτερη παραγωγός χώρα της ΕΕ (σταθερά πάνω από 2 εκατ. τόνους ετησίως). Ο βωξίτης, αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη για την χαλυβουργία και τα αλουμινούχα τσιμέντα, στα οποία η Ευρώπη πρωτοπορεί στην διεθνή αγορά.
- Στον τομέα του νικελίου, η παραγωγή σιδηρονικελίου (FeNi) καλύπτει το 7% σχεδόν των αναγκών της ΕΕ, καθιστώντας την Ελλάδα μια από τις μεγαλύτερες παραγωγούς της Ευρώπης και μάλιστα τη μοναδική παραγωγό

¹ Τα στοιχεία προέρχονται από τα στατιστικά που τηρεί η Διεύθυνση Πολιτικής Ορυκτών Πρώτων Υλών του Υπ. Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής (ΥΠΕΚΑ) και από αυτά που δημοσιοποιεί ετήσια ο Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων (ΣΜΕ).

εντός ΕΕ από ίδιες (εγχώριες) πρώτες ύλες (ελληνικά σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα-λατερίτες). Το σύνολο της παραγωγής (17-20 χιλιάδες τόνοι νικελίου) εξάγεται στις ευρωπαϊκές βιομηχανίες ανοξείδωτου χάλυβα κι αυτό γιατί το κύριο προϊόν δηλ. το νικέλιο, αποτελεί τη βασική πρώτη ύλη, μαζί με το σιδηροχρώμιο, για την παραγωγή του ανοξείδωτου χάλυβα.

- Στον τομέα του λευκολίθου και της παραγωγής μαγνησιακών προϊόντων η Ελλάδα πραγματοποιεί σημαντικές εξαγωγές, κατέχοντας μία από τις υψηλότερες θέσεις παγκοσμίως.
- Η Ελλάδα διαθέτει σημαντικά κοιτάσματα μεικτών θειούχων (μόλυβδος, ψευδάργυρος, χαλκός που περιέχουν άργυρο και χρυσό) αλλά και επιθερμικού χρυσού, σε πολλές βόρειες περιφέρειες (Χαλκιδική, Έβρος, Ροδόπη, Κιλκίς) που προσδίδουν ουσιαστική προοπτική για το μεταλλευτικό κλάδο. Η αξία των περιεχομένων μετάλλων στα βεβαιωμένα πολυμεταλλικά αποθέματα όπως και του χρυσού - αργύρου ανέρχεται σε 20 δις ευρώ. Οι εκτιμώμενες ποσότητες χρυσού ανέρχονται σε 8,5 εκατομμύρια ουγγιές, και οι αντίστοιχες αργύρου σε 65 εκατομμύρια ουγγιές. Η εκμετάλλευση μόνο των βεβαιωμένων αποθεμάτων χρυσού – αργύρου της Β. Ελλάδος μπορεί να καταστήσει τη χώρα μία από τις μεγαλύτερες χώρες παραγωγής πολύτιμων μετάλλων στην ΕΕ.
- Επίσης σημαντική εκμετάλλευση διενεργείται στον τομέα αδρανών – δομικών υλικών όπου τα τελευταία χρόνια η ετήσια παραγωγή κυμαίνεται από 50 – 90 εκατ. τόνους.

Πέραν αυτών η Ελλάδα διαθέτει σημαντικότερο γεωθερμικό δυναμικό, κατάλληλο και για ηλεκτροπαραγωγή σε αρκετές περιοχές: στα νησιά του ηφαιστειακού τόξου του Αιγαίου (Μήλος, Σαντορίνη, Νίσυρος), στη Λέσβο, στη Χίο, στη Σαμοθράκη, στην Αλεξανδρούπολη κ.α. Τα νησιά Μήλος, Σαντορίνη και Νίσυρος περιλαμβάνουν γεωθερμικά πεδία υψηλής ενθαλπίας με θερμοκρασίες 150-350 °C με συνολικό γεωθερμικό δυναμικό τουλάχιστον 250 MW(e). Επισημαίνεται ότι η γεωθερμική ενέργεια αποτελεί ήπια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας (ΑΠΕ), από τη χρήση της οποίας στην ηλεκτροπαραγωγή είτε σε θερμικές εφαρμογές, προκύπτουν σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη. Η εκμετάλλευση αυτού του δυναμικού έχει ήδη δρομολογηθεί με τη διενέργεια διεθνών διαγωνισμών για την εκμίσθωση δικαιωμάτων έρευνας γεωθερμικού πεδίου.

Η δραστηριότητα της εξορυκτικής βιομηχανίας είναι εγγενώς και άρρηκτα συνδεδεμένη με την έννοια της βιώσιμης ανάπτυξης καθώς αφ' ενός εκμεταλλεύεται μη ανανεώσιμους φυσικούς πόρους και αφ' ετέρου πρέπει να εξασφαλίζει την μακροχρόνια παροχή αναγκαίων υλών διασφαλίζοντας τα αποθέματα για τις μελλοντικές γενιές. Τα τελευταία χρόνια γίνονται έντονες προσπάθειες ελαχιστοποίησης του περιβαλλοντικού αποτυπώματος της εξορυκτικής δραστηριότητας.

Η εθνική πολιτική αξιοποίησης του ορυκτού πλούτου πρέπει να είναι συμβατή με την στρατηγική της βιώσιμης ανάπτυξης που έχει υιοθετηθεί από την ΕΕ και να επικεντρώνεται (α) στην αποτελεσματικότερη αξιοποίηση των ορυκτών πόρων, (β) στη βελτίωση της περιβαλλοντικής επίδοσης, (γ) στην ασφάλεια της λειτουργίας των εκμεταλλεύσεων και την πρόληψη των ατυχημάτων και ατυχηματικών διαφυγών, (δ) στην διαχείριση των αποβλήτων από την εξορυκτική βιομηχανία και (ε) στην διαδικασία της ανακύκλωσης. Βασικό στοιχείο για την αποδοτική εφαρμογή μιας τέτοιας πολιτικής αποτελεί η αποδοχή της εξορυκτικής δραστηριότητας από τις τοπικές κοινωνίες ως παράγοντα ανάπτυξής τους.

1.2. Ελληνική Χημική Βιομηχανία

Ιστορικά, η χημική βιομηχανία αποτελεί έναν από τους βασικότερους κλάδους που οδήγησαν ανεπτυγμένες χώρες σε γρήγορους ρυθμούς οικονομικής ανάπτυξης. Σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία των τελευταίων ετών, η χημική βιομηχανία παράγει το 15-20% του ΑΕΠ των ανεπτυγμένων χωρών. Αποτελεί, λοιπόν, έναν τομέα της βιομηχανίας με στρατηγική σημασία που επηρεάζει άμεσα την ανάπτυξη πολλών άλλων βιομηχανικών κλάδων που εξαρτώνται από πρώτες ύλες ή ενδιάμεσα προϊόντα για την παραγωγή των τελικών προϊόντων τους. Πέραν αυτών, η χημική βιομηχανία αναγνωρίζεται ως σημαντικός πάροχος καινοτόμων λύσεων, αφενός για τους βιομηχανικούς κλάδους που εφοδιάζει και αφετέρου για την ανάπτυξη της οικονομίας.

Ειδικότερα σε εθνικό επίπεδο, η χημική βιομηχανία έχει όλες τις δυνατότητες αφενός να προσαρμοστεί στα νέα δεδομένα που δημιουργούν οι σημερινές συνθήκες και αφετέρου να καλύψει τις απαιτήσεις της αγοράς με οδηγό την καινοτομία και την χρήση νέων τεχνολογιών φιλικών προς το περιβάλλον με όρους βιώσιμης ανάπτυξης. Στην εποχή μας η πρόκληση της προσαρμογής στα νέα δεδομένα, πέρα άλλων κρίσιμων μεγεθών για την οικονομία, απαιτεί μια βιομηχανία με ισχυρή βάση. Άρα, η σημασία του κλάδου για την Ελλάδα και την περιφερειακή ανάπτυξη είναι σημαντική και έχει ισχυρή οικονομική σκοπιμότητα εφόσον βέβαια λειτουργεί με όρους ανταγωνιστικούς και διαθέτει αξιόλογο μέγεθος και σύγχρονο περιβάλλον ανάπτυξης.

Στο σημείο αυτό αξίζει να επισημανθούν ορισμένα χαρακτηριστικά της ελληνικής χημικής βιομηχανίας: (α) Οι επιχειρήσεις είναι μικρού και μεσαίου μεγέθους, αποτελούνται από ένα μικρό αριθμό μονάδων χωρίς καθετοποίηση συγκριτικά με χώρες της ΕΕ και αυτό δείχνει τάσεις περιστασιακής ανάπτυξης και έλλειψης δομικού προγραμματισμού. (β) Η λειτουργία της χημικής βιομηχανίας επηρεάζεται σημαντικά από την περιπλοκότητα της Ευρωπαϊκής και Εθνικής Νομοθεσίας. Επιπλέον, η επιβολή πρόσθετων μέτρων, όπως η βιώσιμη ανάπτυξη και η σωστή εφαρμογή του Κανονισμού REACH² για την ασφαλή διαχείριση των χημικών ουσιών και παρασκευασμάτων, έχει σημαντική επίπτωση στην ανάπτυξη λόγω του κόστους εφαρμογής και διαχείρισης αυτών και σε συνδυασμό με την παρούσα οικονομική κρίση.

Η χημική βιομηχανία είναι ένας κλάδος στενά συνδεδεμένος με την καινοτομία. Παρουσιάζει υψηλό δείκτη εξόδων για έρευνα και ανάπτυξη και διαθέτει ανθρώπινο δυναμικό υψηλής εξειδίκευσης. Επιπρόσθετα οι επενδύσεις της θα πρέπει να είναι φιλικές προς το περιβάλλον, χρησιμοποιώντας τις καλύτερες διαθέσιμες τεχνολογίες και τεχνικές σε διεθνή κλίμακα. Για τον σκοπό αυτό, η ενίσχυση σε εθνικό επίπεδο είναι απαραίτητη με κίνητρα στην έρευνα και την ανάπτυξη και την πρόσβαση των επιχειρήσεων σε καινοτόμα προγράμματα που θα βελτιώσουν όχι μόνο τα κόστη που αφορούν στην λειτουργία τους αλλά και την διεθνή ανταγωνιστικότητά τους. Εξ'άλλου και ο CEFIC³, το επίσημο Ευρωπαϊκό όργανο της χημικής βιομηχανίας με αφορμή την αντιμετώπιση της κρίσης και την ταχύτερη ανάκαμψη του κλάδου, προτείνει προς την Ευρωπαϊκή Ένωση, την ανάπτυξη μιας εναρμονισμένης στρατηγικής με επίκεντρο την

² Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals: Είναι ένας Ευρωπαϊκός κανονισμός που ισχύει άμεσα σε κάθε κράτος μέλος της Ευρωπαϊκής Κοινότητας. Ο κανονισμός REACH έχει τεθεί σε ισχύ από την 1η Ιουνίου 2007. Αποσκοπεί στην βελτίωση των γνώσεων σχετικά με τις χημικές ουσίες, που παράγονται ή κυκλοφορούν στην αγορά της Ευρωπαϊκής Κοινότητας, και στον περιορισμό ή την απαγόρευση της χρήσης των όταν αυτό είναι αναγκαίο. Μέχρι το 2018, κάπου 30.000 ουσίες θα καταχωρηθούν στον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Χημικών Προϊόντων, που εδρεύει στο Ελσίνκι (Φινλανδία).

³ Ευρωπαϊκό συμβούλιο χημικής βιομηχανίας, μέλος του οποίου είναι ο Σύνδεσμος Ελληνικών Χημικών Βιομηχανιών (ΣΕΧΒ).

καινοτομία σε βραχυπρόθεσμο και μεσοπρόθεσμο ορίζοντα για την ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας του κλάδου.

1.3. Βιομηχανικοί Κλάδοι

Αν και ο βιομηχανικός τομέας αναπτύσσεται ραγδαία σε κλάδους που βρίσκονται σε ορισμένες διεπιστημονικές περιοχές, όπως η βιοτεχνολογία, η φαρμακευτική βιομηχανία και η βιοπληροφορική, το κλασικό κριτήριο κατηγοριοποίησης παραμένει η φύση της πρώτης ύλης: ανόργανη και οργανική. Η ανόργανη βιομηχανία αποτελεί το αντικείμενο του μαθήματος.

Στους Βιομηχανικούς Κλάδους Ι εξετάζονται, ως συστήματα φυσικών και χημικών διεργασιών, οι βασικές βιομηχανίες που χρησιμοποιούν ανόργανες πρώτες ύλες: προϊόντα εξόρυξης, οξέα και λιπάσματα, κεραμικά υλικά, σίδηρος και χάλυβας, αέρια. Παρέχονται μελέτες περιπτώσεις που εστιάζουν σε θέματα (α) χημικής τεχνολογίας και διαγραμμάτων ροής, (β) λειτουργικών παραμέτρων της παραγωγικής διαδικασίας με επίπτωση στην ποιότητα και τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων, (γ) εξοικονόμησης νερού και υλικών, (δ) αξιοποίησης βιομηχανικών παραπροϊόντων και ανακύκλωσης, (ε) περιβαλλοντικών εκπομπών.

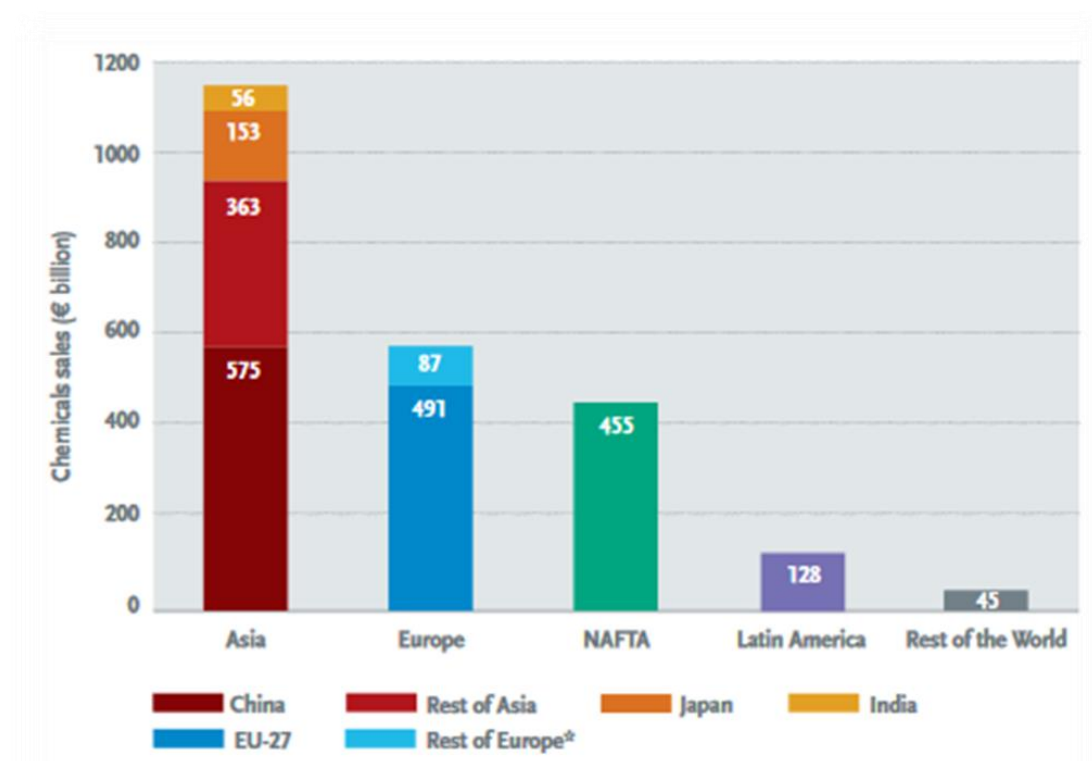
Στόχος του μαθήματος είναι να εξοικειώσει τους/τις φοιτητές/τριες με: (α) τις βασικές αρχές της χημικής τεχνολογίας στις βιομηχανικές διεργασίες ανόργανων υλών/προϊόντων με ευρείες εφαρμογές, (β) τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται στην επίλυση προβλημάτων που αφορούν στα ανόργανα συστήματα, (γ) τις σχεδιαστικές και λειτουργικές παραμέτρους της ανόργανης βιομηχανίας και (δ) τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται στη ποσοτική εκτίμηση τεχνο-οικονομικών παραμέτρων της παραγωγής προκειμένου να επιτυγχάνεται η συμμόρφωση των τελικών προϊόντων με τις απαιτούμενες προδιαγραφές.

Με σκοπό την αύξηση του ενδιαφέροντος των φοιτητών, χρησιμοποιούνται πραγματικά αριθμητικά δεδομένα είτε από ελληνικές βιομηχανικές μονάδες και το χρηματιστήριο εμπορευμάτων είτε/και από εκτιμήσεις που έχουν γίνει στο Εργαστήριο Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών, βάσει αποτελεσμάτων που έχουν προκύψει από τη διεξαγωγή ορισμένων διεργασιών σε φυσικούς προσομοιωτές μικρής κλίμακας.

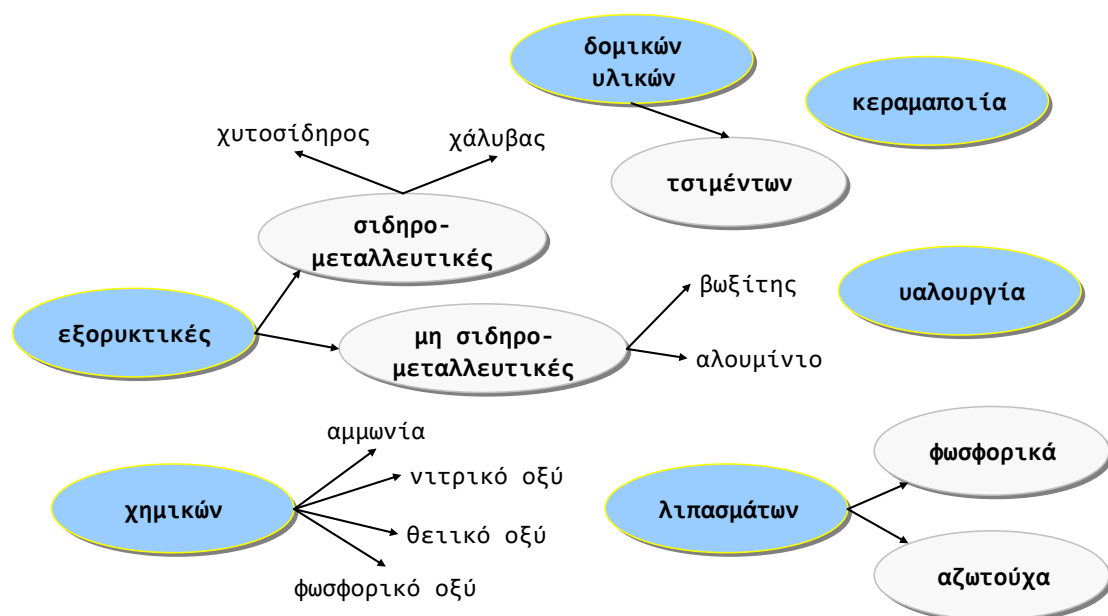
1.4. Ανόργανοι Βιομηχανικοί Κλάδοι

Η ανόργανη βιομηχανία είναι από τους ευρύτερους και δυναμικότερους βιομηχανικούς τομείς στην ΕΕ, παρ'ότι κατέχει την τρίτη θέση παγκοσμίως (Σχ. 1-1). Συνολικά απασχολούνται 3,1 εκατομμύρια εργαζόμενοι σε περισσότερο από 83.000 εταιρείες των ανόργανων κλάδων. Το 2013, οι πωλήσεις χημικών στην ΕΕ ανήλθαν σε €539 δισεκατομμύρια, ποσό που αντιστοιχεί περίπου στο 20 % των παγκόσμιων πωλήσεων ανόργανων προϊόντων.

Οι περισσότερες βιομηχανίες που δραστηριοποιούνται στα ανόργανα υλικά (Σχ. 1-2), είναι βιομηχανίες μεγάλου όγκου παραγωγής, δηλ., με προϊόντα που δεν απευθύνονται άμεσα στους καταναλωτές αλλά προωθούνται, ως πρώτες ύλες, σε άλλες βιομηχανίες δευτερογενούς ή τριτογενούς επεξεργασίας. Η παραγωγική διαδικασία σε αρκετούς από τους ανόργανους κλάδους προϋποθέτει συνδυασμό φυσικών διεργασιών και χημικής επεξεργασίας για τον μετασχηματισμό των πρώτων υλών στα τελικά προϊόντα, σε βαθμό που καθορίζεται από τη φύση της παραγωγικής διαδικασίας και των τελικών προϊόντων (Σχ. 1-3).



Σχήμα 1-1. Παγκόσμιοι παραγωγικοί δείκτες ανόργανης βιομηχανίας (Ο όρος NAFTA αναφέρεται στο North American Free Trade Agreement).

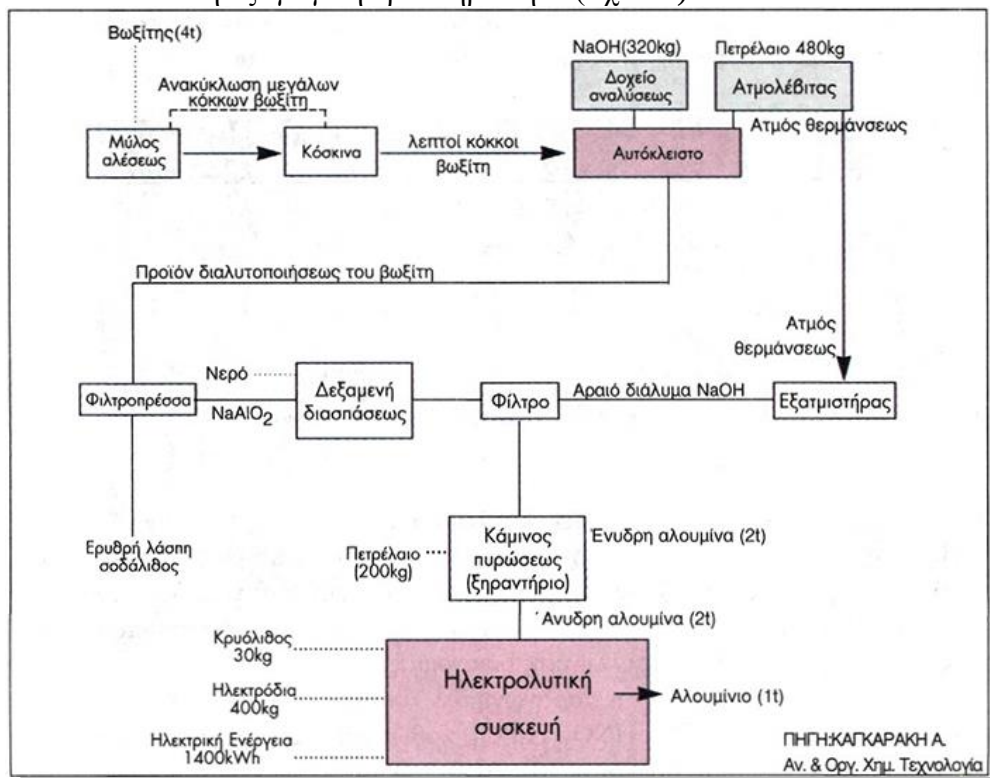


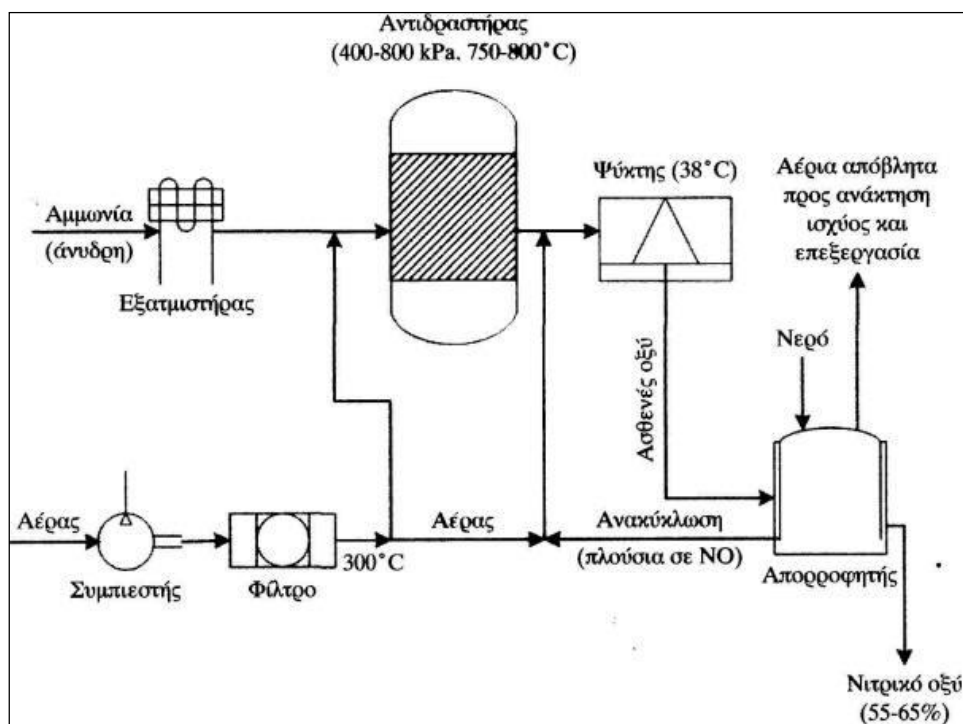
Σχήμα 1-2. Χαρακτηριστικές ανόργανες βιομηχανίες.

Το 2012, η Ελλάδα φιλοξενούσε περισσότερες από 1000 μεταλλευτικές επιχειρήσεις και άλλες τόσες μονάδες επεξεργασίας και μεταποίησης μετάλλων και κραμάτων, 2400 χημικές βιομηχανίες και βιομηχανίες πλαστικών, περίπου 1000 χαρτοβιομηχανίες, 2000 κλωστοϋφαντουργικές βιομηχανίες, περισσότερες από 6000 βιοτεχνίες και βιομηχανίες ξύλου και 5000 εταιρείες μεταποίησης ανόργανων και αδρανών υλικών (γυαλί, κεραμικά, τσιμέντο, πυρίμαχα).

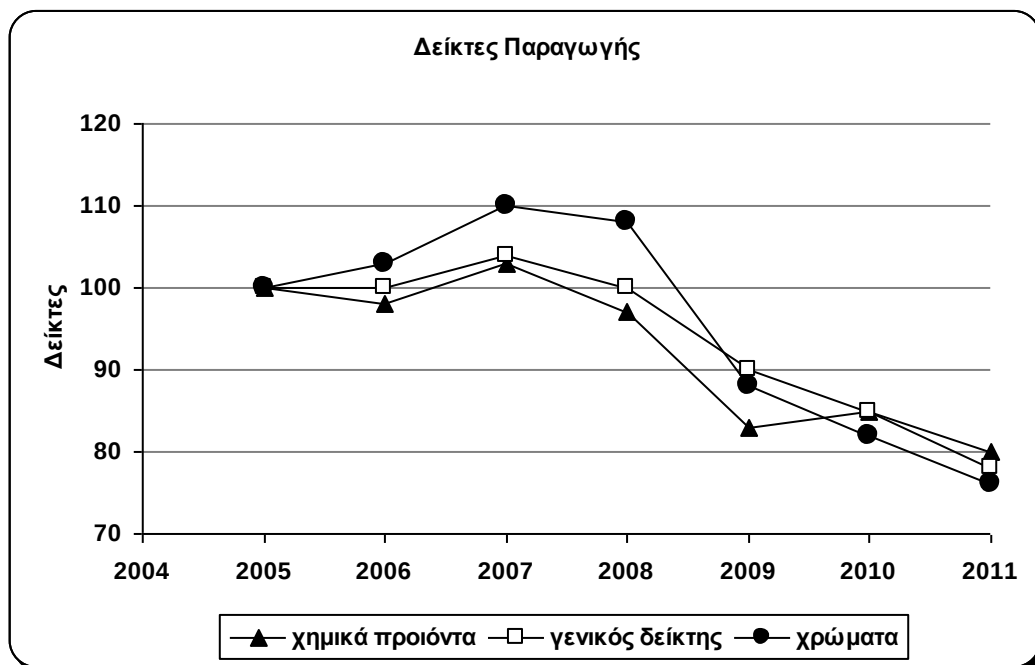
Οι κλάδοι αυτοί αποτελούσαν τον πυρήνα της ελληνικής βιομηχανίας με ένα κοινό χαρακτηριστικό: την παραγωγή ή/και μεταποίηση της πρώτης ύλης για την υποστήριξη οποιασδήποτε περαιτέρω μεταποιητικής δραστηριότητας. Σήμερα, λόγω της οικονομικής κρίσης, οι περισσότεροι κλάδοι έχουν υποστεί πτώση 30% στην παραγωγή τους (Σχ. 1-4), η οποία παρουσιάζει συνεχώς μειούμενη τάση.

Οι κλάδοι παραγωγής χημικών, σιδηρούχων και μη μετάλλων και δομικών υλικών αντιστοιχούν στο 23,6% της συνολικής παραγωγής της ελληνικής βιομηχανίας και επιδεικνύουν έντονη εξαγωγική δραστηριότητα (Σχ. 1-5).

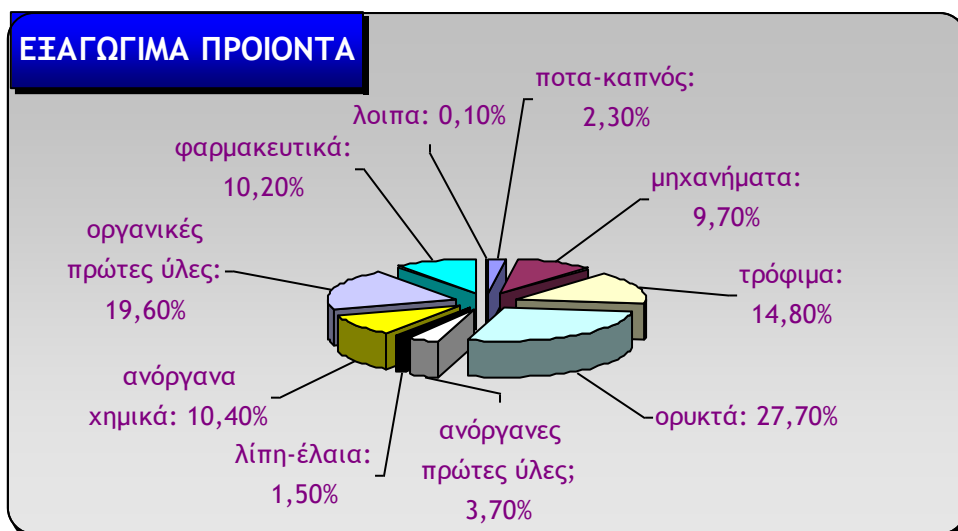




Σχήμα 1-3. Παραδείγματα παραγωγής στον ανόργανο βιομηχανικό κλάδο με συνδυασμό φυσικών διεργασιών (άλεση, ψύξη, κλπ.) και χημικών μετατροπών. (επάνω) Διάγραμμα παραγωγής αλουμινίου από βωξίτη, όπου οι εμπλεκόμενες φυσικές διεργασίες είναι περισσότερες των χημικών μετατροπών (υδρόλυση και ηλεκτρόλυση). (κάτω) Διάγραμμα παραγωγής νιτρικού οξέος από αμμωνία όπου οι χημικές μετατροπές έχουν κεντρικό ρόλο με αρκετές φυσικές διεργασίες υποστήριξης (ψύξη, διήθηση).



Σχήμα 1-4. Η πορεία του ανόργανου βιομηχανικού κλάδου στην Ελλάδα.



Σχήμα 1-5. Από το 2009 και έπειτα, οι ελληνικές επιχειρήσεις ανέπτυξαν έντονη εξαγωγική δραστηριότητα.

Στα δομικά υλικά, η ακαθάριστη προστιθέμενη αξία ανήλθε στα €1,7 δις ευρώ το 2008, ακολουθώντας από τότε πτωτική πορεία, σε αντίθεση με τον κλάδο μετάλλου που εμφανίζει λιγότερα προβλήματα.

2. Η Χρήση του Νερού στη Βιομηχανία

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, ενώ το 0,5-3% καταναλώνεται στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς. Το 30-40% χρησιμοποιείται σε βιομηχανικές διαδικασίες και το 15-35% στη μεταλλουργία.

Το νερό αποτελεί βασικός πόρος 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, καθώς και ως βοήθημα στις εξορύξεις. Μια σοβαρή επίπτωση στο περιβάλλον είναι πως 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 ρυπασμένου από χημικά ή βαριά μέταλλα, και συχνά θερμότερο. Συγχρόνως όμως, σε έναν αυξανόμενο αριθμό χωρών, οι τοπικές αρχές θέτουν αυστηρά μέτρα διαχείρισης των υδάτων που χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία, συνήθως με την οικονομική επιβάρυνση των ίδιων των βιομηχανιών.

Η πρόσφατη τάση υιοθέτησης νέας, φιλικότερης προς το περιβάλλον τεχνολογίας αποτελεί σημαντικό άξονα της βιομηχανικής ανάπτυξης, με σκοπό τη μείωση των αποβλήτων και την εξοικονόμηση πρώτων υλών και ενέργειας. Το μεγαλύτερο ποσοστό νερού βιομηχανικής χρήσης χρησιμοποιείται για ψύξη. Θερμά και υγρά απόβλητα, όμως, απορριπτόμενα σε υδάτινους αποδέκτες, αυξάνουν το μεταβολισμό των υδρόβιων οργανισμών και μειώνουν την ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου στα νερά. Γι' αυτό υπάρχει και η απαίτηση, οι βιομηχανίες να ψύχουν τα θερμά υδατικά τους απόβλητα πριν από την απόρριψή τους. Οι χώρες με μεγαλύτερη κατανάλωση νερού για βιομηχανική χρήση είναι οι ΗΠΑ και η Ρωσία, οι οποίες καταναλώνουν το 50% του νερού για βιομηχανική χρήση παγκόσμια, ενώ ακολουθούν η Ιαπωνία, η Γερμανία και η Κίνα. Γενικά, οι χώρες με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα έχουν και υψηλά ποσοστά κατανάλωσης 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 όλες 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, γεγονός που σημαίνει πως χρησιμοποιούν το νερό πολύ πιο αποτελεσματικά. Έτσι στις ΗΠΑ οι κατασκευαστές ατσαλιού κατάφεραν να μειώσουν την κατανάλωση νερού σε μερικούς μόνο τόνους (αντί μερικές εκατοντάδες τόνους) ανά παραγόμενο τόνο ατσαλιού, εξοικονομώντας μέσω της ανακύκλωσης την υπόλοιπη ποσότητα νερού που χρειάζονται.

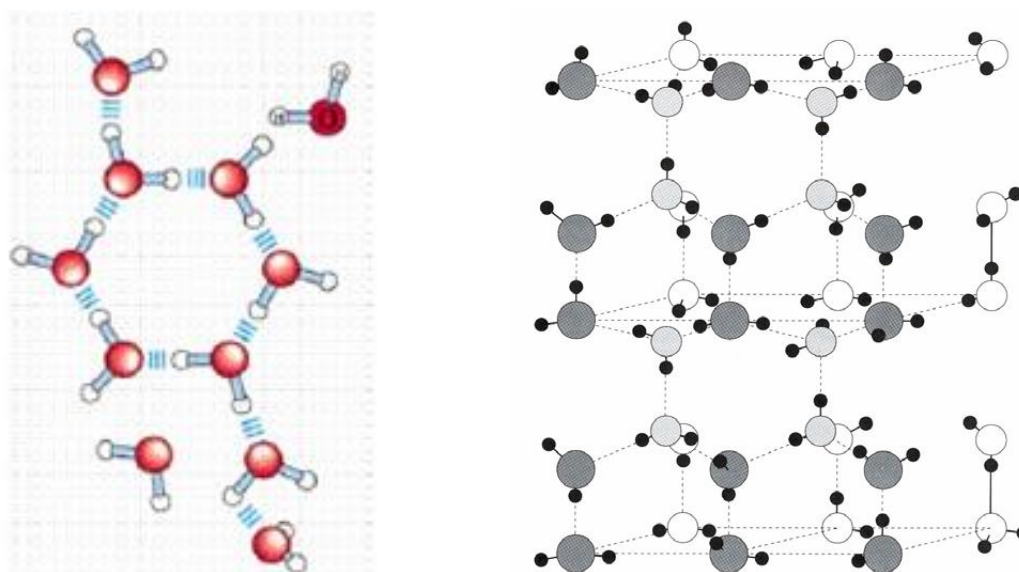
Η ποσότητα του νερού που χρησιμοποιείται στην παραγωγή ενός προϊόντος καλείται *εικονικό νερό* ή *υδατικό αποτύπωμα* (water footprint) και αποτελεί δείκτη της περιβαλλοντικής φιλικότητας του προϊόντος. Το αποτύπωμα κάποιων προϊόντων παρουσιάζεται στον Πίνακα 2-1. Η Ελλάδα έρχεται 2^η παγκοσμίως, μετά τις ΗΠΑ, στο υδατικό αποτύπωμά της για τη βιομηχανική παραγωγή, με 73m³ ανά κάτοικο και έτος.

Πίνακας 2-1. Το υδατικό αποτύπωμα ενδεικτικών βιομηχανικών προϊόντων

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

2.1. Το Νερό ως Διαλύτης

Το νερό (H_2O) αποτελείται από απλά τριατομικά μόρια, αλλά η συμπεριφορά του είναι σύνθετη και, κατά κάποιο τρόπο, αρκετά διαφορετική από αυτή των άλλων ενώσεων. Οι μοναδικές ιδιότητες του νερού οφείλονται κυρίως στη μοριακή δομή του και στις διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται εξαιτίας της. Στην υγρή κατάσταση υπάρχουν συμπλέγματα μορίων νερού, που οφείλουν την ύπαρξη τους στους δεσμούς υδρογόνου, σε ισορροπία με ελεύθερα μόρια νερού. Το μοντέλο που περιγράφει τη δομή του νερού στην υγρή κατάσταση υποστηρίζει μια δυναμική ισορροπία μεταξύ ιόντων και μορίων νερού, με συνεχείς αποδομήσεις μορίων σε ιόντα και συνθέσεις ιόντων σε μόρια. Σε στερεά κατάσταση (πάγος), τα μόρια νερού συγκρατούνται σε συγκεκριμένες θέσεις εξαιτίας των δεσμών υδρογόνου (Σχ. 2-1).



Σχήμα 2-1. Δυναμική ισορροπία υγρού νερού (αριστερά) και κυψελοειδής δομή πάγου (δεξιά). Οι μικροί κύκλοι αντιστοιχούν στα μόρια υδρογόνου και οι μεγάλοι στα μόρια οξυγόνου. Τα τρία είδη μεγάλων κύκλων αντιστοιχούν σε τρεις ομάδες ατόμων οξυγόνου που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.

Τόσο οι δυνάμεις διπόλου-διπόλου όσο και οι δυνάμεις που οφείλονται στους δεσμούς υδρογόνου επηρεάζουν σημαντικά τη δομή και τις ιδιότητες του νερού στις διάφορες φυσικές καταστάσεις, όπως το σημείο τήξης, τη λανθάνουσα θερμότητα τήξης, το σημείο βρασμού, τη λανθάνουσα θερμότητα εξατμίσεως, κλπ. Οι τιμές των θερμοτήτων τήξης και εξατμίσεως, όπως, επίσης, και των σημείων τήξης και βρασμού, είναι σχετικά υψηλότερες των αντίστοιχων τιμών άλλων απλών μοριακών ενώσεων που δεν έχουν δεσμούς υδρογόνου.

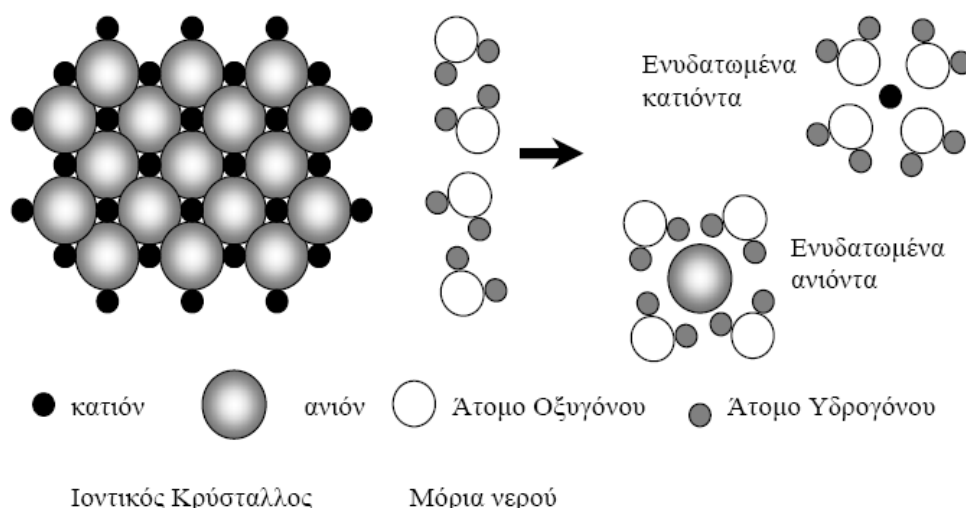
Η μοναδικότητα του νερού επεκτείνεται και σε άλλες ιδιότητες (Πίνακας 2-2). Το νερό έχει τη μεγαλύτερη θερμοχωρητικότητα από όλα σχεδόν τα άλλα υγρά. Βάσει αυτής της ιδιότητας το νερό των λιμνών και των θαλασσών μπορεί να απορροφήσει ή να απελευθερώσει μεγάλες ποσότητες θερμότητας με ταυτόχρονη μικρή μεταβολή στη θερμοκρασία του και, επομένως, να ρυθμίσει τη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας και να επηρεάσει το τοπικό κλίμα. Δεν είναι, άλλωστε, τυχαίο ότι οι θερμότερες και οι ψυχρότερες περιοχές της γης βρίσκονται στην ενδοχώρα μακριά από μεγάλους όγκους νερού.

Πίνακας 2-2. Φυσικοχημικές ιδιότητες νερού και επίδρασή τους στις βιομηχανικές διεργασίες

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

Η πολύ μεγάλη διπολική ροπή του μορίου του νερού το καθιστά έναν από τους καλύτερους διαλύτες και επομένως, ένα άριστο μέσο για τη μεταφορά ιόντων και μορίων στο περιβάλλον. Οι ουσίες που διαλύονται στο νερό είναι κυρίως ιοντικές και πολικές μοριακές ενώσεις. Ο μεγαλύτερος αριθμός των μη πολικών μοριακών ενώσεων δεν διαλύονται στο νερό σε μεγάλη έκταση.

Για να διαλυθεί μια ιοντική ένωση στο νερό, θα πρέπει η έλξη που ασκούν τα δίπολα μόρια του νερού στα ιόντα του ιοντικού στερεού να είναι ισχυρότερη από την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των ιόντων του ιοντικού στερεού. Ο μηχανισμός διάλυσης των ιοντικών ενώσεων περιλαμβάνει δύο στάδια (Σχ. 2-2). Στο πρώτο στάδιο λύεται η συνέχεια του κρυσταλλικού πλέγματος του στερεού λόγω των ισχυρών έλξεων που ασκούν τα δίπολα μόρια του νερού στα ιόντα του στερεού. Καθώς η διεργασία αυτή περιλαμβάνει διάσπαση χημικού δεσμού, είναι πάντα ενδόθερμη. Κατά το δεύτερο στάδιο, τα μόρια νερού προσεγγίζουν τα ιόντα του στερεού, έτσι ώστε όλα τα ιόντα μέσα στο υδατικό διάλυμα να περιβάλλονται από



Σχήμα 2-2. Μηχανισμός διάλυσης ιοντικών ενώσεων στο νερό.

μόρια νερού. Τα θετικά ιόντα περιβάλλονται από μόρια νερού που τα προσεγγίζουν με το αρνητικό μέρος του διπόλου λόγω της ηλεκτροστατικής έλξης, ενώ τα αρνητικά ιόντα προσεγγίζονται από το θετικό μέρος του διπόλου. Η διεργασία αυτή ονομάζεται ενυδάτωση (hydration) και ως διεργασία σχηματισμού χημικού δεσμού είναι πάντα εξώθερμη.

Όταν μια ένωση διαλύεται στο νερό, είτε μετατρέπεται πλήρως ή μερικώς σε ιόντα είτε παραμένει υπό μορφή διαλυόμενων μορίων. Στην πρώτη περίπτωση, οι ενώσεις ονομάζονται ηλεκτρολύτες, διότι τα υδατικά τους διαλύματα άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ στη δεύτερη περίπτωση ονομάζονται μη-ηλεκτρολύτες, επειδή, αντίστοιχα, τα υδατικά τους διαλύματα δεν άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα απουσία κατάλληλων φορέων. Οι ηλεκτρολύτες, τέλος, διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: στους ισχυρούς, που μετατρέπονται πλήρως σε ιόντα κατά τη διάλυση τους στο νερό, όπως οι ιοντικές ενώσεις και οι ισχυρά πολικές μοριακές ενώσεις, καθώς και στους ασθενείς, που μετατρέπονται μερικώς σε ιόντα.

2.1.1. Διαχωρισμός με εκχύλιση υγρού-υγρού

Εκχύλιση καλείται η διαδικασία κατά την οποία μια ουσία ευρισκόμενη σε μια φάση, είτε υπό μορφή διαλύματος είτε διασποράς, μεταφέρεται στην υγρή φάση. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται τόσο στην καθημερινή ζωή, π.χ., στην παρασκευή καφέ ή αφεψημάτων, όσο και στη βιομηχανία, π.χ., για την παραλαβή ενός αρώματος, μιας χρωστικής ή μιας δραστικής φαρμακευτικής ουσίας. 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, ενώ στην οργανική φάση συγκεντρώνονται οι μη-πολικές ενώσεις.

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.

Ο συντελεστή κατανομής (K_D) μιας ουσίας στους διαλύτες Α και Β σε ορισμένη θερμοκρασία ορίζεται το πηλίκο της ποσότητας της ουσίας στο διαλύτη Α, N_A , προς

την ποσότητα της ουσίας στο διαλύτη B, N_B ⁴. Εάν το νερό χρησιμοποιείται ως μέσο διάλυσης, κατά σύμβαση, αποτελεί το διάλυμα B.

$$K_D = \frac{N_A}{N_B} \quad (2-1)$$

Ο συντελεστής κατανομής εξαρτάται από τη θερμοκρασία και ισχύει μόνον όταν η ουσία βρίσκεται στις δύο φάσεις, A και B, με την ίδια μορφή. Έτσι, έχει σταθερή τιμή για ένα συγκεκριμένο σύστημα σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία (Σχ. 2-3). Εάν η ουσία βρίσκεται στις δύο φάσεις με την ίδια μορφή, τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι συγκεντρώσεις.

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 και (β) η μάζα της ουσίας που θα εκχυλισθεί εάν ο όγκος του χλωροφόρμιου αυξηθεί στα 230 ml.

Λύση: (α) Το υδατικό διάλυμα περιέχει 12% m/v ουσία K, δηλ., στα 50 ml ύδατος περιέχονται $\left(\frac{12 \times 50}{100} = 6\right)$ g ουσίας K. Με την εκχύλιση παραλαμβάνεται το 83,33% της ποσότητας αυτής, δηλ., $\left(\frac{83,33 \times 6}{100} = 5\right)$ g ουσίας. Συνεπώς, στην υδατική φάση παραμένει το υπόλοιπο, δηλ., $(6-5) = 1$ g. Για τις σύνηθες αυτές, σταθερά κατανομής υπολογίζεται ως εξής:

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

(β) Αφού ο συντελεστής κατανομής παραμένει σταθερός, ο λόγος των συγκεντρώσεων θα ισούται με 5. Έστω x η ποσότητα της ουσίας K που εκχυλίζεται, οπότε στην υδατική φάση παραμένουν $(6-x)$ g. Από τη σταθερά κατανομής προκύπτει:

$$K_D = \frac{C_{\text{CHCl}_3}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow 5 = \frac{\left(\frac{x}{230}\right)}{\left(\frac{6-x}{50}\right)} \Rightarrow x = 5,75\text{g}$$

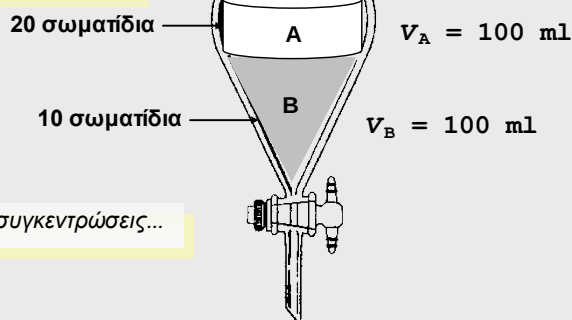
⁴ Ο Νόμος κατανομής αναφέρεται κατ'ουσίαν στην ενεργότητα των ουσιών, μία παράμετρος που οφείλεται στις ιδιότητες του νερού ως διαλύτη. Είναι συνηθισμένο φαινόμενο μια ουσία σε ένα υδατικό διάλυμα να δρα σαν να έχει συγκέντρωση άλλοτε μικρότερη και άλλοτε μεγαλύτερη από την πραγματική της συγκέντρωση στο διάλυμα. Αυτό οφείλεται, κυρίως, δύο λόγους: (α) Καθώς το νερό έχει τάση να ενυδατώνει τα μόρια μιας ουσίας, εάν η συγκέντρωσή της είναι μικρή, τότε όλα τα ιόντα της ουσίας βρίσκονται εγκλωβισμένα στο κέντρο μίας σφαίρας υδατικών ιόντων. Έτσι, τα ιόντα της ουσίας αποκτούν μεγαλύτερο μέγεθος και η κίνησή τους δυσκολεύει, με αποτέλεσμα η ουσία να συμπεριφέρεται σαν να έχει συγκέντρωση μικρότερη της πραγματικής. Στην αντίθετη περίπτωση, τα υδατικά μόρια και ιόντα δεν επαρκούν να καλύψουν όλα τα ιόντα της ουσίας, με αποτέλεσμα η ουσία να συμπεριφέρεται σαν να έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη της πραγματικής. (β) Τα υδατικά διαλύματα φέρουν σαφή ηλεκτρικά φορτία (θετικά και αρνητικά) με αποτέλεσμα οι ηλεκτροστατικές έλξεις να καθίστανται σημαντικό εμπόδιο στην κίνηση των ιόντων της ουσίας όταν αυτή βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση. Είναι φανερό ότι οι λόγοι (α) και (β) ασκούν αντίθετη επίδραση σε μία ουσία.

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...

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

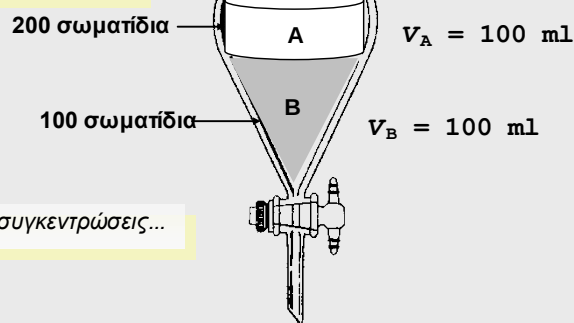


Εάν υπάρχουν 300 σωματίδια μιας ουσίας θα κατανεμηθούν αναλογικά μεταξύ ίσων όγκων διαλύτη A και διαλύτη B

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

Εάν χρησιμοποιηθούν οι συγκεντρώσεις...

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

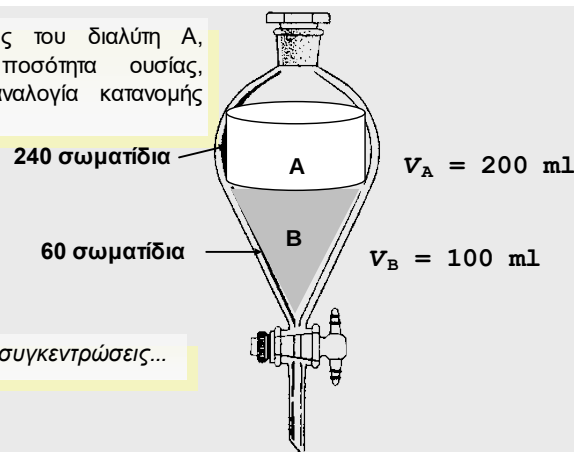


Εάν διπλασιασθεί ο όγκος του διαλύτη A, εκχυλίζεται μεγαλύτερη ποσότητα ουσίας, διατηρώντας όμως την αναλογία κατανομής σταθερή

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

Εάν χρησιμοποιηθούν οι συγκεντρώσεις...

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



Σχήμα 2-3. Κατανομή ουσίας σε δύο φάσεις.

Εάν κατά τη διάρκεια της εκχύλισης λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις (διάσταση, πολυμερισμός, συμπλοκοποίηση, σύζευξη, κλπ.) τότε υπολογίζεται ο λόγος κατανομής, D , ως το πηλίκο των συγκεντρώσεων.

Έστω V_0 ml υδατικού διαλύματος το οποίο περιέχει w_0 g διαλυμένης ουσίας εκχυλίζεται επανειλημμένως 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 και ο συντελεστής κατανομής θα είναι:

$$K_D = \frac{\frac{w_0 - w_1}{V_s}}{\frac{w_1}{V_0}} \Rightarrow w_1 = w_0 \frac{V_0}{(K_D \times V_s) + V_0} \quad (2-2)$$

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

$$K_D = \frac{\frac{w_1 - w_2}{V_s}}{\frac{w_2}{V_0}} \Rightarrow w_2 = w_1 \frac{V_0}{(K_D \times V_s) + V_0} \quad (2-3)$$

Αντικαθιστώντας με την (2-2):

$$w_2 = w_0 \left(\frac{V_0}{(K_D \times V_s) + V_0} \right)^2 \quad (2-4)$$

Όπως προκύπτει, για n εκχυλίσεις ισχύει:

$$w_n = w_0 \left(\frac{V_0}{(K_D \times V_s) + V_0} \right)^n \quad (2-5)$$

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).

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;

Λύση: Τα 100 ml διαλύματος περιέχουν 8,5% ουσία K, δηλ., 8,5 g. Με την εκχύλιση παραλαμβάνεται το 77,5% αυτού, δηλ., 6,58 g, και παραμένουν στην υδατική φάση (8,5-6,58=)1,92 g. Ο συντελεστής κατανομής υπολογίζεται από την (2-1):

$$K_D = \frac{C_{αιθ}}{C_{νερό}} = \frac{6,58g / 200ml}{1,92g / 100ml} = 1,71$$

Μετά την πολλαπλή εκχύλιση ($n = 4$), χρησιμοποιώντας την (2-5) προκύπτει ότι η εναπομείνουσα ποσότητα της ουσίας K στην υδατική φάση είναι:

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

Συνεπώς, εκχυλίσθηκαν $(8,5 - 0,718) = 7,78$ g ουσίας K.

Το εκχυλισθέν ποσοστό, %E, σε μία εκχύλιση δίδεται από την παρακάτω σχέση. Συστήματα με υψηλές τιμές δεικνύουν την καταλληλότητα του διαλύτη που επιλέχθη.

$$\%E = \frac{K_D}{K_D + \left(\frac{V_0}{V_s} \right)} \times 100 \quad (2-6)$$

Το μη εκχυλισθέν κλάσμα, f , της ουσίας, δίδεται από την (2-5) ως εξής:

$$f = \frac{w_n}{w_0} = \left(\frac{V_0}{(K_d \times V_s) + V_0} \right)^n = \left(\frac{1}{K_d \left(\frac{V_s}{V_0} \right) + 1} \right)^n \quad (2-7)$$

Η παράμετρος $K_d(V_s/V_0)$ καλείται *παράγοντας χωρητικότητας*, ενδεικτικός του αριθμού των εκχυλίσεων που πρέπει να πραγματοποιηθούν. Εάν η τιμή του συντελεστή κατανομής είναι πολύ υψηλή, τότε αρκεί μόνο μία εκχύλιση, ενώ εάν είναι πολύ μικρή τότε εφαρμόζονται άλλες τεχνικές, όπως η τεχνική συνεχούς εκχυλίσεως ή εκχύλιση κατ'αντιρροή.

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 K, ώστε να εκχυλισθεί το 99,9% της ουσίας, με συντελεστή κατανομής ίσο με 9,0;

Λύση: Το εκχυλισθέν ποσοστό υπολογίζεται από την (2-6) ως εξής:

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

Αφού θα εκχυλισθεί το 99,9%, η εναπομείνουσα ποσότητα της K θα είναι 0,1%, δηλ., $(0,04 \times 0,1\%) = 4 \times 10^{-5}$ g. Ο αριθμός των απαραίτητων εκχυλίσεων προκύπτει από την (2-7) ως εξής:

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

Από την ίδια σχέση προκύπτει και ο παράγοντας χωρητικότητας, ίσος με 9.

2.2. Διεργασίες Επεξεργασίας Νερού

Μονάδες επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων συνιστούν σημαντικά έργα υποδομής καθώς διασφαλίζεται η απαιτούμενη για κάθε χρήση ποιότητα του νερού. Η ποιότητα των υδάτινων ταμιευτήρων (ποταμοί, λίμνες, θάλασσες) που αποτελούν τους αποδέκτες των υγρών αποβλήτων, εξαρτάται άμεσα από τις διεργασίες που εφαρμόζονται για την επεξεργασία των αποβλήτων. Οι εφαρμοζόμενες τεχνολογίες βελτιώνονται συνεχώς με στόχο την ποιότητα του περιβάλλοντος και την εξοικονόμηση φυσικών πόρων.

Γενικά ο κύριος στόχος των διεργασιών σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας υδάτων, είναι η εκμετάλλευση διαφόρων φυσικοχημικών φαινομένων για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων συστατικών του νερού και για το σκοπό αυτό εφαρμόζονται τεχνικές όπως ο αερισμός (οξείδωση), η κροκίδωση/συσσωμάτωση και καθίζηση, η επίπλευση, η διύλιση, η χημική οξείδωση (που περιλαμβάνει κατακρήμνιση και ιζηματοποίηση), η προσρόφηση, η αποσκλήρυνση (με υδράσβεστο, σόδα ή με ιοντοεναλλαγή), η διήθηση σε μεμβράνες (MF, UF, NF, RO) και η απολύμανση. Εάν, π.χ., το ειδικό βάρος⁵ των αιωρούμενων σωματιδίων που περιέχει το νερό είναι υψηλότερο του νερού, ο διαχωρισμός πραγματοποιείται με καθίζηση, ενώ εάν είναι μικρότερο χρησιμοποιείται η επίπλευση. Μεγαλύτερα σωματίδια μπορούν να απομακρυνθούν με διάφορα κόσκινα, ενώ σωματίδια πολύ μικρού μεγέθους, π.χ., κολλοειδή, μπορούν να απομακρυνθούν με κροκίδωση, κατά την οποία, με τη βοήθεια ορισμένων χημικών ουσιών (κροκιδωτικά υλικά), επιταχύνεται η συνένωση των αιωρούμενων κολλοειδών ώστε αυτά να απομακρυνθούν με καθίζηση.

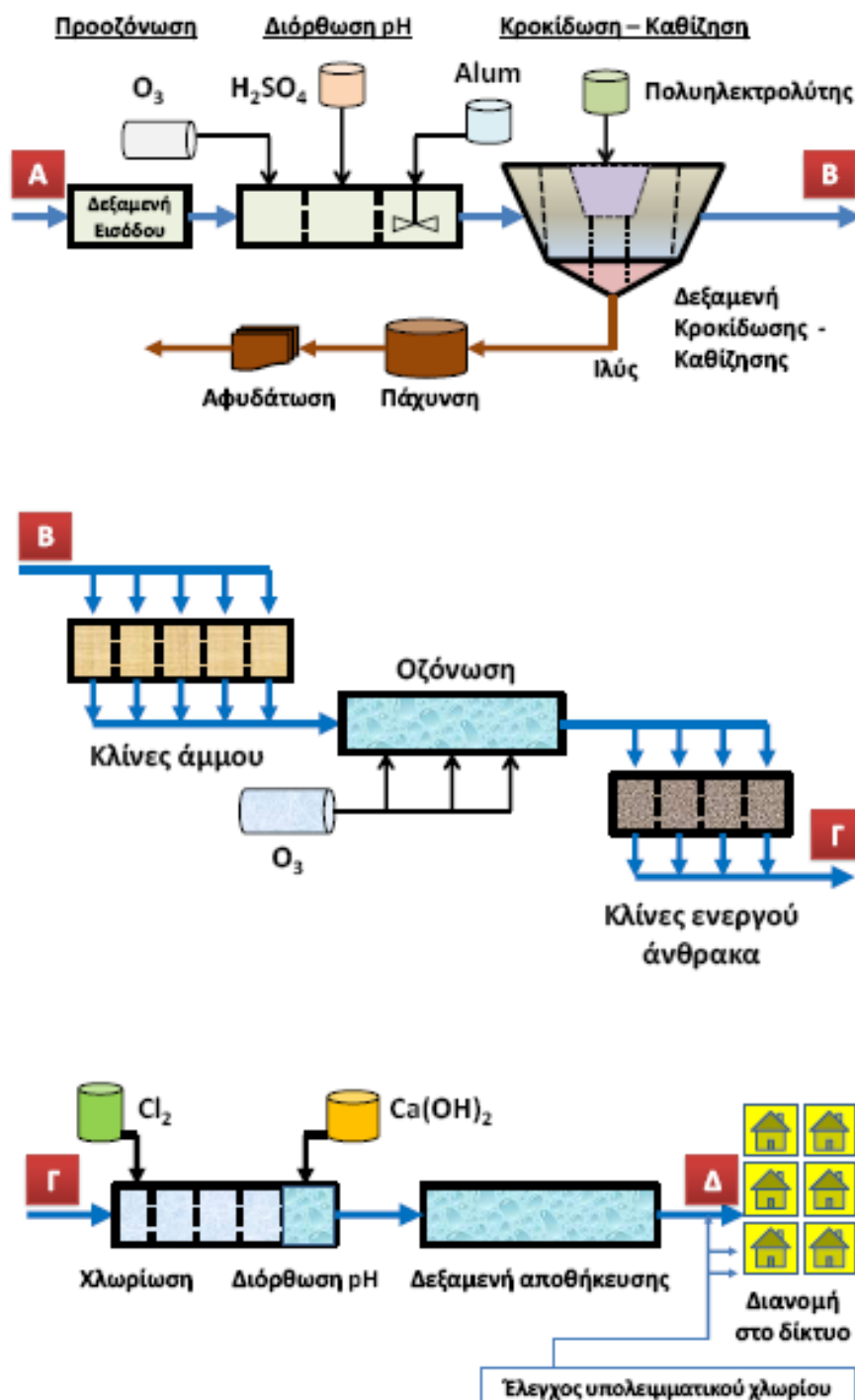
Προκειμένου να επιλεγεί η κατάλληλη μέθοδος επεξεργασίας σε οποιαδήποτε εγκατάσταση επεξεργασίας νερού, πέρα από το κόστος κατασκευής και λειτουργίας, απαιτείται ενδελεχής ποιοτικός έλεγχος, δηλ. πλήρης χημική και μικροβιολογική εξέταση, του προς επεξεργασία νερού. Πολλές φορές απαιτείται προκαταρκτικός σχεδιασμός και έλεγχος των φυσικοχημικών διεργασιών που θα εφαρμοστούν σε πειραματική μονάδα. Σημαντική είναι, επίσης, η προστασία του νερού από επιμολύνσεις (ατυχηματικές ή συστηματικές).

Εξαρτούμενης της σύστασης του νερού, συγκεκριμένες διεργασίες λαμβάνουν χώρα για την επεξεργασία του (Σχ. 2-4), είτε πρόκειται για υπόγειο είτε για επιφανειακό νερό.

2.2.1. Αερισμός του νερού

Μετά την υποδοχή του στην εγκατάσταση επεξεργασίας, το νερό υφίσταται αερισμό για την απομάκρυνση των αερίων (NH_3 , H_2S , CH_4 , R-CCl_4 κ.ά.) τα οποία είναι υπεύθυνα για τις δυσάρεστες οσμές. Ταυτόχρονα, με τον αερισμό επιτυγχάνεται οξείδωση και απομάκρυνση (κατακρήμνιση) του σιδήρου (Fe^{2+}) και του μαγγανίου (Mn^{2+}). Η συνήθης τεχνική αερισμού συνίσταται σε εξαναγκασμένη ροή αέρα με τη βοήθεια φυσητήρων κατ' αντιρροή με σταγονίδια νερού από ακροφύσια, η οποία είναι αποδοτική μέθοδος για αφαίρεση διαλυμένων αερίων. Εναλλακτικά, γίνεται χρήση διαχυτήρων για τη δημιουργία μικρών φυσαλίδων αέρα και καλύτερη επαφή νερού-αέρα. Ο αερισμός μειώνει το CO_2 του νερού αλλά ταυτόχρονα η μείωση του CO_2 αυξάνει το pH του νερού.

⁵ Με τον όρο *ειδικό βάρος* χαρακτηρίζεται το βάρος μίας ουσίας όταν ο όγκος της είναι 1 cm^3 . Πολύ συχνά γίνεται σύγχυση μεταξύ του όρου αυτού και της πυκνότητας, η οποία εκφράζει τη μάζα της ουσίας στη μονάδα του όγκου. Έτσι, ο σίδηρος έχει ειδικό βάρος 7, γιατί 1 cm^3 σιδήρου ζυγίζει 7 g, ενώ η πυκνότητά του είναι $7,8 \text{ g/cm}^3$.



Σχήμα 2-4. Διάγραμμα ροής διεργασιών σε μια μονάδα επεξεργασίας υδάτων/αποβλήτων.

2.2.2. Αποσκλήρυνση του νερού

Εάν το νερό είναι σκληρό πραγματοποιείται στη συνέχεια απομάκρυνση της σκληρότητάς του (Πίνακας 2-3). Δηλ., απομακρύνονται, τα άλατα ασβεστίου (Ca^{2+}) και μαγνησίου (Mg^{2+}) με την προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου ($Ca(OH)_2$). Το υδροξείδιο του ασβεστίου αντιδρά με το διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και τα επίσης διαλυμένα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου [$Ca(HCO_3)_2$] και του

Πίνακας 2-3. Βαθμοί σκληρότητας νερού

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/EK)

μαγνησίου [Mg(HCO₃)₂] που περιέχει το νερό. Το αποτέλεσμα των αντιδράσεων αυτών είναι η χημική κατακρήμνιση των αδιάλυτων αλάτων όπως το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃) και το ανθρακικό μαγνήσιο (MgCO₃), δηλ., των αλάτων που είναι υπεύθυνα για τη σκληρότητα του νερού. Η κατακρήμνιση της μη ανθρακικής σκληρότητας απαιτεί προσθήκη σόδας (Na₂CO₃) και οδηγεί στη δημιουργία ιζήματος Mg(OH)₂. Η προσθήκη σόδας χρησιμοποιείται πλέον σε όλες τις περιπτώσεις καθώς αυξάνει σημαντικά την απόδοση. Η διεργασία αποσκλήρυνσης του νερού παράγει μεγάλες ποσότητες ιλύος, ίση περίπου σε ξηρό βάρος με το διπλάσιο της σκληρότητας ως CaCO₃ που απομακρύνεται.

- *Μέθοδος με ασβέστη και σόδα*
 I. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 II. $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl}$
 III. $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- *Μέθοδος με καυστικό νάτριο και σόδα*
 I. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
 II. $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl}$

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 m³ εισερχόμενου όγκου, θεωρώντας ότι οι αντιδράσεις έχουν απόδοση 100%. Δίνονται Mr: Ca(HCO₃)₂: 162, CaCl₂: 111, CaSO₄: 136, CaCO₃: 100.

Λύση: Η περιεκτικότητα m/v δηλώνει τα g της ουσίας σε 100 ml διαλύματος. Έστω 1 m³ (=1x10⁶ ml) εισερχόμενου όγκου νερού, το οποίο περιέχει $\frac{20 \text{ g}}{100 \text{ ml}} \times \frac{10^6 \text{ ml}}{1 \text{ m}^3} \times 1 \text{ m}^3 = 0,20 \times 10^6 \text{ g}$ ή 200 kg ανθρακικά (Ca(HCO₃)₂). Ομοίως, περιέχει 250 kg χλωρο-ασβεστιτικά (CaCl₂) και 350 kg θειικά (CaSO₄). Οι ενώσεις αυτές συμμετέχουν στις αντιδράσεις με $\frac{200}{162} = 1,23 \text{ Kmol}$, $\frac{250}{111} = 2,25 \text{ Kmol}$ και $\frac{350}{136} = 2,57 \text{ Kmol}$, αντίστοιχα. Θεωρώντας την απόδοση των επιμέρους αντιδράσεων 100%, τα ανθρακικά παράγουν 2 x 1,23 = 2,46 Kmol ανθρακικό ασβέστιο, τα χλωρικά 2,25 Kmol και τα θειικά 2,57 Kmol. Επομένως, συνολικά παράγονται 7,28 Kmol CaCO₃ ή 7,28 x 100 = 72,8 kg CaCO₃.

2.2.3. Επανανθράκωση του νερού - Διόρθωση pH

Ακολουθεί η επανανθράκωση του νερού με προσθήκη CO₂, η οποία επαναφέρει το pH και την αλκαλικότητα του νερού σε φυσιολογικά επίπεδα. Η διεργασία αυτή προκαλεί επί πλέον απομάκρυνση της σκληρότητας του νερού ($\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) και επιτυγχάνει ισορροπία του συστήματος του ανθρακικού ασβεστίου. Έτσι αποφεύγονται οι κατάντη αποθέσεις και επιλιθώσεις. Η διόρθωση του pH γίνεται με την προσθήκη πυκνού θεικού οξέος (H₂SO₄).

2.2.4. Απολύμανση του νερού

Η απολύμανση είναι απαραίτητη τόσο για το πόσιμο νερό όσο και για το νερό ειδικών χρήσεων (π.χ., άρδευση σε καλλιέργειες κηπευτικών). Το απολυμαντικό με την οξειδωτική του δράση έχει παράπλευρα ευεργετικά αποτελέσματα όπως είναι η πρόληψη ανάπτυξης αλγών, γλοιωδών αποθέσεων και αναερόβιων μικροοργανισμών στις κατάντη μονάδες επεξεργασίας.

Το χλώριο (Cl₂) αποτελεί το συνηθέστερο απολυμαντικό μέσο. Υπάρχουν όμως και εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού, όπως αυτή της Θεσσαλονίκης, οι οποίες χρησιμοποιούν το όζον (O₃) σαν μέσο προ-απολύμανσης και το χλώριο σαν μέσο τελικής απολύμανσης του νερού.

Η τεχνολογία της χλωρίωσης χαρακτηρίζεται από μακρά και πλούσια εμπειρία. Το κόστος εφαρμογής της είναι μικρό. Οι επικίνδυνες ενώσεις όμως που σχηματίζει το χλώριο με τις οργανικές ενώσεις του νερού (trihalomethanes, THMs) και οι αμφιβολίες για την ικανότητά του να αντιμετωπίζει μικροοργανισμούς όπως το κρυπτοσπορίδιο (*Cryptosporidium parvum*) ωθούν προς την κατεύθυνση χρήσης του διοξειδίου του χλωρίου (ClO₂) αλλά και του όζοντος (O₃) το οποίο είναι ισχυρότερο μικροβιοκτόνο και πιο αποτελεσματικό στην απομάκρυνση του χρώματος, της γεύσης και των οσμών του νερού. Υποπροϊόντα της εφαρμογής όπως τα χλωριώδη ιόντα (ClO₂⁻) που παρουσιάζουν κάποια τοξικότητα δεν επιτρέπει μεγάλες συγκεντρώσεις διοξειδίου του χλωρίου (ClO₂) στο νερό. Για τα υποπροϊόντα της οζόνωσης έχουν επίσης εκφρασθεί ανησυχίες, όμως δεν έχουν επιβεβαιωθεί μέχρι σήμερα. Το όζον όπως και το διοξείδιο του χλωρίου χρησιμοποιούνται *en taw γεννάσθαι*. Το ολικό κόστος εφαρμογής της οζόνωσης ως μεθόδου απολύμανσης είναι πολλαπλάσιο του κόστους της χλωρίωσης, θα πρέπει όμως να ληφθεί υπόψη η αποτελεσματική δράση του όζοντος και η απουσία παραπροϊόντων απολύμανσης. Το πιο σημαντικό όμως μειονέκτημα της οζόνωσης είναι η έλλειψη υπολειμματικής δόσης απολυμαντικού για προστασία του νερού κατά την αποθήκευση και τη μεταφορά του από το διυλιστήριο στον καταναλωτή.

2.2.5. Καθίζηση

Η καθίζηση είναι μια φυσική διεργασία διαχωρισμού των αιωρούμενων σωματιδίων, το ειδικό βάρος των οποίων είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του νερού. Αποτελεί το πρώτο στάδιο στην απομάκρυνση των αιωρουμένων σωματιδίων από το νερό και ακολουθεί η διήθηση όπου επιτυγχάνεται η πλήρης απομάκρυνσή τους. Για σωματίδια με μέσο μέγεθος μεγαλύτερο από 100 μm και συγκέντρωση μεγαλύτερη από 50 mg/L, η καθίζηση είναι η κατ' εξοχήν εφαρμοζόμενη μέθοδος διαχωρισμού. Επιτυγχάνεται μέσω της βαρύτητας και εφαρμόζεται για την απομάκρυνση των στερεών, των μικροοργανισμών, των αργίλων, των χουμικών οξέων κ.ά.

2.2.6. Κροκίδωση - Συσσωμάτωση - Καθίζηση

Η κροκίδωση (coagulation) και η συσσωμάτωση (flocculation) είναι διεργασίες κατά τις οποίες τα κολλοειδή και αδρομερή αιωρούμενα σωματίδια του νερού

προετοιμάζονται με κατάλληλα αντιδραστήρια για την αποσταθεροποίηση, τη συνένωση (συσσωμάτωση) και την απομάκρυνσή τους π.χ. με καθίζηση. Τα κύρια στάδια της διεργασίας είναι τα εξής: (i) Η προσθήκη χημικών μέσων (κροκιδωτικών). (ii) Η συνένωση των κολλοειδών σωματιδίων που προσεγγίζουν το ένα το άλλο με αποτέλεσμα τη δημιουργία ορατών συσσωματωμάτων. Ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται συσσωμάτωση ή θρόμβωση (flocculation). (iii) Η απομάκρυνση των σχηματισμένων μεγάλων συσσωματωμάτων με καθίζηση (sedimentation) ή διήθηση.

Τα συνήθη κροκιδωτικά (coagulants) υλικά είναι το θεικό αργίλιο ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) και τα άλατα του σιδήρου (τριχλωριούχος σίδηρος $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και θεικός σίδηρος $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Χρησιμοποιείται ακόμα η υδράσβεστος ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) και διάφοροι πολυηλεκτρολύτες ως βοηθητικά συσσωμάτωσης.

Η κροκίδωση/συσσωμάτωση είναι φυσικοχημική και ηλεκτροχημική διεργασία και στοχεύει στην απομάκρυνση των αιωρούμενων και κολλοειδών στερεών του νερού, ώστε αυτά στη συνέχεια να καθιζάνουν στο πυθμένα της δεξαμενής και να απομακρυνθούν από το νερό με τη μορφή ιλύος. Όταν το θεικό αργίλιο (γνωστό ως alum) προστεθεί στο νερό προκύπτουν ιόντα αργιλίου (Al^{3+}) τα οποία εξουδετερώνουν τα αρνητικά φορτία των κολλοειδών διευκολύνοντας έτσι τη συσσωμάτωσή τους σχηματίζοντας χαλαρές μάζες αδιάλυτων υδροξειδίων του αργιλίου ($\text{Al}(\text{OH})_3$), οι οποίες εμπλέκουν και συμπαρασύρουν στην καθίζησή τους στο πυθμένα της δεξαμενής, τα αιωρούμενα και κολλοειδή στερεά. Οι πολυηλεκτρολύτες που προστίθενται καθώς και τα ιόντα του αργιλίου (Al^{3+}) εξουδετερώνουν την αλκαλικότητα (τα όξινα ανθρακικά ιόντα, HCO_3^-), καθιστώντας απαραίτητη τη ρύθμιση του pH του νερού, συνήθως με προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ή ανθρακικού ασβεστίου (Na_2CO_3) πριν τη διεργασία της κροκίδωσης.

2.2.7. Χημική κατακρήμνιση / Ιζηματοποίηση

Η χημική κατακρήμνιση/ιζηματοποίηση (precipitation) είναι ταυτόχρονα φυσική και χημική διεργασία που εφαρμόζεται στην επεξεργασία του νερού. Πρόκειται για διεργασία αδιαλυτοποίησης ορισμένων ανεπιθύμητων συστατικών του νερού με σχηματισμό αδιάλυτων ενώσεων, λόγω αλλαγής της διαλυτότητάς τους. Επιτυγχάνεται συνήθως με μεταβολή του pH (αύξηση ή μείωση) και αλλαγή του αριθμού οξείδωσης των στοιχείων που μετατρέπονται σε ίζημα. Με τη μέθοδο αυτή διαχωρίζονται ουσίες όπως για παράδειγμα οι ενώσεις διαφόρων μεταλλικών ιόντων (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} κ.λ.π.).

2.2.8. Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα

Προσρόφηση είναι το φαινόμενο μεταφοράς μάζας από την υγρή ή αέρια φάση στην επιφάνεια ενός στερεού. Πρόκειται για διεργασία συσσώρευσης των συστατικών τα οποία βρίσκονται σε ένα διάλυμα πάνω σε μια κατάλληλη επιφάνεια. Η προσρόφηση των συστατικών στο προσροφητικό μέσο πραγματοποιείται δια μέσου των ηλεκτροστατικών δυνάμεων που έλκουν το προσροφούμενο συστατικό από το διάλυμα στη στερεά επιφάνεια του προσροφητικού. Οι δυνάμεις ή ο μηχανισμός με τον οποίο το προσροφούμενο συστατικό έλκεται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, μπορεί να είναι φυσικές ή χημικές χωρίς σαφή προσδιορισμό μεταξύ των φυσικών και χημικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων που αναπτύσσονται.

Τα κυριότερα προσροφητικά μέσα είναι ο ενεργός άνθρακας, τα συνθετικά πολυμερή και κάποια προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο. Όλα αυτά εφαρμόζονται για την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων και ιχνοστοιχείων. Ο κονιορτοποιημένος ενεργός άνθρακας έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε ταμιευτήρες

νερού και σε δεξαμενές καθίζησης, όπου ενεργεί τόσο σαν προσροφητικό μέσο των στοιχείων που προκαλούν οσμή και γεύση όσο και σαν εμπόδιο στην είσοδο του ηλιακού φωτός και συνεπώς στην ανάπτυξη μικροοργανισμών.

Ενεργός άνθρακας παράγεται από ποικίλες οργανικές πρώτες ύλες (ύλες με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα), όπως ξύλο, ασφαλτούχα πετρώματα, λιγνίτη, τύρφη, κοκοφοίνικα κ.ά. Η πρώτη ύλη απανθρακώνεται απουσία αέρα στους 650 °C περίπου ή οξειδώνεται με κατάλληλους ατμούς και αέρια, όπως ο υδρατμός και το διοξείδιο του άνθρακα, στους 850 °C περίπου. Με τη θερμική επεξεργασία ο άνθρακας αποκτά πόρους με πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια (800-1200 m²/g). Στην επιφάνεια αυτή μπορεί να γίνει προσρόφηση των διαλυμένων οργανικών ουσιών οι οποίες υπάρχουν στο νερό.

2.3. Εφαρμογές

1. Διάλυμα το οποίο περιέχει 0,134 g ιωδίου σε 100 ml ύδατος ανακινείται με 10 mL CCl₄. 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.

α) Το υδατικό διάλυμα περιέχει 0,040 g ιωδίου σε 100 ml ύδατος.

Στο διάλυμα του CCl₄ θα υπάρχουν 0,134-0,040=0,094 g ιωδίου.

Επομένως

$$K_D = \frac{C_{CCl_4}}{C_{H_2O}} = \frac{\frac{0.094}{10}}{\frac{0.04}{100}} = \frac{0.0094}{0.0004} = 23.5$$

β) Ισχύει

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

όπου $w_n = 0,0066 \cdot 10^{-3} \text{g}$, $w_0 = 0,134 \text{g}$, $V_0 = 100 \text{ml}$ και $V_S = 50 \text{ml}$

$$\text{επομένως } \frac{0,066 \cdot 10^{-3}}{0,134} = \left(\frac{100}{23,5 \cdot 50 + 100} \right)^n \Rightarrow 4,925 \cdot 10^{-5} = 0,0784^n \Rightarrow$$

$$\log(4,925 \cdot 10^{-5}) = n \log(0,0784) \Rightarrow n \cong 4$$

γ) Θα εκχυλιστούν $0,134 \cdot 0,999 = 0,133866 \text{g}$

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

Για μία εκχύλιση θα ισχύει:

$$\frac{w_n}{w_0} = \frac{V_0}{K_D \cdot V_S + V_0} \Rightarrow \frac{1,34 \cdot 10^{-4}}{1,34 \cdot 10^{-1}} = \frac{100}{23,5 \cdot V_S + 100} \Rightarrow 0,0235V_S + 0,1 = 100 \Rightarrow V_S = 4251,06 \text{ml ή } 4,25 \text{L}$$

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;

1^η περίπτωση: Εκχύλιση 1 φορά

Θα ισχύει:

$$\frac{w_1}{w_0} = \frac{V_0}{K_D \cdot V_S + V_0} = \frac{100}{4,7 \cdot 120 + 100} \Rightarrow \frac{w_1}{w_0} = 0,15$$

Εφόσον η τελική μάζα που παραμένει είναι το 15% της αρχικής, εκχυλίστηκε το 85% της αρχικής.

2^η περίπτωση: Εκχύλιση 4 φορές

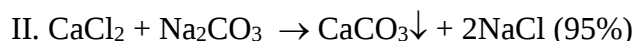
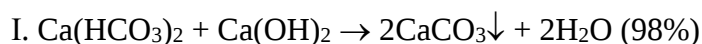
Θα ισχύει:

$$\frac{w_4}{w_0} = \left(\frac{V_0}{K_D \cdot V_S + V_0} \right)^4 = \left(\frac{100}{4,7 \cdot 30 + 100} \right)^4 \Rightarrow \frac{w_4}{w_0} = 0,0296 \Rightarrow w_4 \cong 0,03w_0$$

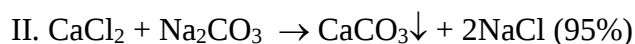
Εφόσον η τελική μάζα που παραμένει είναι το 3% της αρχικής, εκχυλίστηκε το 97% της αρχικής.

3. Για την αποσκλήρυνση του νερού μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύο μέθοδοι: με ασβέστη και σόδα (μέθοδος Α) ή με καυστικό νάτριο και σόδα (μέθοδος Β). 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 ασβετιτικά άλατα. Επίσης, να υπολογίσετε τη μέγιστη τιμή αγοράς NaOH ώστε οι δύο μέθοδοι να έχουν το ίδιο κόστος. Δίνονται: (α) Mr: $Ca(HCO_3)_2$: 162, $CaCl_2$: 111, $CaCO_3$: 100, $Ca(OH)_2$: 74, Na_2CO_3 : 106, NaOH: 40. (β) Τιμές αγοράς πρώτων υλών: $Ca(OH)_2$: 89 €/tn, Na_2CO_3 : 210 €/tn, NaOH: 300 €/tn. (γ) Κόστος διάθεσης ιλύος: 120 €/tn.

Α. Μέθοδος με ασβέστη και σόδα



Β. Μέθοδος με καυστικό νάτριο και σόδα



Έστω 1 m^3 εισερχόμενου όγκου νερού

- Ανθρακικά 42% m/v, επομένως

Στα 100ml θα υπάρχουν 42g

Στα 1000ml=1L θα υπάρχουν 420g =0,42kg

Στα 1000L=1 m^3 θα υπάρχουν 420kg

και $\frac{420}{162} = 2,59Kmol$

- Χλωρικά 15% m/v, επομένως

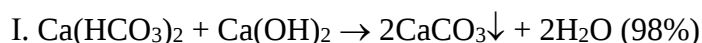
Στα 100ml θα υπάρχουν 15g

Στα 1000ml=1L θα υπάρχουν 150g =0,15kg

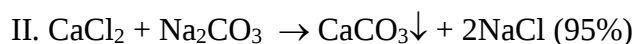
Στα 1000L=1 m^3 θα υπάρχουν 150kg

και $\frac{150}{111} = 1,35Kmol$

Μέθοδος Α



2,59 2,59 0,98·2·2,59



1,35 1,35 0,95·1,35 0,95·2·1,35

,

Επομένως απαιτούνται:

$$\text{Ca(OH)}_2 : 2,59 \text{Kmol} \cdot 74 = 191,66 \text{ kg} \quad \text{και}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 : 1,35 \text{Kmol} \cdot 106 = 143,1 \text{ kg}$$

Παράγονται:

$$\text{CaCO}_3 : (0,98 \cdot 2 \cdot 2,59 + 0,95 \cdot 1,35) \text{Kmol} \cdot 100 = 635,89 \text{ kg}$$

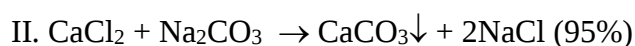
Για το κόστος θα ισχύει: Κόστος = Αγορά α' ύλης + Διάθεση ιλύος

$$\begin{aligned} \text{Κόστος} &= 89 \text{€/tn} \cdot 1 \text{tn} / 1000 \text{kg} \cdot 191,66 \text{kg} + 210 \text{€/tn} \cdot 1 \text{tn} / 1000 \text{kg} \cdot 143,1 \text{kg} + \\ &120 \text{€/tn} \cdot 1 \text{tn} / 1000 \text{kg} \cdot 635,89 \text{kg} = 17,06 + 30,05 + 76,32 = 123,43 \text{€/m}^3 \text{ νερού} \end{aligned}$$

Μέθοδος Β



$$2,59 \qquad 2 \cdot 2,59 \quad 0,92 \cdot 2,59 \quad 0,92 \cdot 2,59$$



$$1,35 \quad 1,35 \qquad 0,95 \cdot 1,35 \quad 0,95 \cdot 2 \cdot 1,35$$

Επομένως απαιτούνται:

$$\text{NaOH} : 2 \cdot 2,59 \text{Kmol} \cdot 40 = 207,2 \text{ kg} \quad \text{και}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 : 1,35 \text{Kmol} \cdot 106 = 143,1 \text{ kg}$$

Παράγονται:

$$\text{CaCO}_3 : (0,92 \cdot 2,59 + 0,95 \cdot 1,35) \text{Kmol} \cdot 100 = 366,3 \text{ kg}$$

Για το κόστος θα ισχύει: Κόστος = Αγορά α' ύλης + Διάθεση ιλύος

$$\begin{aligned} \text{Κόστος} &= 300 \text{€/tn} \cdot 1 \text{tn} / 1000 \text{kg} \cdot 207,2 \text{kg} + 210 \text{€/tn} \cdot 1 \text{tn} / 1000 \text{kg} \cdot 143,1 \text{kg} + \\ &120 \text{€/tn} \cdot 1 \text{tn} / 1000 \text{kg} \cdot 366,3 \text{kg} = 62,16 + 30,05 + 43,92 = 136,07 \text{€/m}^3 \text{ νερού} \end{aligned}$$

Επομένως επιλέγεται η Μέθοδος Α

Για να έχουν οι δύο μέθοδοι το ίδιο κόστος θα πρέπει

$$\text{Κόστος}_B = 123,43 \text{€/m}^3 \text{ νερού} \Rightarrow \text{Αγορά α' ύλης} + \text{Διάθεση ιλύος} = 123,43 \Rightarrow$$

$$K_{\text{NaOH}} + K_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + K_{\text{CaCO}_3} = 123,43 \Rightarrow$$

$$m_{\text{NaOH}} \cdot \text{τιμή}_{\text{NaOH}} / \text{tn} + K_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + K_{\text{CaCO}_3} = 123,43$$

Έστω α€/tn NaOH

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΙ ΚΛΑΔΟΙ

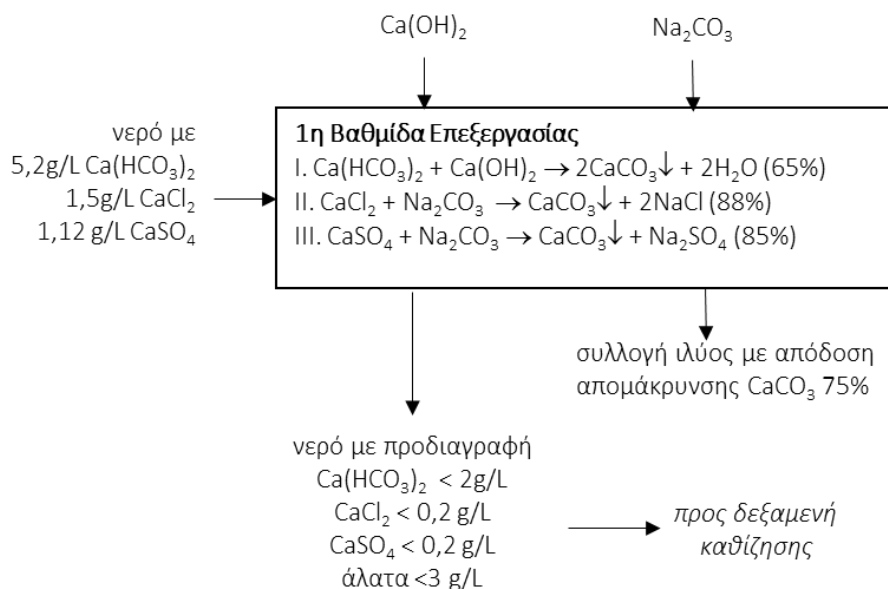
Θα είναι:

$$\alpha \text{ €/tn} \cdot 1 \text{ tn} / 1000 \text{ kg} \cdot 207,2 \text{ kg} + 30,05 + 43,92 = 123,43 \Rightarrow$$

$$0,207\alpha + 30,05 + 43,92 = 123,43 \Rightarrow$$

$$0,207\alpha = 49,46 \Rightarrow \alpha = 238,9 \text{ €/tn}$$

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.



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 $\text{Ca(HCO}_3)_2 < 2\text{g/L}$, $\text{CaCl}_2 < 0,2\text{g/L}$, $\text{CaSO}_4 < 0,2\text{g/L}$ 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.

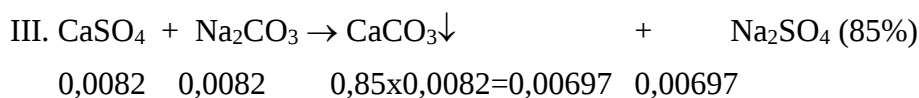
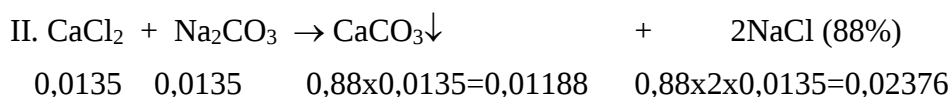
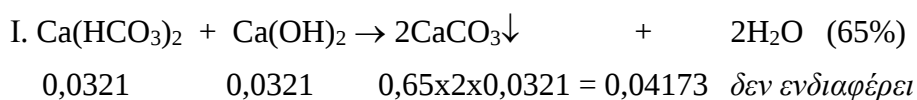
Δίνονται: Mr: $\text{Ca(HCO}_3)_2$: 162, Ca(OH)_2 : 74, CaCO_3 : 100, H_2O : 18, CaCl_2 : 111, Na_2CO_3 : 106, NaCl : 58,5, CaSO_4 : 136, Na_2SO_4 : 142.

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.

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



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

Έξοδος: 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 (CaCO_3+ $\text{NaCl}+$ Na_2SO_4)	$(*25\% \times 6,058) + 1,39 + 0,99 = 4,197$	3,8945	Δεν ικανοποιείται (>3 g/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.

3. Εξαγωγική Μεταλλουργία

Η Εξαγωγική Μεταλλουργία είναι ο τομέας της επιστήμης και της τεχνολογίας που έχει σκοπό την παραγωγή μετάλλων ή ενδιάμεσων προϊόντων από τις κατάλληλες μεταλλουργικές πρώτες ύλες. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μελέτη των απαραίτητων φυσικών και χημικών μοναδιαίων διεργασιών και των συνδυασμών τους, η οποία καταλήγει στο βέλτιστο σχεδιασμό της κατεργασίας ως προς τις οικονομικές και περιβαλλοντικές παραμέτρους. Τα μεταλλουργικά προϊόντα διακρίνονται σε:

- Συμπυκνώματα: Προϊόντα που προέρχονται από την επεξεργασία μεταλλευμάτων και περιέχουν το χρήσιμο συστατικό σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα από αυτό του μεταλλεύματος πχ μικτά θειούχα
- Ενδιάμεσα προϊόντα: Προϊόντα που προκύπτουν από την υδροχημική ή πυροχημική κατεργασία μεταλλευμάτων ή συμπυκνώματος πχ αλουμίνα
- Μέταλλα: Προϊόντα που αποτελούνται εξ ολοκλήρου ή σχεδόν εξ ολοκλήρου από μεταλλικά στοιχεία
- Κράματα: Στερεά διαλύματα μεταλλικών στοιχείων



Ορυχεία χρυσού στην Κασσάνδρα Χαλκιδικής

Εργοστάσιο μεταλλουργίας σιδήρου ΣΟΒΕΛ στο Βόλο



Σχήμα 3-1. Εξορυκτικές δραστηριότητες στον Ελληνικό χώρο.

Η πρώτη ύλη στη βιομηχανία είναι το μέταλλευμα, δηλ., υλικό του στερεού φλοιού της γης το οποίο περιέχει το μέταλλο σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα από εκείνη με την οποία το μέταλλο απαντάται στο περιβάλλον. Για παράδειγμα, η περιεκτικότητα του οξειδίου του αλουμινίου στο στερεό φλοιό της γης είναι 8% ενώ στο βωξίτη είναι 55%. Ως πρώτες ύλες στη βιομηχανία μπορούν να χρησιμοποιηθούν και τα παλαιά μέταλλα, τα κατάλοιπα ή τα απορρίμματα των μεταλλουργικών διεργασιών. Τα μέταλλα, πλην ορισμένων εξαιρέσεων, δεν βρίσκονται μέσα στα ορυκτά σε μεταλλική μορφή, αλλά ως χημικές ενώσεις, π.χ., οξείδια, σουλφίδια, κλπ., οι οποίες ανάλογα με το σύστημα που κρυσταλλώνονται δημιουργούν τα αντίστοιχα ορυκτά. Ενώσεις της

ίδιας χημικής σύστασης μπορεί να κρυσταλλώνονται σε διαφορετικά ορυκτά τα οποία έχουν τελείως διαφορετική συμπεριφορά.

Οι μεταλλουργικές κατεργασίες διακρίνονται σε:

- **Πυρομεταλλουργικές κατεργασίες:** Η κατεργασία της πρώτης ύλης γίνεται σε ψηλές θερμοκρασίες, συνήθως σε ατμοσφαιρική πίεση και οι φάσεις που εμφανίζονται είναι στερεές, αέριες ή τήγματα. Παραδείγματα πυρομεταλλουργικών διεργασιών αποτελούν η ξήρανση, η πύρωση, η φρύξη, η τήξη, η απόσταξη, και η ηλεκτρόλυση τήγματος. Παραδείγματα μετάλλων που παράγονται πυρομεταλλουργικά: Σίδηρος, χαλκός, νικέλιο, μόλυβδος, ψευδάργυρος, κ.α.
- **Υδρομεταλλουργικές κατεργασίες:** Η κατεργασία της πρώτης ύλης γίνεται σε υδατική φάση, σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε ατμοσφαιρική πίεση ή σε υψηλή πίεση (αυτόκλειστα) και οι φάσεις που εμφανίζονται είναι, υγρές, στερεές και αέριες. Παραδείγματα υδρομεταλλουργικών διεργασιών αποτελούν η εκχύλιση, διαχωρισμός υγρής – στερεής φάσης, η καταβύθιση και η κρυστάλλωση, η κατεργασία με οργανικό διαλύτη και η ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος. Παραδείγματα μετάλλων που παράγονται υδρομεταλλουργικά: αλουμίνιο, μαγνήσιο, χαλκός, νικέλιο, κ.α.

3.1. Καθαρότητα/περιεκτικότητα α' ύλης και προσμίξεις

Τα μεταλλεύματα, εκ της φύσεώς τους, περιέχουν αρκετές ουσίες σε διάφορους σχηματισμούς και περιεκτικότητες. Εάν το μεγαλύτερο κ.β. ποσοστό του ορυκτού είναι μία ουσία με βιομηχανική χρήση (α' ύλη) τότε σημαντική παράμετρο αποτελεί η περιεκτικότητα της στο ορυκτό καθώς και το κ.β. ποσοστό των άλλων ουσιών, οι οποίες παρ'ότι δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες, αποτελούν αναπόσπαστο τμήμα του υλικού που η μονάδα θα χρησιμοποιήσει στην παραγωγή της. Για παράδειγμα, ο νικελιούχος λειμωνίτης (Σχ. 2-3) είναι ένα νικελιούχο σιδηρομετάλλευμα, το οποίο περιέχει νικέλιο, σε κ.β., ποσοστό 0,8-1,5%, ενώ το 45-50% κ.β. του ορυκτού αποτελείται από σίδηρο. Αποτελεί πρώτη ύλη στην παραγωγή σιδηρονικελίου, δηλ., το μέταλλευμα συνεισφέρει δύο πρώτες ύλες, με περιεκτικότητες 0,8-1,5% κ.β. σε νικέλιο και 45-50% κ.β. σε σίδηρο. Κάθε τόνος μεταλλεύματος που εισέρχεται στον χώρο παραγωγής περιέχει 8-15 kg νικελίου και 450-500 kg σιδήρου, τα οποία έχουν κεντρικό ρόλο στην παραγωγική διαδικασία με τελικό προϊόν σιδηρονικέλιο συγκεκριμένης σύστασης σε νικέλιο και σίδηρο.

Αθροίζοντας, όμως, τα άνω ποσοστά σε πρώτες ύλες, προκύπτει ότι το μέταλλευμα περιέχει σε ποσοστό 48,5% και άλλες ουσίες που δεν έχουν ρόλο στην παραγωγή σιδηρονικελίου (άνθρακα, άργιλοι, πυριτικά, κλπ.). Αυτά αποτελούν τις *προσμίξεις* της α' ύλης, τις οποίες, εάν δεν προηγηθεί στάδιο καθαρισμού του μεταλλεύματος πριν την εισαγωγή του στην κύρια βιομηχανική διεργασία, ακολουθούν την α' ύλη και συλλέγονται μαζί με τα ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα. Εάν δεν παρουσιάζουν δραστηριότητα με ενώσεις που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή, τότε ονομάζονται *αδρανή*. Συνήθως, τα αδρανή συλλέγονται στο τέλος της διαδικασίας παραγωγής ως σκωρίες, οπότε και δεν επιβάλλεται ο καθαρισμός της α' ύλης. Σε άλλες περιπτώσεις, όμως, η α' ύλη παραλαμβάνεται είτε σε υψηλό βαθμό καθαρότητας, είτε οι προσμίξεις απομακρύνονται ενδο-εργοστασιακά. Συνήθως, α' ύλες υψηλής καθαρότητας και περιεκτικότητας σε α' ύλες έχουν και υψηλότερες τιμές αγοράς, καθώς συμπεριλαμβάνεται το κόστος καθαρισμού.



Σχήμα 3-2. Νικελιούχος λειμωνίτης από τα ορυχεία της ΛΑΡΚΟ στην Εύβοια. Εξορύσσεται επιφάνεια με τη μέθοδο ανοικτού φρέατος, ενώ μόνο το 2% εξορύσσεται υπόγεια. Το έντονο σκούρο χρώμα οφείλεται στον περιεχόμενο σίδηρο.

Ιδιαίτερα στις περιπτώσεις όπου η α΄ ύλη λαμβάνει μέρος σε χημικούς μετασχηματισμούς, αλλά και κατά τη μεταφορά μάζας στις φυσικές διεργασίες, η ποσότητα του τελικού προϊόντος εξαρτάται από τη μάζα της α΄ ύλης. Για αυτό, κάθε α΄ ύλη που εισέρχεται σε βιομηχανική μονάδα, συνοδεύεται από πιστοποιητικό σύστασης και ελέγχεται ενδο-εργοστασιακά.

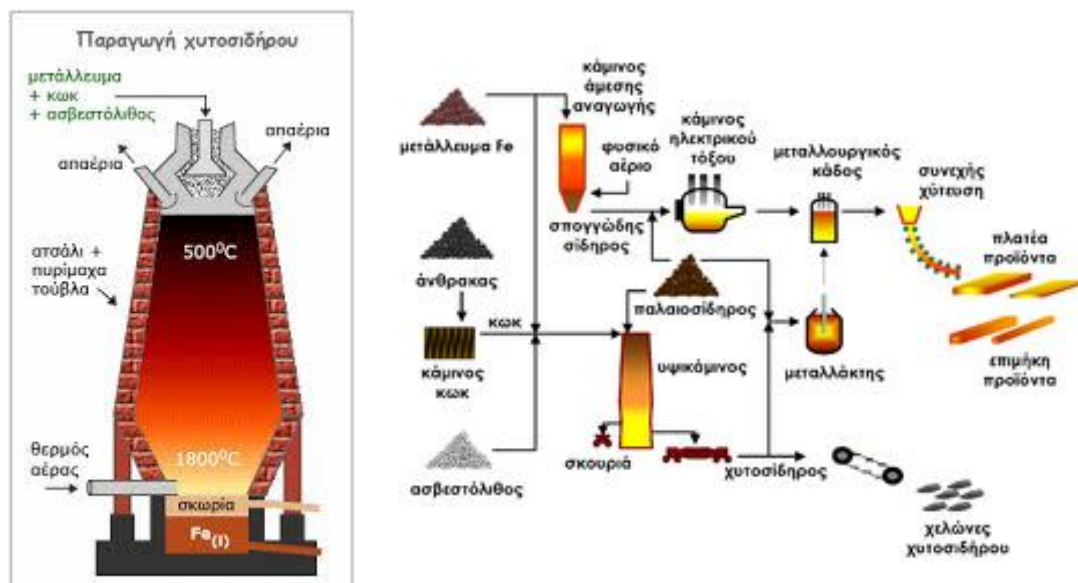
Παράδειγμα 1. Κατά την παραγωγή γύψου από ανθρακικό ασβέστιο, χρησιμοποιήθηκε α΄ ύλη καθαρότητας 35%. Να υπολογίσετε (α) την ποσότητα του παραγόμενου προϊόντος ανά tn α΄ ύλης, καθώς και (β) την ποσότητα της απαιτούμενης α΄ ύλης ανά tn προϊόντος. Δίνονται: Η χημική αντίδραση μετατροπής: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (100%). Τα Mr: CaCO_3 : 100, H_2SO_4 : 98, CaSO_4 : 136.

Λύση: (α) Κάθε tn εισερχόμενης α΄ ύλης περιέχει 0,35 tn CaCO_3 , συμμετέχοντας με $0,35/100 = 0,0035$ Mmoles στη χημική αντίδραση και παράγοντας 0,0035 Mmoles γύψου ή $0,0035 \times 136 = 0,476$ tn τελικού προϊόντος. Συνεπώς, παράγονται 0,476 tn CaSO_4 / tn α΄ ύλης.

(β) Ένας (1) tn τελικού προϊόντος αντιστοιχεί με $1/136 = 0,00735$ Mmoles, τα οποία απαιτούν ισομοριακή ποσότητα CaCO_3 ή $0,00735 \times 100 = 0,735$ tn CaCO_3 . Αυτή, όμως, η ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου εμπεριέχεται στην οποία ύλη μαζί με άλλες ουσίες που δεν συμμετέχουν στην αντίδραση. Αποτελεί, δηλ., το 35% της εισερχόμενης α΄ ύλης. Συνεπώς απαιτούνται $0,735/0,35 = 2,1$ tn α΄ ύλης / tn CaSO_4 .

3.2. Παραγωγή χυτοσιδήρου

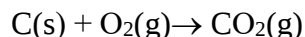
Ο χυτοσίδηρος παράγεται κυρίως από τον αιματίτη σε ειδικές καμίνους που ονομάζονται υψικάμινοι (Σχ. 3-3). Οι πρώτες υψικάμινοι θεωρείται ότι εμφανίστηκαν περί το 1350 μ.Χ στη Γερμανία και αργότερα στην Αγγλία γύρω στο 1500 μ.Χ.. Αρχικά ως αναγωγικό χρησιμοποιήθηκε ο ξυλάνθρακας, που στις αρχές του 18^{ου} αι., αντικαταστάθηκε με το μεταλλουργικό κωκ. Η υψικάμινος είναι μία κυλινδρική κατακόρυφη κάμινος ύψους 20-30 m με διάμετρο 6 m, που αποτελείται από ένα χαλύβδινο μανδύα επενδυμένο εσωτερικά με πυρίμαχους πλίνθους.



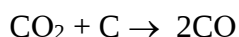
Σχήμα 3-3. (δεξιά) Διάγραμμα ροής παραγωγής χυτοσιδήρου. (αριστερά) Απεικόνιση των αντιδράσεων στην υψικάμινου.

Η υψικάμινος τροφοδοτείται από την κορυφή με σιδηρούχο μετάλλευμα, κωκ και ασβεστόλιθο, CaCO_3 , (συλλίπασμα), ενώ από ανοίγματα που υπάρχουν κυκλικά στη βάση της διοχετεύεται ξηρός αέρας θερμοκρασίας $600\text{--}800^\circ\text{C}$.

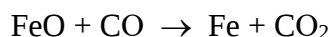
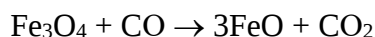
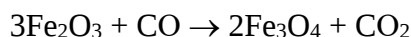
Αρχικά, το οξυγόνο του αέρα, που εισάγεται από τη βάση, οξειδώνει μέρος του κωκ προς διοξείδιο του άνθρακα με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας:



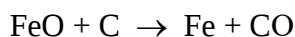
Με τη θερμότητα που εκλύεται, η θερμοκρασία αυξάνεται σε τέτοιο βαθμό, ώστε να πραγματοποιηθούν οι σχετικές αντιδράσεις και να διατηρηθούν τα προϊόντα σε κατάσταση τήξης. Το θερμό διοξείδιο του άνθρακα, που παράγεται, καθώς ανέρχεται μέσα στην υψικάμινου, ανάγεται από το κωκ προς μονοξείδιο του άνθρακα:



Το μονοξείδιο του άνθρακα, καθώς ανέρχεται στις υψηλότερες ζώνες της υψικαμίνου, ανάγει το μετάλλευμα προς σπογγώδη μεταλλικό σίδηρο μέσω μιας σειράς ενδιάμεσων αντιδράσεων:

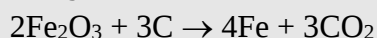


Μικρές ποσότητες οξειδίου του σιδήρου (II), που διαφεύγουν την αναγωγή, ανάγονται τελικά στη μεσαία και στη κάτω ζώνη της υψικαμίνου από τον ίδιο τον άνθρακα:

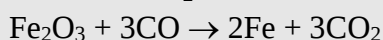
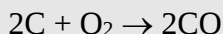


Το CO_2 , που σχηματίζεται κατά τις παραπάνω αντιδράσεις, ανάγεται και πάλι από το κωκ προς CO , το οποίο συμμετέχει στον κύκλο των αντιδράσεων, ενώ ο σπογγώδης μεταλλικός Fe τήκεται στα κατώτερα τμήματα της υψικαμίνου και ρέει προς τη βάση της από όπου και εξάγεται.

Παράδειγμα 2. Διατίθεται σιδηρομετάλλευμα 1000 tn με περιεκτικότητα 87% κ.β. σε αιματίτη (Fe_2O_3). Επίσης, διατίθεται απόθεμα 1000 tn μεταλλουργικού κωκ με περιεκτικότητα 90% κ.β. σε άνθρακα. Κατά τη διαδικασία παραγωγής χυτοσιδήρου στην υψικάμινο, η μισή ποσότητα άνθρακα, από αυτή που καταναλώνεται, διατίθεται για την άμεση αναγωγή του Fe_2O_3 :



ενώ η άλλη μισή διατίθεται για την έμμεση αναγωγή του αιματίτη με σύγχρονη έκλυση θερμότητας:



Να προσδιορίσετε τη μέγιστη ποσότητα χυτοσιδήρου (σε tn) περιεκτικότητας 4,6% κ.β. σε C που είναι δυνατόν να παραχθεί (α) άμεσα και (β) έμμεσα, από τις παραπάνω ποσότητες πρώτων υλών. Α.Β.: Fe=56, O=16, C=12

Λύση: Έστω α Mmoles του αιματίτη ανάγονται άμεσα και β Mmoles ανάγονται έμμεσα. Βάσει της στοιχειομετρίας των αντιδράσεων (i) για την άμεση αναγωγή απαιτούνται $3/2\alpha$ Mmoles κωκ και παράγονται 2α Mmoles σιδήρου. (ii) για την έμμεση αναγωγή απαιτούνται 3β Mmoles CO και συνεπώς 3β Mmoles κωκ, ενώ παράγονται 2β Mmoles σιδήρου. Αφού οι ποσότητες κωκ μοιράστηκαν εξίσου, $3/2\alpha = 2\beta$ (1).

Το μετάλλευμα περιέχει 87% αιματίτη (Mr: 160), συνεπώς εισέρχονται στη διαδικασία 870 tn α' ύλης ή $870/160 = 5,4375$ Mmoles. Συνεπώς, $\alpha + \beta = 5,4375$ (2). Από τις σχέσεις (1) και (2) προκύπτει ότι $\alpha = 3,625$ Mmoles και $\beta = 1,8125$ Mmoles. (α) άμεσα παράγονται $2 \times 3,625 = 7,25$ Mmoles σιδήρου ή 406 tn και (β) έμμεσα παράγονται $2 \times 1,8125 = 3,625$ Mmoles ή 203 tn.

Το τελικό προϊόν περιέχει 4,6% κ.β. C, δηλ., η περιεκτικότητα του σε σίδηρο είναι 95,4%. Οπότε, οι ποσότητες που υπολογίστηκαν παραπάνω αφορούν σε αυτό το ποσοστό. Το τελικό προϊόν που λαμβάνεται είναι: άμεσα $406/0,954 = 425,57$ tn και (β) έμμεσα $203/0,954 = 212,79$ tn.

Οι γαιώδεις προσμίξεις του μεταλλεύματος, διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και πυριτικά άλατα, αντιδρούν με τον ασβεστόλιθο και σχηματίζουν εύτηκτα πυριτικά άλατα του ασβεστίου, τα οποία επιπλέουν στο τήγμα του μετάλλου και απομακρύνονται ως σκωρία.

Ο αργός χυτοσίδηρος τήκεται μεταξύ 1100 και 1300 °C και αποτελείται κατά 90% από σίδηρο, 3 ως 5% από άνθρακα, ενώ περιέχει και προσμίξεις μαγγανίου, πυριτίου, φωσφόρου και θείου, που τον κάνουν σκληρό, εύθραυστο και μη σφυρηλατήσιμο. Χρησιμοποιείται για την κατασκευή χυτών αντικειμένων, τα οποία δεν πρόκειται να υποβληθούν σε μεγάλες μηχανικές καταπονήσεις (π.χ. βάσεις μηχανών, σωληνώσεις, θερμάστρες, κ.λ.π.). Κυρίως, όμως, αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή σφυρήλατου σιδήρου και χάλυβα.

3.3. Σφυρήλατος σίδηρος και χάλυβας

Οι διεργασίες παραγωγής του σφυρήλατου σιδήρου (μέθοδος pudding) και του χάλυβα με διάφορες μεθόδους (μέθοδοι Siemens-Martin, Bessemer και ηλεκτρικής καμίνου) αποσκοπούν στην απομάκρυνση μέρους του άνθρακα και των άλλων προσμίξεων από το χυτοσίδηρο.

Ο σφυρήλατος σίδηρος είναι σχετικά καθαρός σίδηρος. Περιέχει 0,12 - 0,25% άνθρακα και λιγότερο από 0,5% συνολικά από τις υπόλοιπες προσμίξεις. Τήκεται στους 1500 °C, αλλά είναι σχετικά μαλακός και μπορεί να υποβληθεί σε μηχανική κατεργασία. Έτσι, βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή αλυσίδων, συρμάτων, κ.λ.π.

Ο όρος χάλυβας στην ουσία προσδιορίζει μία κατηγορία υλικών, που είναι όλα κράματα του σιδήρου με άνθρακα. Γενικά, οι χάλυβες διακρίνονται σε μαλακούς (<0,25%), μέσης (0,25 - 0,45%) και υψηλής περιεκτικότητας (0,45 - 1,5%) σε άνθρακα. Το ποσοστό του άνθρακα, καθώς και η θερμική επεξεργασία που έχει υποστεί προσδιορίζουν τις ιδιότητες και επομένως τις δυνατότητες χρήσεις ενός τύπου χάλυβα. Σε ορισμένες περιπτώσεις μάλιστα, προστίθενται και άλλα μέταλλα, κυρίως νικέλιο, χρώμιο και μολυβδαίνιο, με αποτέλεσμα να υπάρχει μία μεγάλη γκάμα κραμάτων χάλυβα με διαφορετικές ιδιότητες και ποικίλες χρήσεις.

3.4. Κατεργασία και Επικάλυψη μετάλλων

Σύμφωνα με την Εθνική Στατιστική Υπηρεσία της Ελλάδος, ο κλάδος κατεργασίας και επικάλυψης μετάλλων χαρακτηρίζεται από τον κωδικό 285.1 (κατά ΣΤΑΚΟΔ -03) και περιλαμβάνει:

- Επιμετάλλωση, ανοδίωση κλπ. μετάλλων,
- Θερμική κατεργασία μετάλλων,
- Αφαίρεση γρεζιών, αμμοβολή, λείανση με περιστροφή και καθαρισμό μετάλλων,
- Χρωματισμό και χάραξη μετάλλων,
- Μη μεταλλική επικάλυψη μετάλλων, όπως: πλαστικοποίηση, ενυάλωση, βερνίκωμα κλπ.
- Σκλήρυνση και στίλβωση μετάλλων.

Η επικάλυψη αποτελεί μία από τις βασικότερες παραγωγικές διαδικασίες στο στάδιο της τελικής επεξεργασίας (φινιρίσμα) των μεταλλικών επιφανειών με πολλές εφαρμογές σε κλάδους όπως είναι οι βιομηχανίες αυτοκινήτων, ηλεκτρονικών, κοσμημάτων, μηχανολογικού εξοπλισμού, τηλεπικοινωνιών και αεροναυπηγικής.

Η επικάλυψη τροποποιεί γενικά την επιφάνεια των μεταλλικών προϊόντων και αποσκοπεί στην ενίσχυση της αντίστασης στη διάβρωση, αντοχής στη φθορά, ηλεκτρικής αγωγιμότητας ή ηλεκτρικής αντίστασης, φωτεινότητας και λάμψης, συγκολλητικότητας, αντοχής σε χημική προσβολή και της σκληρότητας.

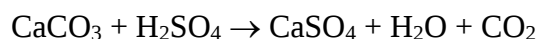
Κατά την επικάλυψη χρησιμοποιείται ένας μεγάλος αριθμός υλικών και διαδικασιών για τον καθαρισμό, τη χάραξη και την επίστρωση, με στόχο τη δημιουργία τελικών προϊόντων με επιθυμητά χαρακτηριστικά επιφάνειας. Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, οι επικαλύψεις με χημικές και ηλεκτροχημικές μεθόδους αποτελούν τυπικές διαδικασίες που απαντώνται ευρέως στη βιομηχανία. Οι συνήθεις συμπληρωματικές επεξεργασίες περιλαμβάνουν απολίπανση, καθαρισμό, χάραξη και στίλβωση.

Ορισμένα από τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι διαλύτες και αντιδραστήρια για τον καθαρισμό, οξέα και βάσεις για τη χάραξη, και διαλύματα μεταλλικών αλάτων για την επικάλυψη του υποστρώματος.

3.5. Εφαρμογές

1. Στα πλαίσια ποιοτικού ελέγχου εισερχόμενης πρώτης ύλης ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3), λήφθηκε δείγμα 20g το οποίο κατεργάσθηκε με θειικό οξύ (H_2SO_4). Εάν το δείγμα αντέδρασε ποσοτικά με 12g θειικού οξέος (σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση), ποιά είναι η καθαρότητα της α' ύλης; Δίνονται (α) Mr: CaCO_3 :100, H_2SO_4 : 98. Η αντίδραση: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Από την στοιχειομετρία θα ισχύει:



α moles α moles

Εφόσον η ποσότητα οξέος που αντιδρά είναι 12g ή $12/98=0,122$ moles, θα ισχύει $\alpha=0,122$

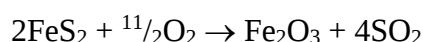
Επομένως η μάζα του CaCO_3 θα είναι: $0,122 \cdot 100=12,2$ g CaCO_3

Άρα εφόσον στα 20g δείγματος υπάρχουν 12,2 g CaCO_3

Στα 100 θα υπάρχουν $12,2/20 \cdot 100=61\%$

2. Ποιά ποσότητα μεταλλεύματος σιδηροπυρίτη με περιεκτικότητα 48% σε FeS_2 σχηματίζει με φρύξη 24L διοξείδιο του θείου (SO_2), τα οποία μετρήθηκαν σε θερμοκρασία 78 °C και πίεση 684 Torr; Δίνεται (α) η αντίδραση $2\text{FeS}_2 + \frac{11}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$ (β) $\text{Mr FeS}_2 = 120$. Υπενθυμίζεται ότι, ισχύει ο νόμος των αερίων $PV = nRT$, όπου P η πίεση σε atm, V ο όγκος σε L, n ο αριθμός των moles, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων ίση με 0,082 (L x atm) / (mol x grad) και T η θερμοκρασία σε K. 1 Torr = 1/760 atm. K=273 + °C

Από την στοιχειομετρία θα ισχύει:



$\alpha/2$

α

$$\text{Ισχύει } P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{\frac{684}{760} \cdot 24}{0,082 \cdot (78 + 273)} = 0,75 \text{ moles}$$

Επομένως $\alpha=0,75$, άρα καταναλώθηκαν $0,75/2=0,375$ moles FeS_2 ή

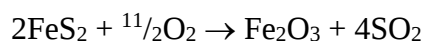
$$0,375 \cdot 120 = 45 \text{ g FeS}_2$$

Εφόσον η περιεκτικότητα της α' ύλης είναι 48% σε FeS_2 θα ισχύει:

$$m_{\alpha' \text{ ύλης}} = m_{\text{FeS}_2} / 0,48 = 45 / 0,48 = 93,75 \text{ g}$$

3. Ποιά η % περιεκτικότητα 20 tn μεταλλεύματος σιδηροπυρίτη σε θείο, όταν δείγμα α' ύλης 250 g που φρύσσεται σε ΚΣ εκλύει 61,6 L διοξείδιο του θείου (SO_2); Δίνονται (α) $2\text{FeS}_2 + \frac{11}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$ (β) $\text{AB Fe}=56$, $\text{S}=32$. Υπενθυμίζεται ότι, σε ΚΣ, 1 mole καταλαμβάνει όγκο ίσο με 22,4L.

Από την στοιχειομετρία θα ισχύει:



$\alpha/2$

α

Εφόσον 1 mole καταλαμβάνει όγκο 22,4L, τα 61,6 L διοξείδιο του θείου (SO_2) που εκλύονται θα αντιστοιχούν σε: $61,6/22,4=2,75$ moles SO_2

Επομένως $\alpha=2,75$, άρα καταναλώθηκαν $2,75/2=1,375$ moles FeS_2 ή

$$1,375 \cdot 120 = 165 \text{ g FeS}_2$$

Ισχύει ότι στα 120g FeS₂ περιέχονται 64g S

$$\text{Στα 165g FeS}_2 \text{ θα περιέχονται } 64 \cdot 165/120 = 88\text{g S}$$

Άρα στα 250g μεταλλεύματος περιέχονται 88g S

$$\text{στα 100g μεταλλεύματος θα περιέχονται } 88 \cdot 100/250 = 35,2 \%$$

4. Κατά την παραγωγή θεικού μαγγανίου (MnSO₄) από 2,5 kg μεταλλεύματος πυρολουσίτη, εκλύονται 240 L οξυγόνου (O₂), μετρημένα σε ΚΣ. Ποια είναι η περιεκτικότητα του πυρολουσίτη σε οξείδιο του μαγγανίου (MnO₂); Δίνονται: (α) MnO₂ + H₂SO₄ → MnSO₄ + H₂O + ½ O₂ (β) Mr: MnO₂ =87. Υπενθυμίζεται ότι, σε ΚΣ, 1 mole καταλαμβάνει όγκο ίσο με 22,4L.

Από την στοιχειομετρία θα ισχύει:



α/2 moles

α moles

Τα 240 L οξυγόνου (O₂) που εκλύονται αντιστοιχούν σε 240/22,4=10,71 moles

Επομένως α=10,71

Άρα καταναλώνονται 2·10,71=21,43 moles MnO₂ ή 21,43·87=1864,28g ή

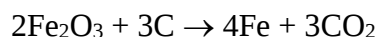
1,86 Kg MnO₂

Επομένως στα 2,5 Kg μεταλλεύματος υπάρχουν 1,86 Kg MnO₂

$$\text{στα 100Kg μεταλλεύματος θα υπάρχουν } 1,86/2,5 \cdot 100 = 74,4\% \text{ MnO}_2$$

5. Διατίθεται σιδηρομετάλλευμα 1000 tn με περιεκτικότητα 87% κ.β. σε αιματίτη (Fe₂O₃). Να προσδιορίσετε τη μέγιστη ποσότητα χυτοσιδήρου (σε tn) που είναι δυνατόν να παραχθεί. AB: Fe=56, O=16, C=12. 2Fe₂O₃ + 3C → 4Fe + 3CO₂

Από την στοιχειομετρία θα ισχύει:



α

2α

Στους 1000 tn μεταλλεύματος υπάρχουν 0,87· 1000=870 tn Fe₂O₃ ή

$$870/160=5,4375 \text{ Mmoles Fe}_2\text{O}_3$$

Επομένως α=5,4375

Άρα παράγονται 2 ·5,4375=10,875 Mmoles Fe ή 10,875· 56=609 tn Fe

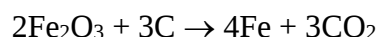
6. Διατίθεται σιδηρομετάλλευμα 1000 tn με περιεκτικότητα 87% κ.β. σε αιματίτη (Fe₂O₃) το οποίο ανάγεται σε υψικάμινo προς χυτοσίδηρο (με τελική περιεκτικότητα

σε σίδηρο 83% κ.β.). Να προσδιορίσετε τη μέγιστη ποσότητα προϊόντος που είναι δυνατόν να παραχθεί. Α.Β.: Fe=56, O=16, C=12. $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$.

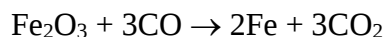
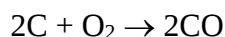
Εφόσον παράγονται 609 tn Fe, το τελικό προϊόν θα έχει μάζα:

$$m_{\text{τελ.προϊόντος}} = m_{\text{Fe}}/0,83 = 609/0,83 = 733,735 \text{ tn}$$

7. Διατίθεται σιδηρομετάλλευμα 1000 tn με περιεκτικότητα 87% κ.β. σε αιματίτη (Fe_2O_3). Να προσδιορίσετε τη μέγιστη ποσότητα χυτοσιδήρου (σε tn) περιεκτικότητας 83% κ.β. σε σίδηρο που είναι δυνατόν να παραχθεί. Σημειώνεται ότι κατά τη διαδικασία παραγωγής, κάποια ποσότητα σιδηρομεταλλεύματος ανάγεται άμεσα, σύμφωνα με την αντίδραση:



ενώ η υπόλοιπη ανάγεται έμμεσα με σύγχρονη έκλυση θερμότητας:



Α.Β.: Fe=56, O=16, C=12

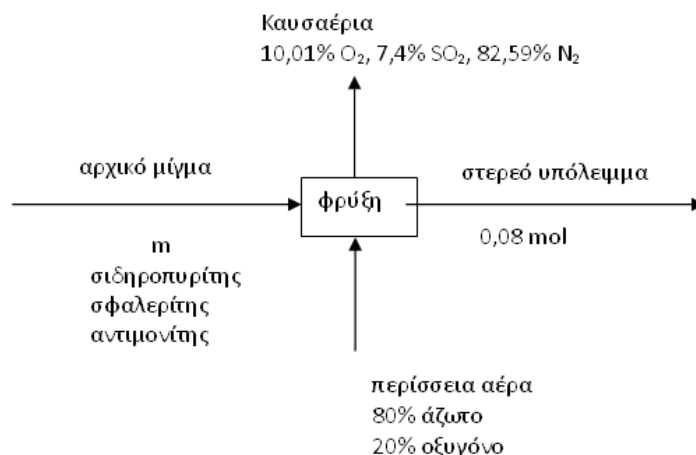
Θεωρώντας ότι καταναλώνεται όλος ο σίδηρος, η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να παραχθεί είναι όση υπάρχει στο μετάλλευμα

Στους 160 tn μεταλλεύματος υπάρχουν $56 \cdot 2 = 112$ tn Fe

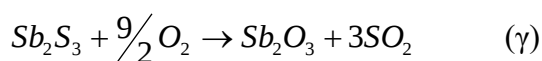
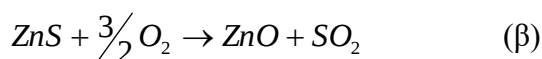
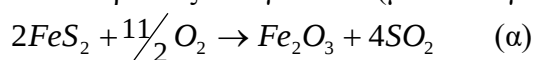
Στους 870 tn μεταλλεύματος θα υπάρχουν $112 \cdot 870/160 = 609$ tn Fe

$$\text{Επομένως } m_{\text{τελ.προϊόντος}} = m_{\text{Fe}}/0,83 = 609/0,83 = 733,735 \text{ tn}$$

8. Μίγμα σιδηροπυρίτη, σφαλερίτη και αντιμονίτη φρύσσεται με περίσσεια αέρα οπότε απομένει στερεό υπόλειμμα, που περιέχει 0,08 γραμμομόρια απ' τα περιεχόμενα σ' αυτό συστατικά. Ο όγκος των αερίων μετά τη μεταφορά τους στις Κ.Σ. είναι 72,648 L και περιέχει 10,01% O_2 και 82,59% N_2 . Ποιο ήταν το βάρος του αρχικού μίγματος; (Σύσταση αέρα 80% N_2 και O_2).



Οι αντιδράσεις που γίνονται (με αναλογία mol N₂ : O₂ είναι 4:1) είναι:

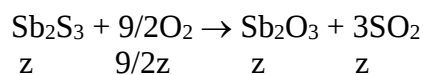
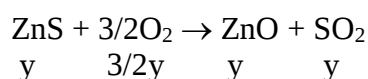
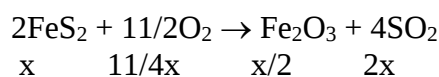


Δίνονται τα ατομικά βάρη: Fe=56, O=16, N=7, S=32, Zn=65,38, Sb=121,75

Τα καυσαέρια περιέχουν SO₂, ως προϊόν φρύξης O₂ που περισσεύει και N₂ που δεν αντιδρά.

Έστω m η μάζα του αρχικού μίγματος που περιέχει x moles FeS₂, y moles ZnS και z moles Sb₂S₃

Από την στοιχειομετρία των αντιδράσεων θα ισχύει:



Το στερεό υπόλειμμα περιέχει Fe₂O₃, ZnO και Sb₂O₃. Επομένως:
 $x/2 + y + z = 0,08 \quad (1)$

Για το SO₂ θα ισχύει ότι στα 72,648 L καυσαερίων υπάρχουν
 $0,074 \cdot 72,648 = 5,376 \text{ L SO}_2$ ή $5,376/22,4 = 0,24$ moles. Επομένως θα ισχύει:

$$2x + y + 3z = 0,24 \quad (2)$$

Για το άζωτο N₂ θα ισχύει ότι στα 72,648 L καυσαερίων υπάρχουν
 $0,8259 \cdot 72,648 = 60 \text{ L N}_2$ ή $60/22,4 = 2,679$ moles

Εφόσον το N_2 δεν συμμετέχει στην αντίδραση συνεπάγεται ότι και στο αρχικό μίγμα αέρα θα υπήρχαν 2,673 moles και αφού η αναλογία mol $N_2 : O_2$ είναι 4:1, στο αρχικό μίγμα αέρα υπήρχαν $2,679/4=0,670$ moles O_2

Στα καυσαέρια υπάρχουν $0,101 \cdot 72,648 = 7,27$ L O_2 ή $7,27/22,4=0,325$ moles O_2

Άρα καταναλώθηκαν $0,670 - 0,325 = 0,345$ moles O_2

Επομένως από την στοιχειομετρία θα ισχύει:

$$11x/4 + 3y/2 + 9z/2 = 0,345 \quad (3)$$

Από την επίλυση του συστήματος των εξισώσεων (1), (2) και (3) προκύπτει:

$$x=0,08 \text{ moles ή } 0,08 \cdot 120=9,6 \text{ g}$$

$$y=0,02 \text{ moles ή } 0,02 \cdot 97,38=1,95 \text{ g}$$

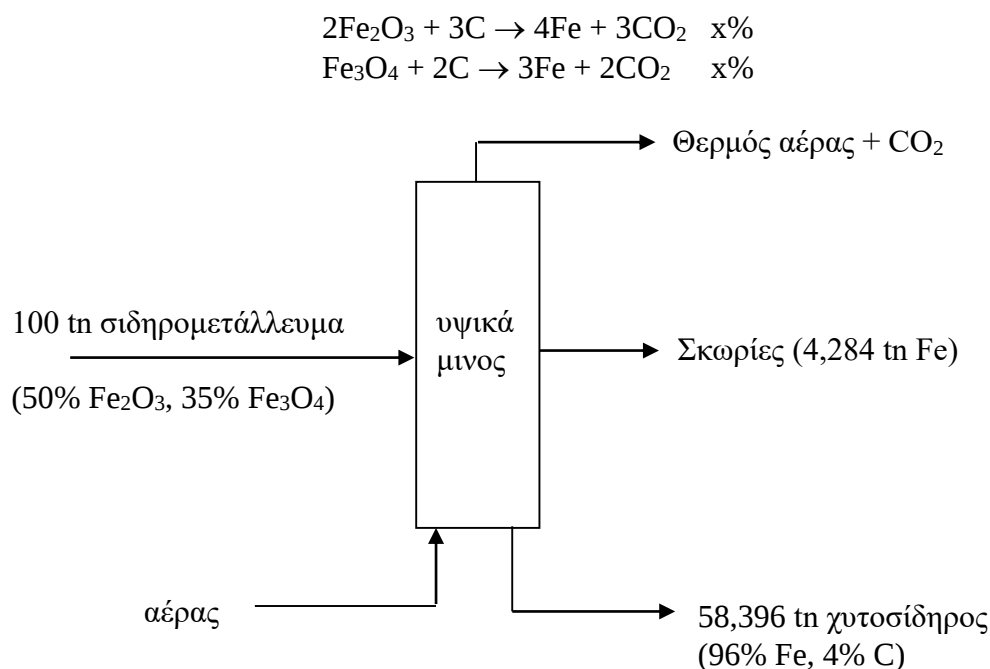
$$z=0,02 \text{ moles ή } 0,02 \cdot 339,5=6,79 \text{ g}$$

$$\text{Άρα } m = 9,6 + 1,95 + 6,79 = 18,34 \text{ g}$$

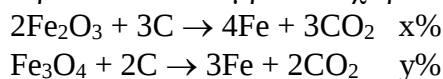
3.6. Ειδικά θέματα

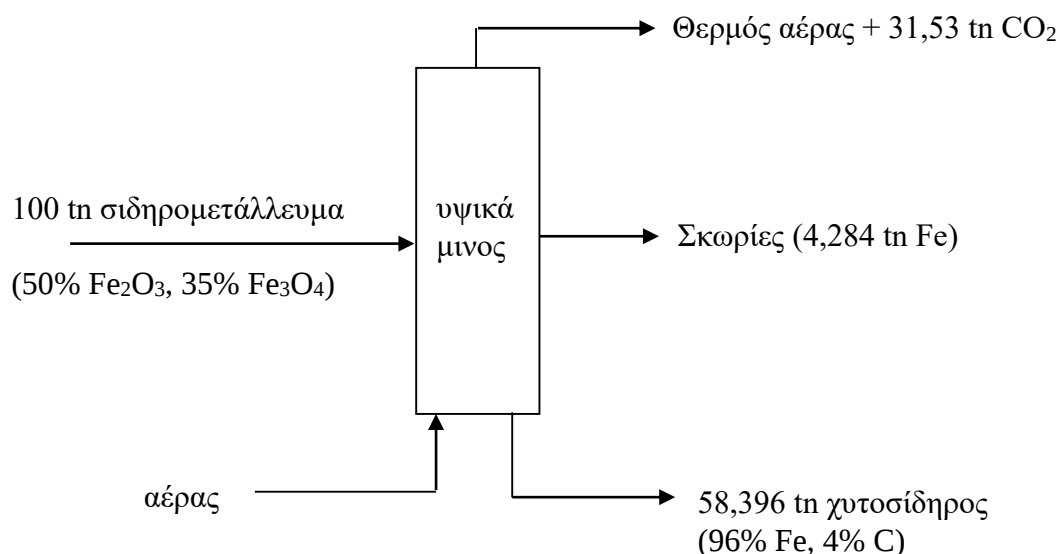
3.6.1. Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής

(α) Εμπλουτισμένο σιδηρομετάλλευμα υπό μορφή σφαιριδίων που περιέχει 50% Fe_2O_3 και 35% Fe_3O_4 εισάγεται σε υψικάμινο. Η ποσότητα χυτοσιδήρου (96% Fe, 4% C) που παράγεται από 100 tn σιδηρομετάλλευμα είναι 58,396 tn, και η ποσότητα σιδήρου (Fe) που απομακρύνεται με τις σκωρίες είναι 4,284 tn. Να υπολογισθούν οι αποδόσεις x% των παρακάτω αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην υψικάμινο. Δίνονται: AB: Fe=56, O=16, C=12

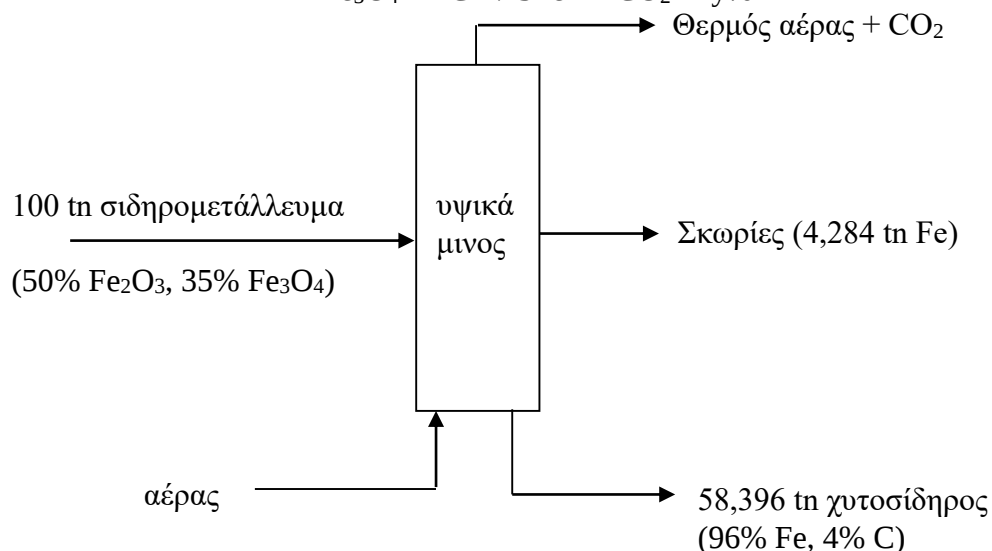
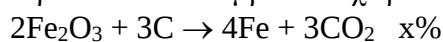


(β) Εμπλουτισμένο σιδηρομετάλλευμα υπό μορφή σφαιριδίων που περιέχει 50% Fe_2O_3 και 35% Fe_3O_4 εισάγεται σε υψικάμινο. Η ποσότητα χυτοσιδήρου (96% Fe, 4% C) που παράγεται από 100 tn σιδηρομετάλλευμα είναι 58,396 tn, και η ποσότητα σιδήρου (Fe) που απομακρύνεται με τις σκωρίες είναι 4,284 tn. Να υπολογισθούν οι αποδόσεις x% και y% των παρακάτω αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην υψικάμινο.





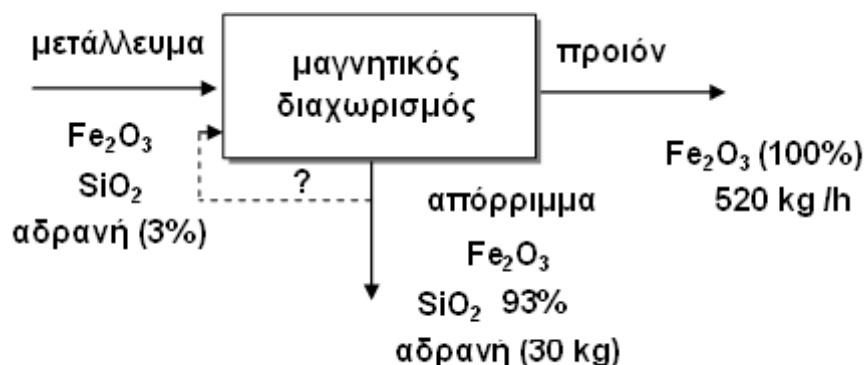
(γ) Εμπλουτισμένο σιδηρομετάλλευμα υπό μορφή σφαιριδίων που περιέχει 50% Fe_2O_3 και 35% Fe_3O_4 εισάγεται σε υψικάμινος. Η ποσότητα χυτοσιδήρου (96% Fe, 4% C) που παράγεται από 100 tn σιδηρομετάλλευμα είναι 58,396 tn, και η ποσότητα σιδήρου (Fe) που απομακρύνεται με τις σκωρίες είναι 4,284 tn. Να υπολογισθούν οι αποδόσεις x% και y% των παρακάτω αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην υψικάμινος.



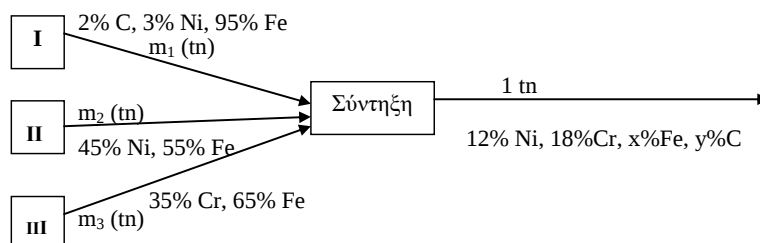
3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων

1. Ένας αντιδραστήρας δέχεται 100 tn/μέρα μιας τροφοδοσίας που περιέχει 60% κ.β. ουσία A και 40% ουσία B. Η εγκατάσταση παράγει δύο ρεύματα προϊόντων, το πρώτο ρέει με παροχή 58 tn/μέρα και με περιεχόμενο 98% A. Ζητείται να βρεθεί ποιο είναι το κλάσμα της ουσίας B στο δεύτερο ρεύμα εξόδου.

2. Μια βιομηχανία παραγωγής χρωστικών και στυλβωτικών χρησιμοποιεί αιματίτη για την παραγωγή οξειδίου του σιδήρου (Fe_2O_3) με μαγνητικό διαχωρισμό. Καθώς οι προδιαγραφές του οξειδίου του σιδήρου είναι πολύ αυστηρές και για την παραγωγή χρωστικών (“καφέ 6”, “καφέ 7”, κόκκινο “101”) καθώς και των στυλβωτικών χρυσοχοΐας, το τελικό προϊόν δεν πρέπει να έχει προσμίξεις, με αποτέλεσμα να προτιμάται η απώλεια οξειδίου του σιδήρου προκειμένου να διασφαλισθεί η καθαρότητα του τελικού προϊόντος. Να υπολογίσετε (α) τη σύσταση του μεταλλεύματος, (β) την ποσότητα τελικού προϊόντος που διαφεύγει, (γ) την απόδοση του διαχωρισμού (ως % ποσοστό του δυνητικού) και (δ) να εξετάσετε εάν συμφέρει την εταιρεία να ανακυκλώνει το απόρριμμα δεδομένου ότι το κόστος διαχωρισμού ανέρχεται σε 15 €/tn μεταλλεύματος, η τιμή του μεταλλεύματος είναι 150 €/tn, το κόστος διάθεσης των απορριμμάτων είναι 5 €/tn και η μονάδα δεν μπορεί να επεξεργασθεί ποσότητα μεγαλύτερη των 1800 kg/h.



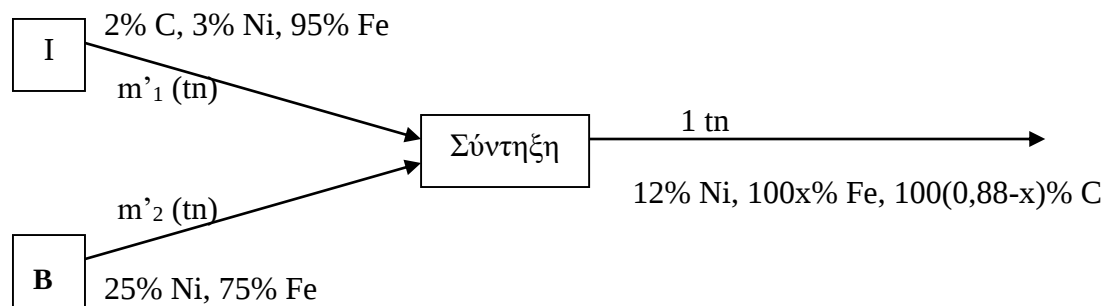
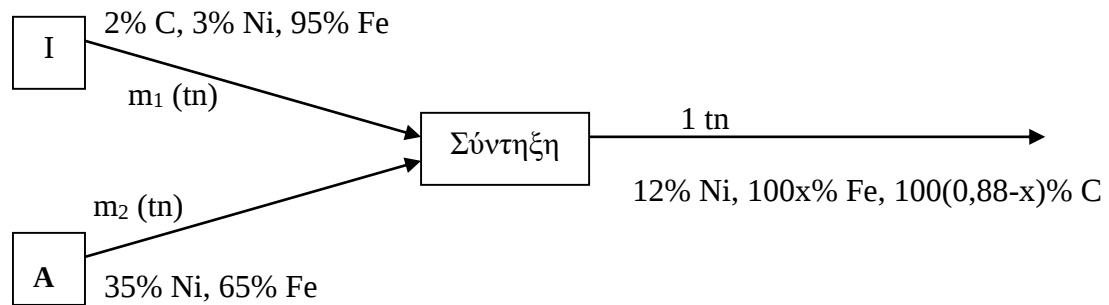
3. Μεταλλουργική βιομηχανική μονάδα παραγωγής με σύντηξη ανοξείδωτου χάλυβα περιεκτικότητας 12% κ.β. σε Ni και 18% κ.β. σε Cr αγοράζει ως πρώτη ύλη απλό χάλυβα από ανακύκλωση περιεκτικότητας 2% κ.β. σε άνθρακα (C), 3% κ.β. σε Ni και 95% κ.β. σε Fe αξίας 1200 ευρώ/tn, η οποία συντήκεται (δηλ. λιώνεται / υγροποιείται μαζί) με σιδηρονικέλιο και σιδηροχρώμιο, τα οποία είναι προϊόντα άλλων μεταλλουργικών βιομηχανιών. Το σιδηρονικέλιο διατίθεται προς 1600 €/tn και περιέχει 45% κ.β. Ni και 55% κ.β. Fe. Το σιδηροχρώμιο διατίθεται προς 1400 €/tn και περιέχει 35% κ.β. Cr και 65% κ.β. Fe. Να προσδιορίσετε την απαιτούμενη ποσότητα (σε kg) πρώτων υλών για την παραγωγή 1 tn προϊόντος καθώς και τη δαπάνη για την προμήθεια των πρώτων υλών.



4. Μεταλλουργική βιομηχανική μονάδα παραγωγής με σύντηξη ανοξείδωτου χάλυβα περιεκτικότητας 12% κ.β. σε Ni αγοράζει ως πρώτη ύλη απλό χάλυβα από ανακύκλωση περιεκτικότητας 2% κ.β. σε άνθρακα (C), 3% κ.β. σε Ni και 95% κ.β. σε Fe αξίας 1200 ευρώ/tn, η οποία συντήκεται (δηλ. λιώνεται / υγροποιείται μαζί) με σιδηρονικέλιο, που είναι δυνατό να αγοράσει από δυο προμηθευτές, Α και Β. Ο πρώτος προμηθευτής (δηλ. ο Α) διαθέτει σιδηρονικέλιο περιεκτικότητας 35% κ.β. σε Ni και 65% κ.β. σε Fe, προς 1600 ευρώ/tn. Ο δεύτερος προμηθευτής (δηλ. ο Β) διαθέτει σιδηρονικέλιο

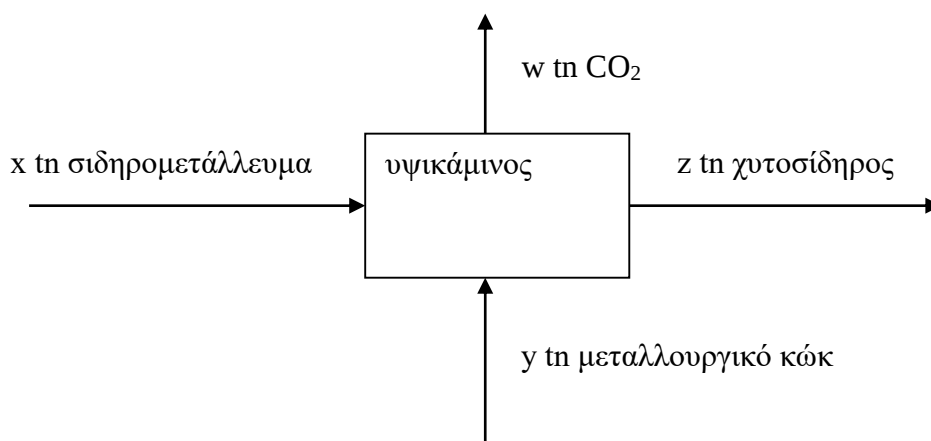
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΙ ΚΛΑΔΟΙ

περιεκτικότητας 25% κ.β. σε Ni και 75% κ.β. σε Fe, προς 1400 ευρώ/tn. Από ποιον προμηθευτή συμφέρει η αγορά σιδηρονικελίου, με κριτήριο την ελαχιστοποίηση του κόστους;



5. Για την παραγωγή χυτοσιδήρου (περιεκτικότητας 5% κ.β. σε C) σε υψικάμινο χρησιμοποιείται σιδηρομετάλλευμα περιεκτικότητας 8% κ.β. σε μονοξείδιο του σιδήρου (FeO), 52% κ.β. σε αιματίτη (Fe₂O₃), 24% κ.β. σε μαγνητίτη (Fe₃O₄) και 16% κ.β. σε άλλα αδρανή συστατικά. Το εκλυόμενο από τις δράσεις αναγωγής και την καύση του μεταλλουργικού κώκ (περιεκτικότητας 94% κ.β. σε C) διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) είναι το πλέον σημαντικό αέριο από αυτά που ευθύνονται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου (greenhouse effect) που συνεπάγεται θερμική ρύπανση σε πλανητική κλίμακα. Η ΕΕ έχει ήδη ζητήσει από τα κράτη μέλη να υπολογίσουν τις εκπομπές σε CO₂ προκειμένου να επιβληθεί περιβαλλοντικός φόρος σε μια προσπάθεια μείωσης των εκπομπών.

- α) Να υπολογίσετε τον λόγο εκλυόμενης μάζας CO₂ (σε tn) ανά tn χυτοσιδήρου.
β) Να εκτιμηθεί το κόστος σε ν.μ./tn χυτοσιδήρου όπως αναμένεται ότι θα διαμορφωθεί με συνεκτίμηση του περιβαλλοντικού φόρου, ο οποίος θα ανέλθει σε 15 ν.μ./tn CO₂.



Αναγωγή:	$2\text{FeO} + \text{C}$	$\rightarrow$	$2\text{Fe} + \text{CO}_2$	100%
Αναγωγή:	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$	$\rightarrow$	$4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$	100%
Αναγωγή:	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{C}$	$\rightarrow$	$3\text{Fe} + 2\text{CO}_2$	100%
Καύση:	$\text{C} + \text{O}_2$	$\rightarrow$	CO_2	100%

Ο ρόλος του άνθρακα (C), που είναι το κύριο συστατικό του μεταλλουργικού κώκ, στην παραγωγική διαδικασία, είναι ο εξής: ένα μέρος του ευρίσκεται στον παραγόμενο χυτοσίδηρο και η υπόλοιπη μάζα του καταναλώνεται κατά 42% στις παραπάνω αναγωγικές δράσεις και κατά 58% στην καύση για τη θέρμανση των υλικών στους 1150°C, περίπου.

Δίνονται: AB Fe: 56, O: 16, C: 12.

Κόστος αγοράς πρώτων υλών: σιδηρομετάλλευμα = 72 ν.μ./tn, Μεταλλουργικό κώκ = 62 ν.μ./tn

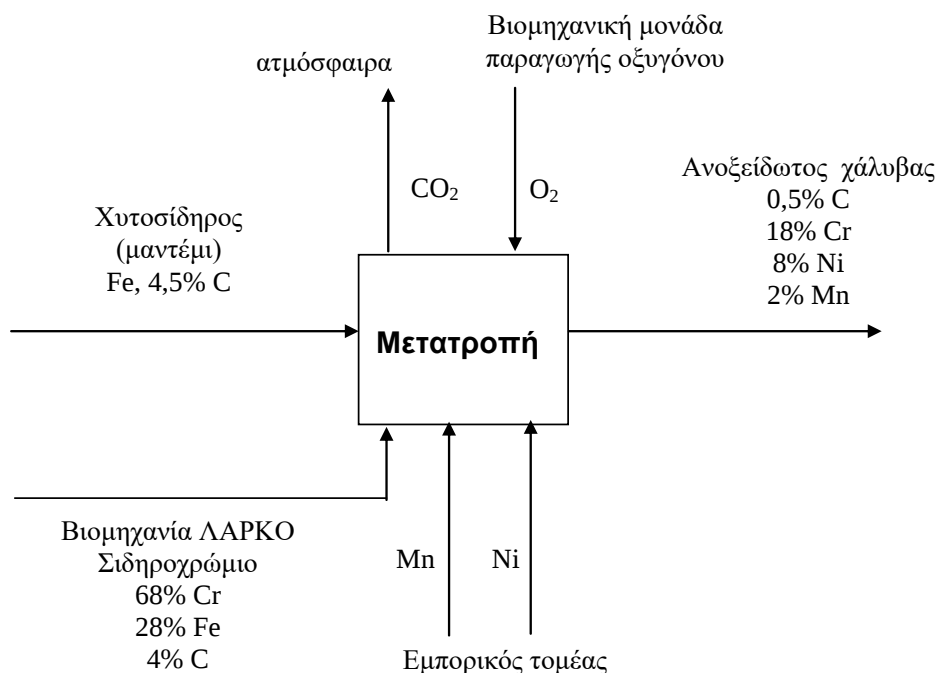
Λοιπό μεταβλητό κόστος = 147 ν.μ./tn χυτοσιδήρου

6. Ένα χαλβουργείο παράγει ανοξείδωτο χάλυβα (0,5% C, 18% Cr, 8% Ni, 2% Mn) από αρχικές πρώτες ύλες χυτοσίδηρο (4,5% C), νικέλιο (100% Ni), μαγγάνιο (100% Mn) και κράμα σιδηροχρωμίου (68% Cr, 28% Fe, 4% C) προερχόμενο από τη μεταλλουργική μονάδα επεξεργασίας σιδηροχρωμίτη ΛΑΡΚΟ.

- (α) Να υπολογιστεί το κόστος πρώτων υλών (χυτοσίδηρος, O_2 , Ni, Mn, σιδηροχρώμιο) σε ευρώ ανά tn ανοξείδωτου χάλυβα.
- (β) Να υπολογίσετε την επιβάρυνση της ατμόσφαιρας σε διοξείδιο του άνθρακα ($kg CO_2/tn$ ανοξείδωτου χάλυβα), το οποίο προκαλεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου που ευθύνεται για προοδευτική αλλαγή κλίματος λόγω θέρμανσης του πλανήτη (global warming).

Δίνονται:

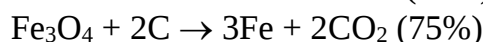
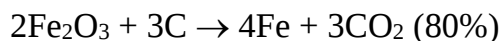
- Οι συστάσεις % είναι κατά βάρος.
- Οι τιμές πρώτων υλών είναι: χυτοσίδηρος 60 ευρώ/tn, O_2 2,2 ευρώ/ Nm^3 , σιδηροχρώμιο 600 ευρώ/tn, Ni 800 ευρώ/tn και Mn 815 ευρώ/tn.
- Η αντίδραση $C + O_2 \rightarrow CO_2$ έχει απόδοση 100%.
- Τα ατομικά βάρη είναι: C=12, O=16.
- Ο γραμμομοριακός όγκος ιδανικού αερίου σε Κ.Σ. είναι $V_{mol} = 22,4 L$.



7. Εξετάζεται μία περίπτωση βιομηχανικής κατασκοπείας μεταξύ δύο γειτονικών χαλυβουργείων. Το χαλυβουργείο Α έχει ξεκινήσει την κατασκευή μιας νέας αποθήκης σιδηρομεταλλεύματος για να καλύψει την αύξηση της δυναμικότητάς του σε παραγωγή χυτοσιδήρου. Το ανταγωνιστικό χαλυβουργείο Β παρακολουθεί τα έργα οικοδόμησης της νέας αποθήκης και έτσι γνωρίζει ότι ο νέος αποθηκευτικός χώρος έχει επιφάνεια $S=120 m^2$.

Επίσης, είναι γνωστό ότι η δυναμικότητα του χαλυβουργείου Α πριν την επέκταση ήταν 2 tn χυτοσιδήρου ανά ώρα και καλύπτονταν επαρκώς από τους υπάρχοντες αποθηκευτικούς χώρους. Τα δύο χαλυβουργεία αγοράζουν σιδηρομετάλλευμα (45% Fe_2O_3 , 25% Fe_3O_4 , 30% αδρανή) από τον ίδιο προμηθευτή και παράγουν χυτοσίδηρο περιεκτικότητας 4,3% σε C. Ο άνθρακας προέρχεται από

μεταλλουργικό κωκ της υψικαμίνου, ενώ το 75% των αδρανών συλλέγεται στις σκωρίες. Οι αντιδράσεις αναγωγής έχουν δεδομένη απόδοση:



(α) Η τιμή του τελικού προϊόντος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη δυναμικότητα του χαλυβουργείου. Το χαλυβουργείο Β σας ζητά να υπολογίσετε τη νέα (αυξημένη) δυναμικότητα του χαλυβουργείου Α. Μπορείτε να υποθέσετε ότι η νέα αποθήκη έχει ύψος 4 m και ότι αποθηκεύονται κατά μέσο όρο 500kg σιδηρομεταλλεύματος ανά m³ αποθηκευτικού χώρου. Με βάση τη συχνότητα με την οποία το χαλυβουργείο Α προμηθεύεται πρώτες ύλες, η αποθήκη θα πρέπει να εξυπηρετεί τις ανάγκες παραγωγής για 10 ημέρες. Τα χαλυβουργεία λειτουργούν σε 24ωρη βάση.

(β) Το χαλυβουργείο Β θέλει να διατηρήσει τη δυναμικότητά του μεγαλύτερη από τη δυναμικότητα του χαλυβουργείου Α, ώστε να μπορεί να πουλάει χυτοσίδηρο σε ανταγωνιστική τιμή. Με δεδομένο ότι το χαλυβουργείο Β έχει δυναμικότητα παραγωγής 5 tn/h (i) απειλείται από την πραγματοποιηθείσα επέκταση του χαλυβουργείου Α και (ii) ποιά είναι η κρίσιμη επιφάνεια S_A της νέας αποθήκης του Α, που θα καθιστούσε τα δύο χαλυβουργεία εξίσου ανταγωνιστικά;

(γ) Νεότερη πληροφόρηση αναφέρει ότι η νέα δυναμικότητα του χαλυβουργείου Α είναι κατά 3,5% υψηλότερη από αυτή που υπολογίσατε και η περιεκτικότητα του τελικού προϊόντος της χαλυβουργείας Α σε Fe θα είναι 17% υψηλότερη από το προϊόν που διέθετε μέχρι τώρα στην αγορά, χωρίς να έχει τροποποιηθεί η παραγωγική διαδικασία. Η χαλυβουργεία Β υποψιάζεται αλλαγή προμηθευτή και σας ζητά να υπολογίσετε τις περιεκτικότητες του σιδηρομεταλλεύματος, καθώς από τις περιεκτικότητες αυτές (οι οποίες αποτυπώνουν το ορυχείο προέλευσης) θα βρει τον νέο προμηθευτή.

Δίνονται MB: Fe₂O₃ : 160, Fe₃O₄ : 232. AB: Fe: 56

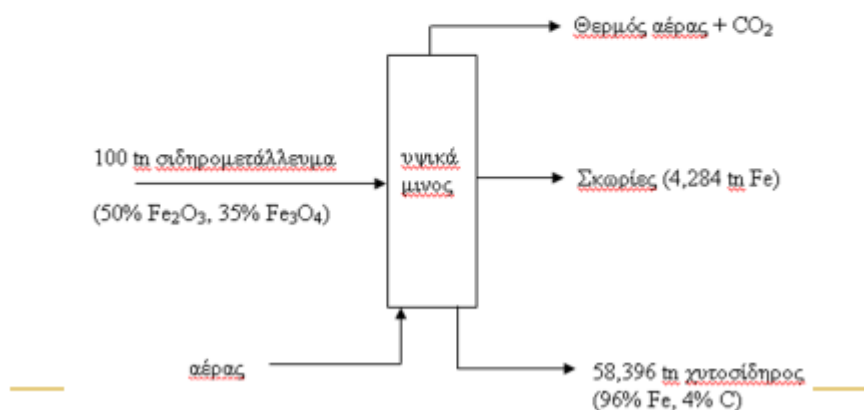
4. Λύσεις Ασκήσεων Μεταλλουργίας

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: α

- Εμπλουτισμένο σιδηρομετάλλευμα υπό μορφή σφαιριδίων που περιέχει 50% Fe_2O_3 και 35% Fe_3O_4 εισάγεται σε υψικάμινο.
- Η ποσότητα χυτοσιδήρου (96% Fe, 4% C) που παράγεται από 100 tn σιδηρομετάλλευμα είναι 58,396 tn, και η ποσότητα σιδήρου (Fe) που απομακρύνεται με τις σκωρίες είναι 4,284 tn.
- Να υπολογισθούν οι αποδόσεις x% των παρακάτω αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην υψικάμινο.

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: α

- $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ 100x%
- $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + 2\text{CO}_2$ 100x%



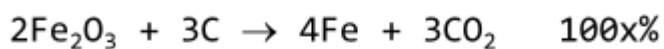
3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: α

- Υποθέτω ότι αντιδρά όλη η πρώτη ύλη μεταλλεύματος.
- Στην είσοδο έχουμε 100 tn μεταλλεύματος που περιέχει 50% αιματίτη και 35% μαγνητίτη.
 - Άρα περιέχει και 15% άλλα (τα οποία συλλέγονται στις σκωρίες)
 - Επειδή οι αντιδράσεις έχουν αποδόσεις (x %) κάποια ποσότητα πρώτης ύλης που εισέρχεται στην υψικάμινο δεν αντιδρά και συλλέγεται στις σκωρίες (συνολική ποσότητα Fe = 4,284 tn)
 - Η ποσότητα πρώτης ύλης που αντιδρά και δίνει προϊόν είναι το 96% από 58,396 tn

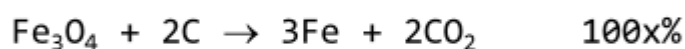
3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: α

- Στην είσοδο έχω:
 - Fe_2O_3 (αιματίτης): 50%, δηλ.,
 - $100 \times 0,5 = 50 \text{ tn}$
 - Mr: 160
 - $\text{Mmoles} = 50/160 = 0,3125$
 - Fe_3O_4 (μαγνητίτη): 35%, δηλ.,
 - $100 \times 0,35 = 35 \text{ tn}$
 - Mr: 232
 - $\text{Mmoles} = 35/232 = 0,151$

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: α



$$0,3125 \quad 2 * 0,3125x = 0,625x$$



$$0,151 \quad 3 * 0,151x = 0,453x$$

Ο σίδηρος που παράγεται συνολικά είναι:

$$0,625x + 0,453x = 1,078x \text{ Mmoles}$$

$$\rightarrow (1,078 * 56)x = 60,34x \text{ tn}$$

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: α

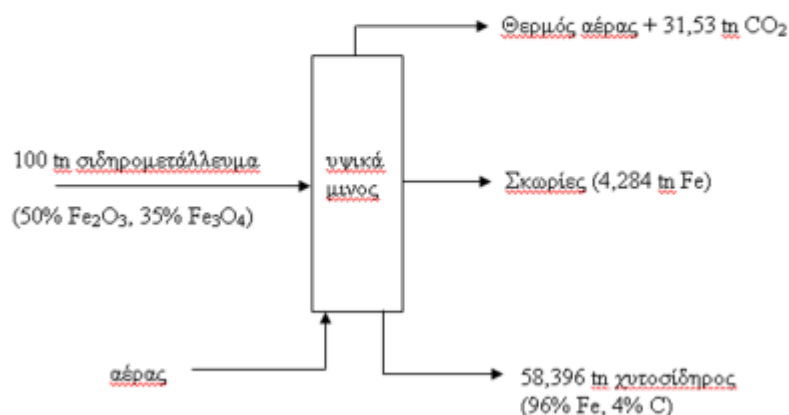
- *Με κάτι πρέπει να εξισώσω τα προϊόντα των αντιδράσεων.*
- Στην έξοδο του προϊόντος (58,396 tn) έχω:
 - Fe: 96%, δηλ.,
 - $58,396 \times 0,96 = 56,06 \text{ tn}$
 - $60,34x = 56,06 \Rightarrow x = 0,929$
 - οι αποδόσεις των αντιδράσεων είναι $100x\% = 92,9\%$

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: β

- Εμπλουτισμένο σιδηρομετάλλευμα υπό μορφή σφαιριδίων που περιέχει 50% Fe_2O_3 και 35% Fe_3O_4 εισάγεται σε υψικάμινο.
- Η ποσότητα χυτοσιδήρου (95% Fe, 4% C) που παράγεται από 100 tn σιδηρομετάλλευμα είναι 58,396 tn, και η ποσότητα σίδηρου (Fe) που απομακρύνεται με τις σκωρίες είναι 4,284 tn.
- Να υπολογισθούν οι αποδόσεις x% και y% των παρακάτω αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην υψικάμινο.

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: β

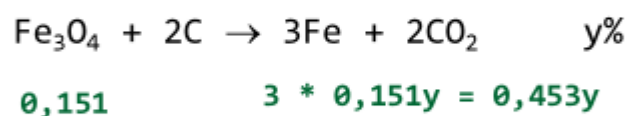
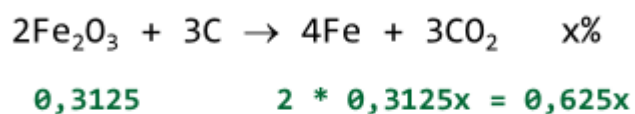
- $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ 100x%
- $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + 2\text{CO}_2$ 100y%



3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: β

- Οι αντιδράσεις έχουν διαφορετικές αποδόσεις.
- Οπότε θα έχω 2 αγνώστους.
- Άρα θέλω δύο εξισώσεις:
 - Έχω τη μάζα σιδήρου στο προϊόν
 - Έχω τη μάζα σιδήρου στις σκωρίες
 - Έχω τη μάζα του εκλυόμενου CO₂

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: β



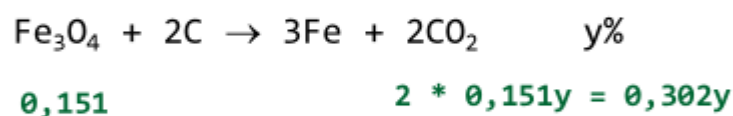
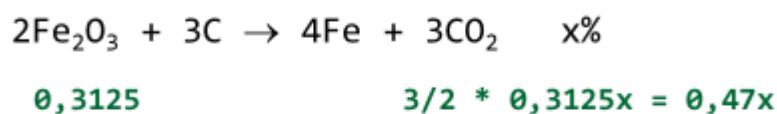
Ο σίδηρος που παράγεται συνολικά είναι:

$$(0,625x + 0,453y)56 = 35x + 25,4 y$$

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: β

- Στην έξοδο του προϊόντος (58,396 tn) έχω:
 - Fe: 96%, δηλ.,
 - $58,396 \times 0,96 = 56,06 \text{ tn}$
 - Δηλ., $35x + 25,4y = 56,06 \text{ (1)}$
- *Χρειάζομαι άλλη μία σχέση μεταξύ x και y*
- *Αφού μου δίνει την έξοδο του CO₂ μπορώ να τη χρησιμοποιήσω*

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: β



Το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται
συνολικά είναι:

$$(0,47x + 0,302y)44 = 20,68x + 13,3 y$$

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: β

- Στην έξοδο των αερίων έχω:
 - CO₂: 31,53 tn, δηλ.,
 - Δηλ., $20,68x + 13,3y = 31,53$ (2)

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: β

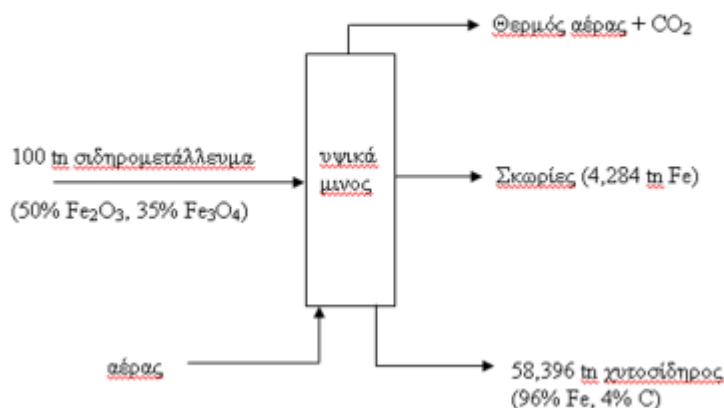
- $35x + 25,4y = 56,06$ (1)
- $20,68x + 13,3y = 31,53$ (2)
- $x = 0,921 \rightarrow 92,1\%$
- $y = 0,937 \rightarrow 93,7\%$

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: γ

- Εμπλουτισμένο σιδηρομετάλλευμα υπό μορφή σφαιριδίων που περιέχει 50% Fe_2O_3 και 35% Fe_3O_4 εισάγεται σε υψικάμινο.
- Η ποσότητα χυτοσιδήρου (95% Fe, 4% C) που παράγεται από 100 tn σιδηρομετάλλευμα είναι 58,396 tn, και η ποσότητα σίδηρου (Fe) που απομακρύνεται με τις σκωρίες είναι 4,284 tn.
- Να υπολογισθούν οι αποδόσεις x% και y% των παρακάτω αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην υψικάμινο.

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: γ

- $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ 100x%
- $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + 2\text{CO}_2$ 100y%



3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: γ

- Η μόνη πληροφόρηση που έχω είναι για το Fe στην έξοδο του προϊόντος και στην έξοδο της σκωρίας.
- Καμμία πληροφόρηση για την έξοδο των αερίων
- Ισχύει, από τη στοιχειομετρία ότι

$$\square 35x + 25,4y = 56,06 \quad (1)$$

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: γ

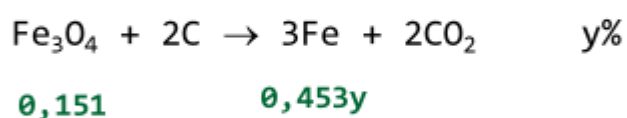
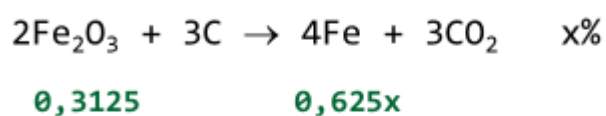
- Ψάχνοντας μια 2^η σχέση, πιθανόν να θεωρήσετε τη σκωρία.
- Η σκωρία περισυλλέγει την ποσότητα της πρώτης ύλης που δεν αντέδρασε.
- Εάν αντέδρασαν γραμμομοριακά ποσοστό x και y των πρώτων υλών, το γραμμομοριακό ποσοστό που δεν αντέδρασε είναι $(1-x)$ και $(1-y)$.

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: γ

- Η απόδοση (γραμμομοριακή ή μάζας) είναι ο λόγος:

$$\text{απόδοση} = \frac{\text{Παραγόμενο}}{\text{Δυνάμενο να παραχθεί}}$$

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: γ



Αυτό που θα μπορούσε να είχε παραχθεί συνολικά είναι για $x=y=1$ δηλ. 100%

$$0,625 + 0,453 = 1,078 \text{ Mmoles ή}$$

$$1,078 * 56 = 60,34 \text{ tn}$$

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: γ

- Οι 60,34 tn αντιπροσωπεύουν την ποσότητα του Fe που υπήρχε αρχικά στα δύο μεταλλεύματα.
 - Από αυτή, αποδόθηκαν 56,06 tn ως προϊόν και οι 4,284 tn ως σκωρίες
 - Άρα εάν πάρω το συνολικό ισοζύγιο (είσοδος = έξοδος προϊόντος + σκωρίες) είτε μόνον τις σκωρίες, θα οδηγηθώ στη σχέση:
 - $35(1-x) + 25,4(1-y) = 4,284$
 $\Rightarrow 35x + 25,4y = 56,06$

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: γ

- Δηλ., δεν οδηγούμε σε νέα σχέση, ώστε να μπορώ να τη χρησιμοποιήσω για το σύστημα των δύο εξισώσεων) αλλά στην ίδια σχέση.
- Στην περίπτωση των συστημάτων, οι σχέσεις που απαιτούνται πρέπει να είναι εξαρτώμενες των αγνώστων (αλλιώς δεν είναι σύστημα) αλλά να δίνουν άλλη συσχέτιση (δηλ., να μην προέρχονται από το ίδιο ισοζύγιο)

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: γ

- Το σύστημα που έχουμε

$$35x + 25,4y = 56,06$$
- Είναι ανοικτό
- Δηλ., η σχέση επαληθεύεται για οποιοδήποτε ζεύγος $[x, y]$ επαληθεύει τη συνάρτηση $35x + 25,4y = 56,06$
- Στην περίπτωση αυτή, θέτω τιμές στη μία μεταβλητή και προκύπτει η άλλη

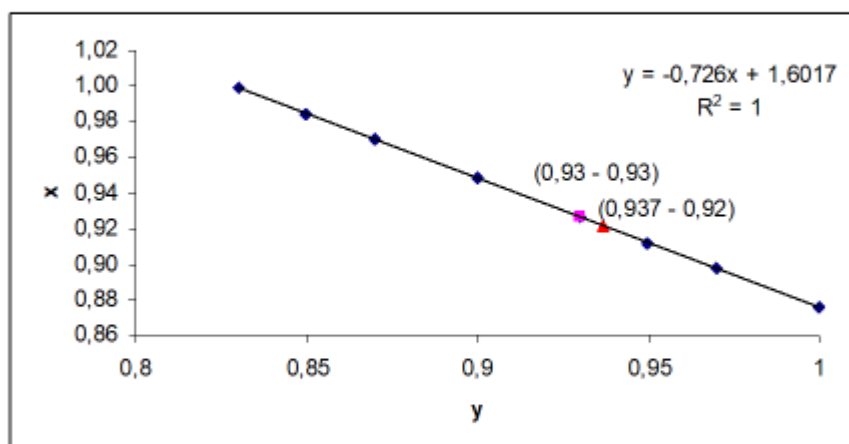
$$x = \frac{56,06 - 25,4y}{35} = 1,6017 - 0,726y$$

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: γ

$$x = \frac{56,06 - 25,4y}{35} = 1,6017 - 0,726y$$

- Πρέπει να βρω τα όρια της συνάρτησης.
- Αφού $x \leq 1$
 - $1,6017 - 0,726y \leq 1 \Rightarrow y \geq 0,83$

3.6.1 Βιομηχανικές αποδόσεις μετατροπής: γ



3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 1

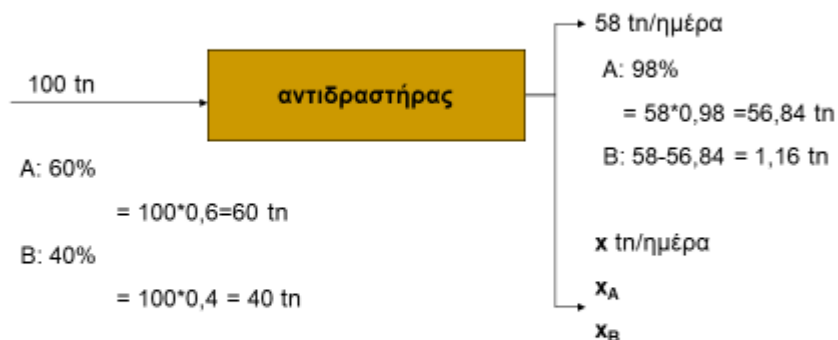
- Ένας αντιδραστήρας δέχεται 100 tn/μέρα μιας τροφοδοσίας που περιέχει 60% κ.β. ουσία A και 40% ουσία B.
- Η εγκατάσταση παράγει δύο ρεύματα προϊόντων, το πρώτο ρέει με παροχή 58 tn/μέρα και με περιεχόμενο 98% A.
- Ζητείται να βρεθεί ποιο είναι το κλάσμα της ουσίας B στο δεύτερο ρεύμα εξόδου.

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 1

- Από την εκφώνηση προκύπτει ότι οι ουσίες A και B δεν μεταβάλλονται στον αντιδραστήρα.
- Απλώς τροποποιείται η ποσόστωσή τους στα προϊόντα.
- Ας φτιάξουμε το σχήμα.



3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 1



- Συνολικό ισοζύγιο μάζας:
 $100 = 58 + x \Rightarrow x = 100 - 58 = 42 \text{ tn}$
- Ισοζύγιο B: $40 = 1,16 + x_B \Rightarrow x_B = 38,84$
- Κλάσμα ουσίας B: $38,84 / 42 = 0,924$

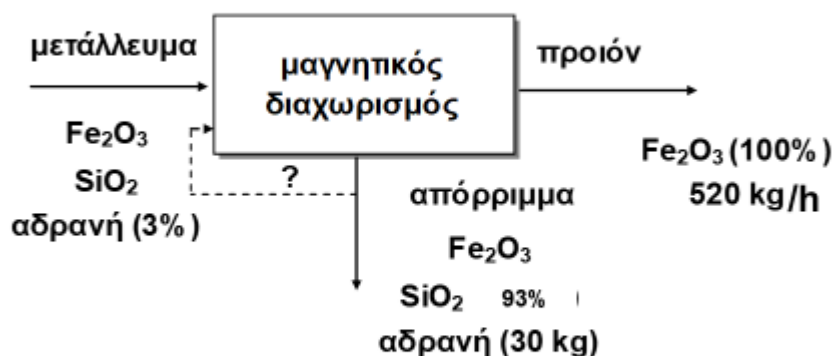
3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 2

- Μια βιομηχανία παραγωγής χρωστικών και στιλβωτικών χρησιμοποιεί αιματίτη για την παραγωγή οξειδίου του σιδήρου (Fe_2O_3) με μαγνητικό διαχωρισμό.
- Καθώς οι προδιαγραφές του οξειδίου του σιδήρου είναι πολύ αυστηρές και για την παραγωγή χρωστικών (“καφέ 6”, “καφέ 7”, κόκκινο “101”) καθώς και των στιλβωτικών χρυσοχοΐας, το τελικό προϊόν δεν πρέπει να έχει προσμίξεις, με αποτέλεσμα να προτιμάται η απώλεια οξειδίου του σιδήρου προκειμένου να διασφαλισθεί η καθαρότητα του τελικού προϊόντος.

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 2

- Να υπολογίσετε
 - (α) τη σύσταση του μεταλλεύματος,
 - (β) την ποσότητα τελικού προϊόντος που διαφεύγει,
 - (γ) την απόδοση του διαχωρισμού (ως % ποσοστό του δυνητικού)
 - (δ) να εξετάσετε εάν συμφέρει την εταιρεία να ανακυκλώνει το απόρριμμα δεδομένου ότι
 - το κόστος διαχωρισμού ανέρχεται σε 15 €/tn μεταλλεύματος,
 - η τιμή του μεταλλεύματος είναι 150 €/tn,
 - το κόστος διάθεσης των απορριμμάτων είναι 5 €/tn
 - η μονάδα δεν μπορεί να επεξεργασθεί ποσότητα μεγαλύτερη των 1800 kg/h.

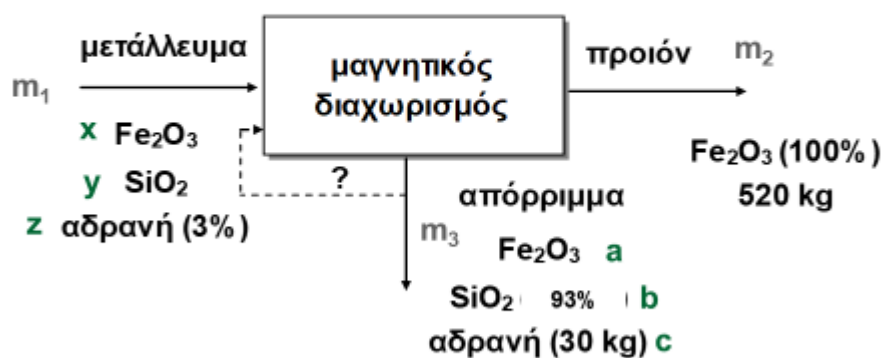
3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 2



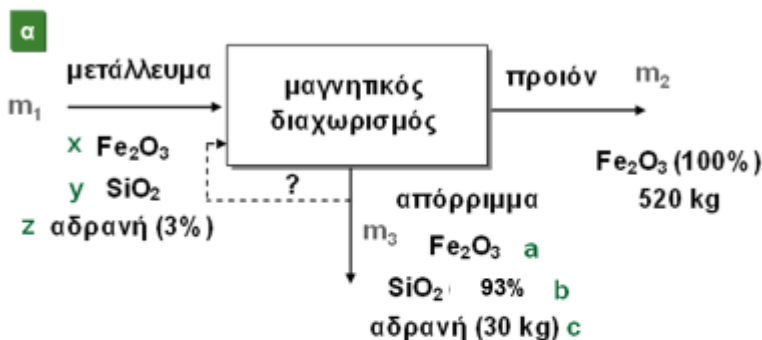
3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 2

α

- Να κάνουμε το διάγραμμα για 1 ώρα λειτουργίας



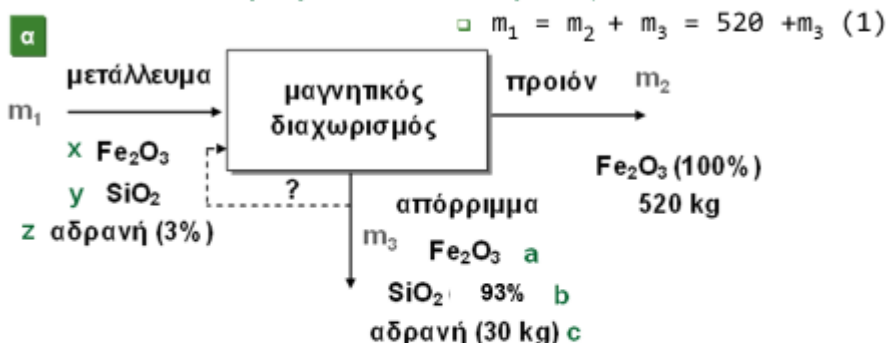
3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 2



- Συνολικό ισοζύγιο μάζας:

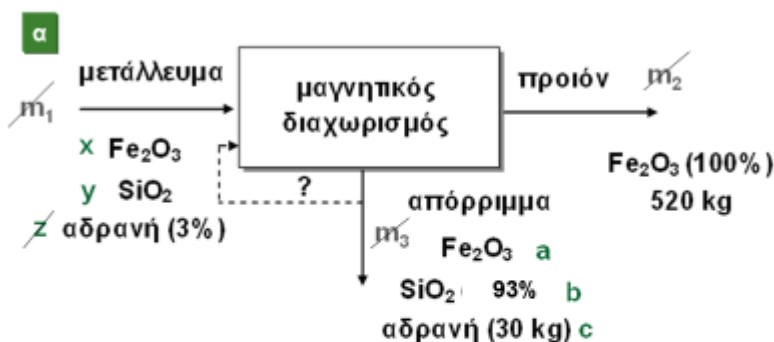
$$\square m_1 = m_2 + m_3 = 520 + m_3 \quad (1)$$

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 2



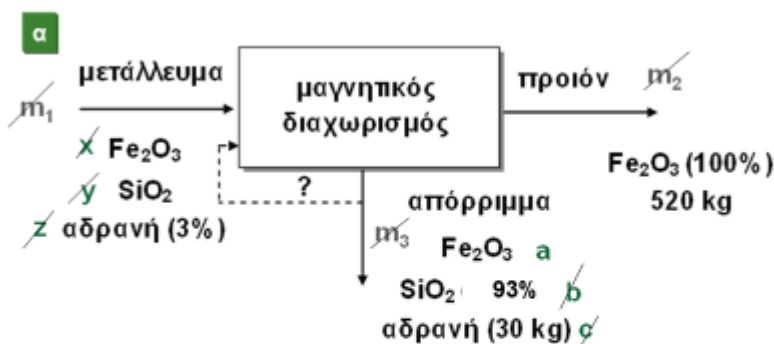
- Όλα τα αδρανή συλλέγονται στα απορρίμματα
- $\square$ Ισοζύγιο αδρανών: $m_1 z = m_3 c = 30 \quad (2)$
- $\square$ Αφού τα αδρανή είναι το 3% της εισόδου
- $\square z = 0,03 \rightarrow m_1 \cdot 0,03 = 30 \Rightarrow m_1 = 1000 \quad (2')$
- $\square$ Άρα η (1) γίνεται: $1000 = 520 + m_3 \Rightarrow m_3 = 480$

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 2



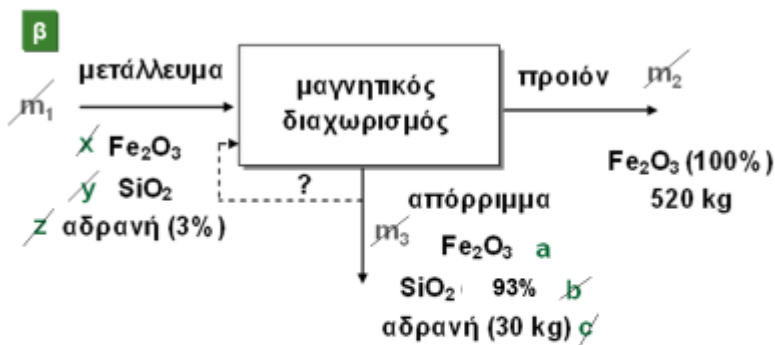
- Τα πυριττικά είναι το 0,93% (b) του m_3
- Ισοζύγιο πυριττικών:
 - $m_3 b = m_1 y \Rightarrow 480 \cdot 0,93 = 1000 y \Rightarrow y = 0,4464$ (3)
 - Άρα το x είναι: $100\% - (3\% + 44,64\%) = 52,36\%$

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 2



- Η σύσταση του μεταλλεύματος είναι:
 - Αιματίτης: 52,36%
 - Πυριττικά: 44,64%
 - Αδρανή: 3,00%

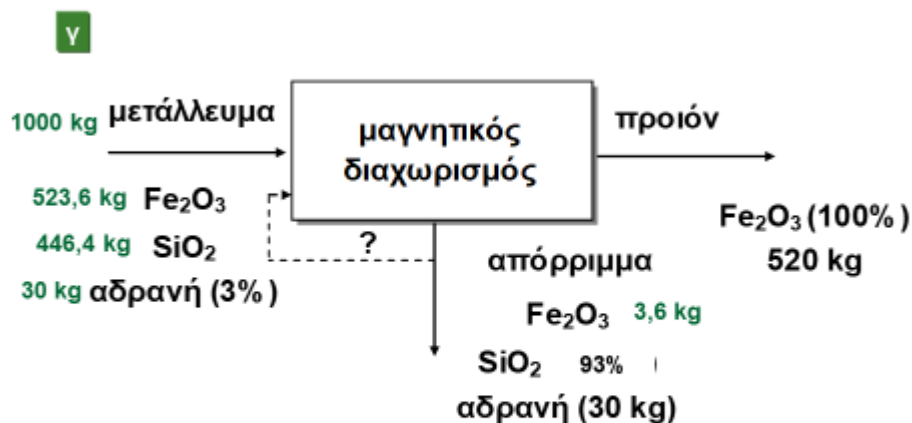
3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 2



■ Ισοζύγιο σιδήρου:

- $m_1 x = m_2 + m_3 a \Rightarrow 1000 \cdot 0,5236 = 520 + 480 \cdot a \Rightarrow$
 $a = 0,0075$ ή $0,75 \%$
- Δηλ., διαφεύγουν $480 \cdot 0,0075 = 3,6 \text{ kg}$

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 2



- Απόδοση διαχωρισμού = $\frac{520}{523,6} 100 = 99,31\%$

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 2

δ



Χωρίς ανακύκλωση

Κόστος = α' ύλη + επεξεργασία + διάθεση

Α' ύλη: $1 \text{ tn} \times 150 \text{ €/tn} = 150 \text{ €}$

επεξεργασία: $1 \text{ tn} \times 15 \text{ €/tn} = 15 \text{ €}$

διάθεση: $0,48 \text{ tn} \times 5 \text{ €/tn} = 2,4 \text{ €}$

Κόστος = 167,4 € / tn μεταλλεύματος

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 2

δ

- Κάθε φορά το 99,31% του Fe συλλέγεται ως προϊόν (απόδοση διαχωρισμού).
- Αν κάνω ανακύκλωση, θα έχω τη α' ύλη και το ανακυκλούμενο απόρριμμα που έχουν διαφορετικά κόστη
- Οπότε, προκειμένου να γίνει σύγκριση με την περίπτωση της ανακύκλωσης, θα πρέπει να ορισθεί μια κοινή βάση σύγκρισης
- Όπως το κόστος/tn προϊόντος
- Δηλ., $167,4 / 0,52 = 321,9 \text{ €/tn Fe}$

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 2

δ

- Άρα, χωρίς ανακύκλωση
 - Κόστος ανά tn προϊόντος = 321,9 €

Διαχωρισμός 1 φορά

$$\text{Κόστος} = \text{α' ύλη} + \text{επεξεργασία} = (1 \times 150) + (1 \times 15) = 165 \text{ €/tn α' ύλης}$$

$$165 / 0,52 = 317,3 \text{ €/tn προϊόντος}$$



3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 2

δ

- Άρα, χωρίς ανακύκλωση
 - Κόστος ανά tn προϊόντος = 321,9 €

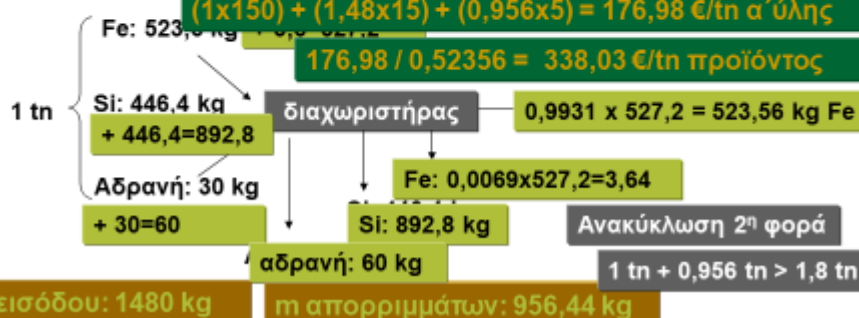
Διαχωρισμός 1 φορά

$$165 / 0,52 = 317,3 \text{ €/tn προϊόντος}$$

Ανακύκλωση

$$\text{Κόστος} = \text{α' ύλη} + \text{επεξεργασία} + \text{διάθεση} = (1 \times 150) + (1,48 \times 15) + (0,956 \times 5) = 176,98 \text{ €/tn α' ύλης}$$

$$176,98 / 0,52356 = 338,03 \text{ €/tn προϊόντος}$$



tn εισόδου: 1480 kg

tn απορριμμάτων: 956,44 kg

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 2

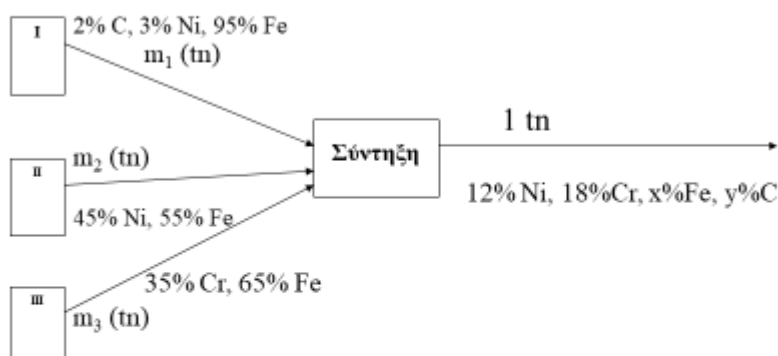
δ

- Άρα, χωρίς ανακύκλωση
 - Κόστος ανά τn προϊόντος = 321,9 €
- Με ανακύκλωση
 - Κόστος ανά τn προϊόντος = 338,03 €
 - *Γιατί το ανακυκλούμενο απόρριμμα φορτώνει τον διαχωριστήρα αδρανή μάζα χωρίς να συνεισφέρει σημαντικά σε ενεργή μάζα*
 - *Με αποτέλεσμα να αυξάνεται δυσανάλογα το κόστος επεξεργασίας*

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 3

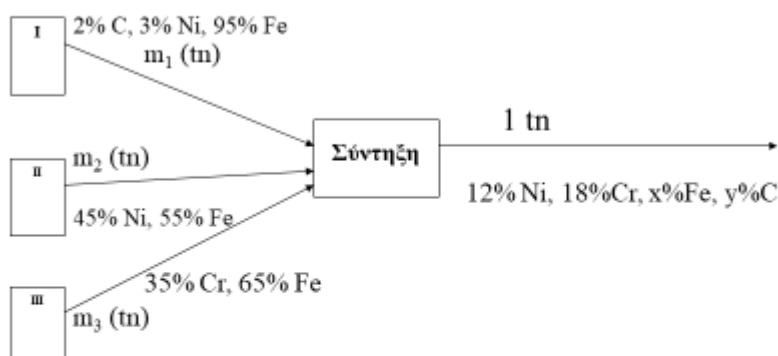
- Μεταλλουργική βιομηχανική μονάδα παραγωγής με σύντηξη ανοξείδωτου χάλυβα περιεκτικότητας 12% κ.β. σε Ni και 18% κ.β. σε Cr αγοράζει ως πρώτη ύλη απλό χάλυβα από ανακύκλωση περιεκτικότητας 2% κ.β. σε άνθρακα (C), 3% κ.β. σε Ni και 95% κ.β. σε Fe αξίας 1200 ευρώ/tn, η οποία συντήκεται (δηλ. λιώνεται/υγροποιείται μαζί) με σιδηρονικέλιο και σιδηροχρώμιο, τα οποία είναι προϊόντα άλλων μεταλλουργικών βιομηχανιών.
- Το σιδηρονικέλιο διατίθεται προς 1600 €/tn και περιέχει 45% κ.β. Ni και 55% κ.β. Fe.
- Το σιδηροχρώμιο διατίθεται προς 1400 €/tn και περιέχει 35% κ.β. Cr και 65% κ.β. Fe.
- Να προσδιορίσετε την απαιτούμενη ποσότητα (σε kg) πρώτων υλών για την παραγωγή 1 tn προϊόντος καθώς και τη δαπάνη για την προμήθεια των πρώτων υλών.

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 3



- Στα ισοζύγια ξεκινώ με τα στοιχεία του συστήματος που είναι πιο απλά (δηλ., που αυτά που έχουν μία είσοδο ή/και έξοδο)
- Ο σίδηρος έχει 3 εισόδους
- Το νικέλιο έχει 2
- Το χρώμιο έχει 1
- Ο άνθρακας έχει 1 (αλλά δεν γνωρίζουμε την έξοδο)

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 3



- Είναι προφανές, επίσης, ότι οι μάζες σιδήρου, νικελίου, χρωμίου και άνθρακα στο τελικό προϊόν, συνιστούν το άθροισμα των αντίστοιχων ποσοτήτων στις πρώτες ύλες.

3.6.2. Υπολογισμός σύνταξης προϊόντων : 3



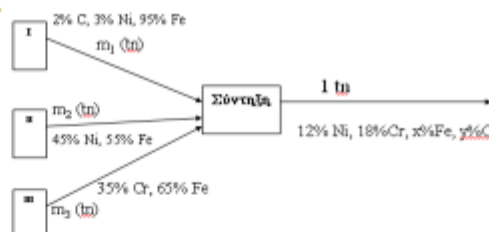
- Ισοζύγιο Cr: $0,35m_3 = 1 \cdot 0,18 \Rightarrow m_3 = 0,514 \text{ tn}$
- Ισοζύγιο Ni: $0,03m_1 + 0,45m_2 = 1 \cdot 0,12 \quad (1)$
- Δεν ξέρω ξεχωριστά για το σίδηρο και τον άνθρακα, αλλά ξέρω ότι οι περιεκτικότητές τους στο τελικό προϊόν αθροίζονται σε $100 - 12 - 18 = 70\%$ ή $0,7$
- Άρα θα πάρω τα ισοζύγια τους μαζί.
- Ισοζύγιο Fe και C:
 - $0,95m_1 + 0,02m_1 + 0,55m_2 + 0,65 \cdot 0,514 = 0,7 \cdot 1 \Rightarrow$
 - $0,97m_1 + 0,55m_2 = 0,3659 \quad (2)$

3.6.2. Υπολογισμός σύνταξης προϊόντων : 3



- $0,03m_1 + 0,45m_2 = 0,12 \quad (1)$
- $0,97m_1 + 0,55m_2 = 0,3659 \quad (2)$
 - $m_1 = 0,219 \text{ tn}$
 - $m_2 = 0,267 \text{ tn}$

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 3

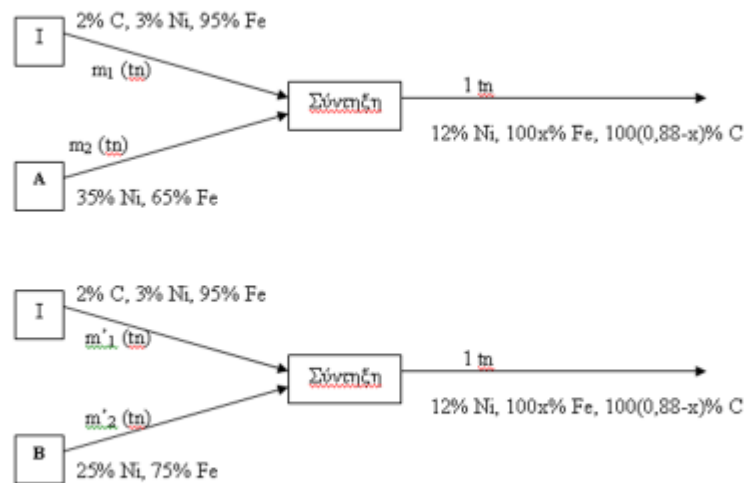


- Η απαιτούμενη ποσότητα πρώτων υλών είναι:
 - Ανακυκλωμένος χάλυβας: 219 kg
 - Σιδηρονικέλιο: 267 kg
 - Σιδηροχρώμιο: 514 kg
- Κόστος πρώτων υλών
 - $(0,219 \cdot 1200) + (0,267 \cdot 1600) + (0,514 \cdot 1400) = 1409,52 \text{ €}$

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 4

- Μεταλλουργική βιομηχανική μονάδα παραγωγής με σύντηξη ανοξείδωτου χάλυβα περιεκτικότητας 12% κ.β. σε Ni αγοράζει ως πρώτη ύλη απλό χάλυβα από ανακύκλωση περιεκτικότητας 2% κ.β. σε άνθρακα (C), 3% κ.β. σε Ni και 95% κ.β. σε Fe αξίας 1200 ευρώ/tn, η οποία συντήκεται (δηλ. λιώνεται/υγροποιείται μαζί) με σιδηρονικέλιο, που είναι δυνατό να αγοράσει από δυο προμηθευτές, A και B.
- Ο πρώτος προμηθευτής (δηλ. ο A) διαθέτει σιδηρονικέλιο περιεκτικότητας 35% κ.β. σε Ni και 65% κ.β. σε Fe, προς 1600 ευρώ/tn.
- Ο δεύτερος προμηθευτής (δηλ. ο B) διαθέτει σιδηρονικέλιο περιεκτικότητας 25% κ.β. σε Ni και 75% κ.β. σε Fe, προς 1400 ευρώ/tn.
- Από ποιον προμηθευτή συμφέρει η αγορά σιδηρονικελίου, με κριτήριο την ελαχιστοποίηση του κόστους;

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 4



3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 4

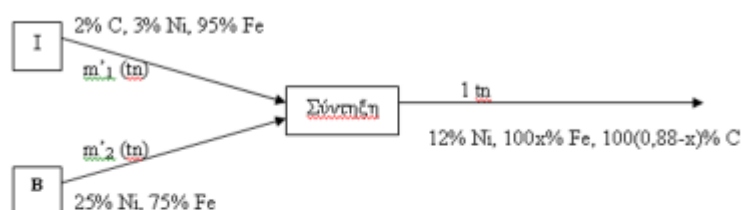
- Πρέπει να βρω τις μάζες των πρώτων υλών A και B, δεδομένης ίδιας ποσότητας και ίδιας σύστασης παραγόμενου προϊόντος.
- Ας ξεκινήσουμε από τον προμηθευτή A

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 4



- Ισοζύγιο Ni:
 - $0,03m_1 + 0,35m_2 = 0,12 \cdot 1$
 - $\Rightarrow 0,03m_1 + 0,35m_2 = 0,12 \quad (1)$
- Ισοζύγιο Fe+C:
 - $0,97m_1 + 0,65m_2 = 1 - 0,12$
 - $\Rightarrow 0,97m_1 + 0,65m_2 = 0,88 \quad (2)$
- $m_1 = 0,721$ και $m_2 = 0,281$
- Κόστος = $(0,721 \cdot 1200) + (0,281 \cdot 1600) = 1314,8 \text{ €}$

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 4



- Ισοζύγιο Ni:
 - $0,03m_1 + 0,25m_2 = 0,12 \cdot 1$
 - $\Rightarrow 0,03m_1 + 0,25m_2 = 0,12 \quad (1)$
- Ισοζύγιο Fe+C:
 - $0,97m_1 + 0,75m_2 = 1 - 0,12$
 - $\Rightarrow 0,97m_1 + 0,75m_2 = 0,88 \quad (2)$
- $m_1 = 0,591$ και $m_2 = 0,409$
- Κόστος = $(0,591 \cdot 1200) + (0,409 \cdot 1400) = 1281,8 \text{ €}$

Συμφέρει ο
προμηθευτής Β

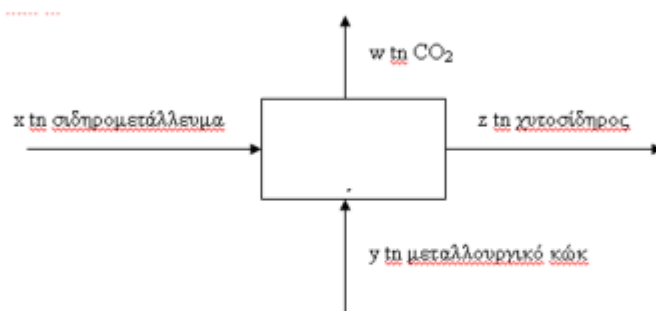
3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 5

- Για την παραγωγή χυτοσιδήρου (περιεκτικότητας 5% κ.β. σε C) σε υψικάμινο χρησιμοποιείται σιδηρομετάλλευμα περιεκτικότητας
 - 8% κ.β. σε μονοξείδιο του σιδήρου (FeO),
 - 52% κ.β. σε αιματίτη (Fe_2O_3),
 - 24% κ.β. σε μαγνητίτη (Fe_3O_4) και
 - 16% κ.β. σε άλλα αδρανή συστατικά.
- Το εκλυόμενο από τις δράσεις αναγωγής και την καύση του μεταλλουργικού κωκ (περιεκτικότητας 94% κ.β. σε C) διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) είναι το πλέον σημαντικό αέριο από αυτά που ευθύνονται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου (greenhouse effect) που συνεπάγεται θερμική ρύπανση σε πλανητική κλίμακα.

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 5

- Η ΕΕ έχει ήδη ζητήσει από τα κράτη μέλη να υπολογίσουν τις εκπομπές σε CO_2 προκειμένου να επιβληθεί περιβαλλοντικός φόρος σε μια προσπάθεια μείωσης των εκπομπών.
- α) Να υπολογίσετε τον λόγο εκλυόμενης μάζας CO_2 (σε tn) ανά tn χυτοσιδήρου.
- β) Να εκτιμηθεί το κόστος σε ν.μ./tn χυτοσιδήρου όπως αναμένεται ότι θα διαμορφωθεί με συνεκτίμηση του περιβαλλοντικού φόρου, ο οποίος θα ανέλθει σε 15 ν.μ./tn CO_2 .

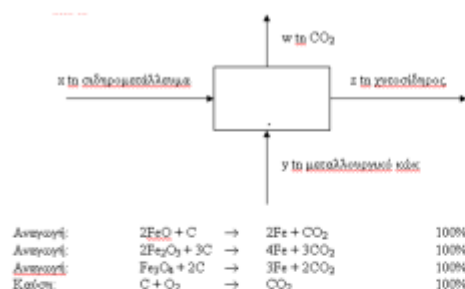
3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 5



Αναγωγή:	$2\text{FeO} + \text{C} \rightarrow$	$2\text{Fe} + \text{CO}_2$	100%
Αναγωγή:	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow$	$4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$	100%
Αναγωγή:	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{C} \rightarrow$	$3\text{Fe} + 2\text{CO}_2$	100%
Καύση:	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow$	CO_2	100%

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 5

- Ο ρόλος του άνθρακα (C), που είναι το κύριο συστατικό του μεταλλουργικού κώκ, στην παραγωγική διαδικασία, είναι ο εξής:
 - ένα μέρος του ευρίσκεται στον παραγόμενο χυτοσίδηρο και
 - η υπόλοιπη μάζα του καταναλώνεται
 - κατά 42% στις παραπάνω αναγωγικές δράσεις και
 - κατά 58% στην καύση για τη θέρμανση των υλικών στους 1150°C, περίπου.
- Δίνονται: AB Fe: 56, O: 16, C: 12.
- Κόστος αγοράς πρώτων υλών:
 - σιδηρομετάλλευμα = 72 ν.μ./tn,
 - Μεταλλουργικό κώκ = 62 ν.μ./tn
- Λοιπό μεταβλητό κόστος = 147 ν.μ./tn χυτοσιδήρου

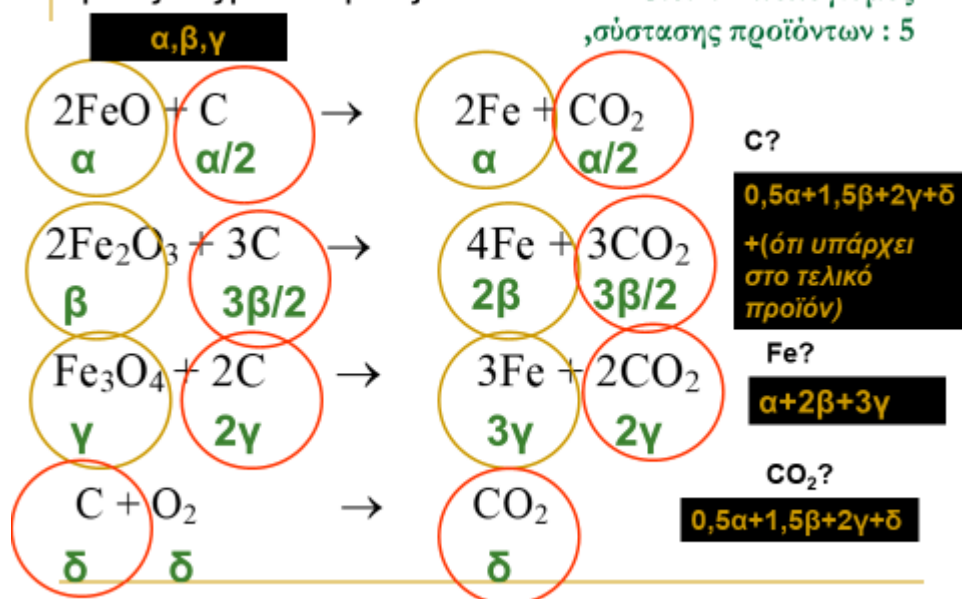


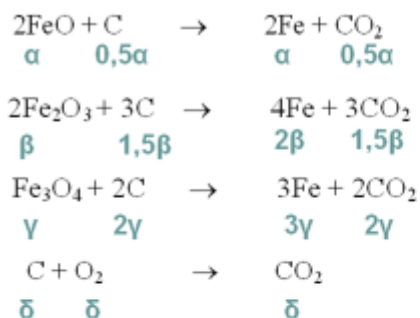
3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 5

- Το συγκεκριμένο θέμα παρουσιάζει τη δυσκολία του υπολογισμού του ισοζυγίου στις μετατροπές της α' ύλης.
- Το σιδηρομετάλλευμα αποτελείται από 3 συστατικά, τα οποία ανάγονται στοιχειομετρικά με τον άνθρακα.
- Μέρος του άνθρακα χρησιμοποιείται για την παραγωγή θερμότητας.
- Όλες οι αντιδράσεις συνεισφέρουν στην παραγωγή των w το CO_2 .
- Στις περιπτώσεις μετατροπών, ξεκινάμε πάντα από τη στοιχειομετρία.

Πρώτες ύλες μεταλλεύματος?

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 5





3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 5

Το ερώτημα (α) ζητάει το παραγόμενο διοξείδιο άνθρακα (w) ανά τη παραγόμενο προϊόντος.

Από τη στοιχειομετρία, έχω (Mmoles):

- Α' ύλη: $\alpha + \beta + \gamma$ (1)
- C: $0,5\alpha + 1,5\beta + 2\gamma + \delta + (\text{C προϊόν})$ (2)
- Fe: $\alpha + 2\beta + 3\gamma$ (3)
- CO_2 : $0,5\alpha + 1,5\beta + 2\gamma + \delta$ (4)

- Πρέπει να κάνω όλα τα ισοζύγια
- Μπορώ να θεωρήσω ότι παράγεται 1 τη προϊόντος, δηλ., $z=1$

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 5

- Α' ύλη
 - Οι x τη περιέχουν:
 - FeO: 8% $\rightarrow 0,08x$ tn
 - MB: $56+16=72 \rightarrow 0,08x/72$ Mmoles = $0,00111x = \alpha$
 - Fe_2O_3 : 52% $\rightarrow 0,52x$ tn
 - MB: $56*2+16*3= 160 \rightarrow$
 - $0,52x/160$ Mmoles = $0,00325x = \beta$
 - Fe_3O_4 : 24% $\rightarrow 0,24x$ tn
 - MB: $56*3+16*4=232 \rightarrow$
 - $0,24x/232$ Mmoles = $0,00103x = \gamma$
 - 16% αδρανή $\rightarrow 0,16x$
 - Δεν μπορώ να κάνω κάτι άλλο με την α' ύλη γιατί δεν ξέρω το x.
 - Μπορώ, όμως, να τα χρησιμοποιήσω στα άλλα ισοζύγια

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 5

- Fe

- Από τη στοιχειομετρία παράγονται:

- $\alpha + 2\beta + 3\gamma$ (3)

- H

- $0,00111x + 2 \cdot 0,00325x + 3 \cdot 0,00103x = 0,0107x$

- MB: $56 \rightarrow 0,0107x \cdot 56 = 0,6x \text{ tn}$

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 5

- Στο τελικό προϊόν ($z=1 \text{ tn}$) το 5% ($0,05 \text{ tn}$) είναι C, οπότε το 95% ($0,95 \text{ tn}$) είναι:

- Αφού δεν υπάρχει άλλη έξοδος, τα αδρανή περιέχονται στο τελικό προϊόν.

- $0,16x$

- Και ο παραγόμενος σίδηρος

- $0,6x$

- Δηλ., $0,16x + 0,6x = 0,95 \Rightarrow x = 1,25 \text{ tn}$

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 5

■ C

□ Δεν γνωρίζω τα Mmoles της καύσης, γι'αυτό θα ασχοληθώ με τον C που λαμβάνει μέρος στις αναγωγές:

■ $0,5\alpha + 1,5\beta + 2\gamma \quad (2)$

■ ή

□ $0,5 * 0,00111x + 1,5 * 0,00325x + 2 * 0,00103x$
 $= 0,00749x$

□ $= 0,00749 * 1,25 = 0,0094$

□ MB: 12 $\rightarrow 0,0094 * 12 = 0,11 \text{ tn}$

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 5

■ Δηλ., ο C που καταναλώνεται στις αναγωγικές αντιδράσεις είναι 0,11 tn

■ Δηλ., το 42% της ποσότητας του C που καταναλώνεται στις μετατροπές είναι 0,11 tn.

■ Δηλ., όλη η ποσότητα του C που καταναλώνεται στις μετατροπές είναι $0,11 / 0,42 = 0,26 \text{ tn}$

■ Άρα, στην καύση πηγαίνει το 58% των 0,26 tn.

■ Δηλ., το $0,58 * 0,26 = 0,15 \text{ tn}$

□ MB=12 $\rightarrow 0,15 / 12 = 0,0125 \text{ Mmoles} = \delta$

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 5

- Ας δούμε λίγο το ισοζύγιο του C
- αναγωγές + καύση + προϊόν
 - Αναγωγές + καύση = 0,26 tn
 - Προϊόν = 5% z = 0,05 * 1 = 0,05 tn
 - Σύνολο = 0,26+0,05=0,31 tn καθαρός C
 - Αυτός προέρχεται από μεταλλουργικό κωκ και αποτελεί το 94% του κωκ
 - Δηλ., το κωκ που χρησιμοποιήθηκε είναι
 - $0,31/0,94 = 0,33$ tn

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 5

- CO₂
 - Πλέον γνωρίζω τα πάντα:
 - $0,5\alpha + 1,5\beta + 2\gamma + \delta$ (4)
 - ή
 - $0,5 * 0,00111 * 1,25 + 1,5 * 0,00325 * 1,25 + 2 * 0,00103 * 1,25 + 0,0125 = 0,022$ Mmoles
 - MB: $12 + 16 * 2 = 44 \rightarrow 0,022 * 44 = 0,968$ tn

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 5

- (α) Περιβαλλοντικός δείκτης: $\text{tn CO}_2/\text{tn}$ προϊόντος
 - Θεώρησα από την αρχή 1 tn προϊόντος
 - Δηλ., ο δείκτης είναι:
 - **$0,968 \text{ tn CO}_2/\text{tn}$ προϊόντος**

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 5

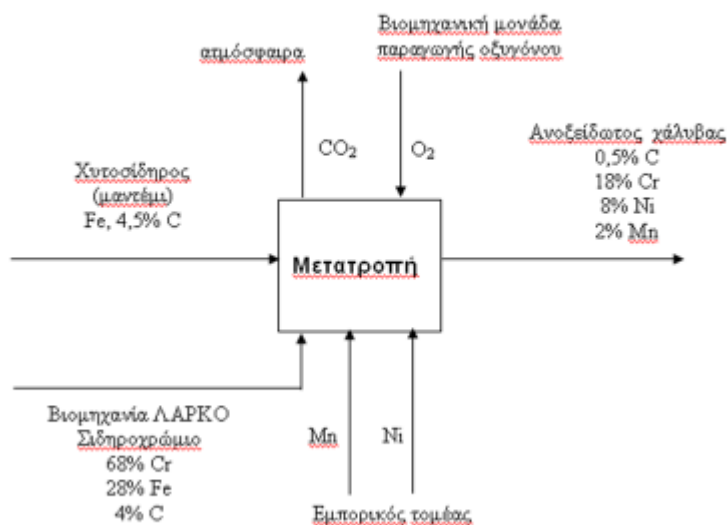
- (β) Κόστος/ tn προϊόντος
 - Κόστος αγοράς σιδ/τος + Κόστος αγοράς κωκ + Λοιπό μεταβλητό κόστος + Κόστος εκλυόμενου διοξειδίου
 - Κόστος αγοράς σιδ/τος: $72 \text{ v.}\mu/\text{tn}$
 - $1,25 * 72 = 90 \text{ v.}\mu.$
 - Κόστος αγοράς κωκ: $62 \text{ v.}\mu./\text{tn}$
 - $0,33 * 62 = 20,46 \text{ v.}\mu.$
 - Λοιπό μεταβλητό κόστος: $147 \text{ v.}\mu./\text{tn}$ χυτοσιδήρου
 - $147 * 1 = 147 \text{ v.}\mu.$
 - Κόστος εκλυόμενου διοξειδίου: $15 \text{ v.}\mu./\text{tn CO}_2$
 - $0,968 * 15 = 14,52 \text{ v.}\mu.$

Συνολικό κόστος = $90 + 20,46 + 147 + 14,52 = 271,98 \text{ v.}\mu$

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 6

- Ένα χαλυβουργείο παράγει ανοξείδωτο χάλυβα (0,5% C, 18% Cr, 8% Ni, 2% Mn) από αρχικές πρώτες ύλες
 - χυτοσίδηρο (4,5% C),
 - νικέλιο (100% Ni),
 - μαγγάνιο (100% Mn) και
 - κράμα σιδηροχρωμίου (68% Cr, 28% Fe, 4% C) προερχόμενο από τη μεταλλουργική μονάδα επεξεργασίας σιδηροχρωμίτη ΛΑΡΚΟ.

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 6



3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 6

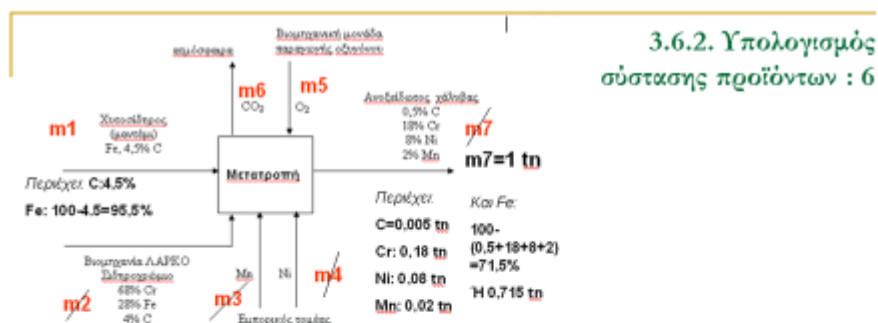
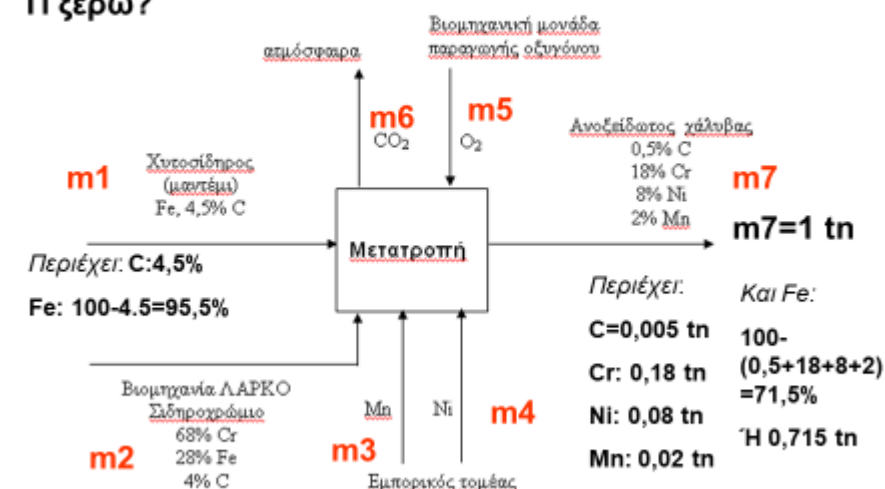
- (α) Να υπολογιστεί το κόστος πρώτων υλών (χυτοσίδηρος, O_2 , Ni, Mn, σιδηροχρώμιο) σε ευρώ ανά τη ανοξείδωτου χάλυβα.
- (β) Να υπολογίσετε την επιβάρυνση της ατμόσφαιρας σε διοξείδιο του άνθρακα ($kg CO_2$ /τη ανοξείδωτου χάλυβα), το οποίο προκαλεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου που ευθύνεται για προοδευτική αλλαγή κλίματος λόγω θέρμανσης του πλανήτη (global warming).

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 6

- Δίνονται:
 - Οι συστάσεις % είναι κατά βάρος.
 - Οι τιμές πρώτων υλών είναι: χυτοσίδηρος 60 ευρώ/τη, O_2 2,2 ευρώ/ Nm^3 , σιδηροχρώμιο 600 ευρώ/τη, Ni 800 ευρώ/τη και Mn 815 ευρώ/τη.
 - Η αντίδραση $C + O_2 \rightarrow CO_2$ έχει απόδοση 100%.
 - Τα ατομικά βάρη είναι: C=12, O=16.
 - Ο γραμμομοριακός όγκος ιδανικού αερίου σε Κ.Σ. είναι $V_{mol} = 22,4$ L.

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 6

Τί ξέρω?



3.6.2. Υπολογισμός
σύστασης προϊόντων : 6

Συνολικό ισοζύγιο μάζας:

$$m1+m2+m3+m4+m5=m6+m7 \Rightarrow m1+m2+m3+m4+m5=m6+1 \quad (1)$$

Ισοζύγιο Mn:

$$m3=0,02 \quad (2)$$

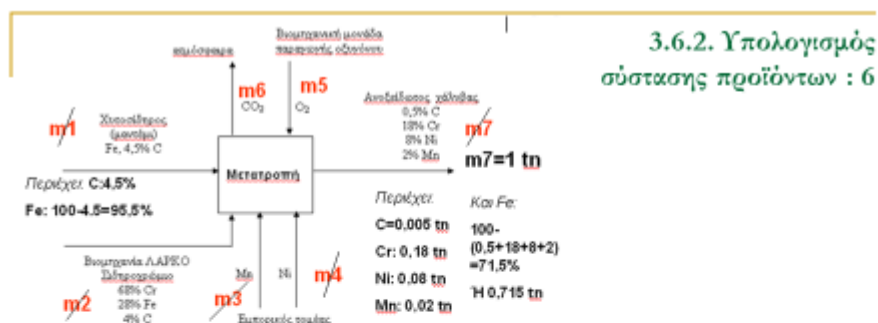
Ισοζύγιο Ni:

$$m4=0,08 \quad (3)$$

Ισοζύγιο Cr:

$$0,68m2=0,18 \Rightarrow m2=0,2647 \quad (4)$$

Τί βρήκαμε μέχρι τώρα?



ισοζύγιο Fe:

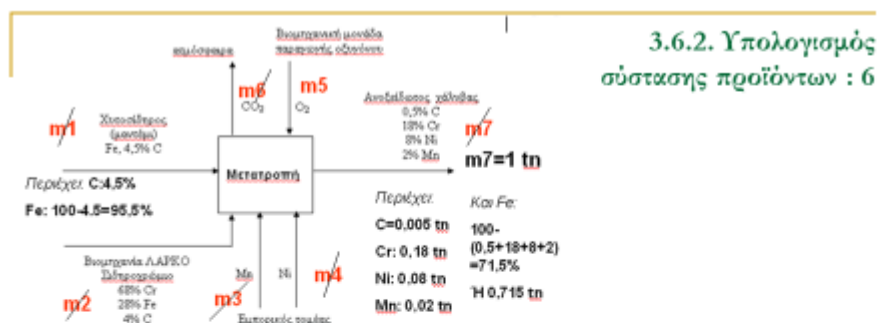
$$0,955m_1 + 0,28m_2 = 0,715 \Rightarrow 0,955m_1 + 0,28 \cdot 0,2647 = 0,715 \Rightarrow m_1 = 0,671$$

ισοζύγιο C:

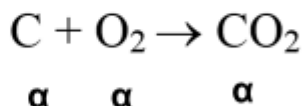
$$0,045m_1 + 0,04m_2 = [\text{o C στο CO}_2] + 0,005 \Rightarrow$$

$$0,045 \cdot 0,671 + 0,04 \cdot 0,2647 = [\text{o C στο CO}_2] + 0,005 \Rightarrow$$

$$0,04 = [\text{o C στο CO}_2] + 0,005 \Rightarrow [\text{o C στο CO}_2] = 0,035$$



Να δούμε λίγο την m6 (μετατροπή)



Η μάζα που βρήκαμε (0,035) αντιστοιχεί στον C που περιέχεται στο διοξείδιο

→ Στη μάζα του C που αντιδρά με το οξυγόνο

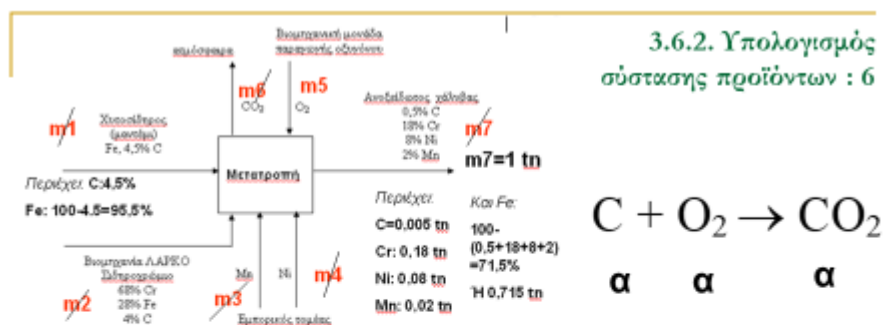
→ MB=12

→ Δηλ., $0,035/12 = 0,0029 \text{ Mmoles} = \alpha$

Παράγεται α CO₂

MB=44

CO₂: $44 \cdot 0,0029 = 0,1276 \text{ tn} = m_6$



Σχετικά με m5 υπάρχουν δύο δυνατότητες:

(α) από το γενικό ισοζύγιο:

$$m1+m2+m3+m4+m5=m6+1 \quad (1) \Rightarrow m5=m6+1-(m1+m2+m3+m4)$$

$$=0,1276+1-(0,671+0,2647+0,02+0,08) = 0,093 \text{ tn}$$

(β) από τη στοιχειομετρία:

$$\alpha=0,0029 \text{ Mmoles}$$

$$MB: 32 \rightarrow m5=0,0029*32=0,093 \text{ tn}$$

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 6

■ Τί βρήκαμε;

- Χυτοσίδηρος - m1: 0,671 tn
- Σιδηροχρώμιο - m2: 0,2647 tn
- Μαγνήσιο - m3: 0,02 tn
- Νικέλιο - m4: 0,08 tn
- Οξυγόνο - m5: 0,093 tn
- Διοξείδιο - m6: 0,1276 tn
- Ανοξείδωτος χάλυβας - m7: 1 tn

- Χυτοσίδηρος – m1: 0,671 tn
- Σιδηροχρώμιο – m2: 0,2647 tn
- Μαγγάνιο – m3: 0,02 tn
- Νικέλιο – m4: 0,08 tn
- Οξυγόνο – m5: 0,093 tn
- Διοξειδίο – m6: 0,1276 tn
- Ανοξείδωτος χάλυβας – m7: 1 tn

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 6

- **(α) Κόστος α' υλών**
- Χυτοσίδηρος - m1: 0,671 tn *60 = 40,26 €
- Σιδηροχρώμιο – m2: 0,2647 tn *600 = 158,82 €
- Μαγγάνιο – m3: 0,02 tn * 815 = 16,3 €
- Νικέλιο – m4: 0,08 tn *800 = 64 €
- Οξυγόνο – m5: 0,093 tn αλλά η τιμή δίνεται σε μονάδες όγκου

- Χυτοσίδηρος – m1: 0,671 tn →40,26 €
- Σιδηροχρώμιο – m2: 0,2647 tn →158,82 €
- Μαγγάνιο – m3: 0,02 tn → 16,3€
- Νικέλιο – m4: 0,08 tn → 64€
- Οξυγόνο – m5: 0,093 tn
- Διοξειδίο – m6: 0,1276 tn
- Ανοξείδωτος χάλυβας – m7: 1 tn

3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 6.

- **(α) Κόστος α' υλών**
- Πρέπει να κάνω μετατροπή βάσει γραμμομοριακής αναλογίας
 - αφού δίνεται ο γραμμομοριακός όγκος και η τιμή δίνεται ανά κανονικό κυβικό μέτρο (Nm³)
 - Οι 0,093 tn προέρχονται από 0,0029 Mmoles που καταλαμβάνουν όγκο ίσο με $0,0029 \times 10^6 \text{ (moles)} \times 22,4 \text{ L/mole} = 0,065 \times 10^6 \text{ L}$
 - 1 m³ είναι 1000 L → $0,065 \times 10^6 / 1000 = 65 \text{ Nm}^3$
 - Κόστος οξυγόνου: $65 \times 2,2 = 143 \text{ €}$
- Συνολικό κόστος α' υλών: 422,4 €

- Χυτοσίδηρος – m1: 0,671 tn → 40,26 €
- Σιδηροχρώμιο – m2: 0,2647 tn → 158,82 €
- Μαγγάνιο – m3: 0,02 tn → 16,3€
- Νικέλιο – m4: 0,08 tn → 64€
- Οξυγόνο – m5: 0,093 tn → 143€
- Διοξείδιο – m6: 0,1276 tn
- Ανοξείδωτος χάλυβας – m7: 1 tn

**3.6.2. Υπολογισμός
σύστασης προϊόντων : 6**

- **(β) περιβαλλοντικός δείκτης**
- **tn CO₂/tn χάλυβα = 0,1276**

5. Βωξίτης και Αλουμίνα

Ο βωξίτης είναι αργιλοπυριτικό ορυκτό το οποίο έχει υποστεί αποσάθρωση σε υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζοντας υδροξείδια του αργιλίου ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Al}(\text{OH})_3$). Πετρώματα που περιέχουν > 45% συγκεντρώσεις υδροξειδίων του αργιλίου ονομάζονται βωξίτες. Το χρώμα των βωξιτών εξαρτάται από τη σύσταση τους και ιδιαίτερα από την παρουσία των οξειδίων ή υδροξειδίων του σιδήρου. Διακρίνουμε: Κόκκινους ή καστανοκόκκινους (παρουσία αιματίτη), Κίτρινους (παρουσία γκαιτίτη), Γκρίζους με μικρό ποσοστό οξειδίων του σιδήρου και Λευκούς (απουσία οξειδίων του σιδήρου). Ο βωξίτης είναι το κυριότερο συστατικό για την παραγωγή αλουμίνας, αλουμινούχων τσιμέντων, ορυκτών ινών, ως συστατικό στην παραγωγή τσιμέντων τύπου Portland και ως ρυθμιστής της σκωρίας στην παραγωγή σιδήρου. Άλλες χρήσεις περιλαμβάνουν την παραγωγή, π.χ., λειαντικών και τεχνητού κορούνδιου.

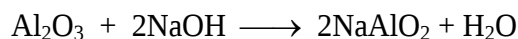
Ο βωξίτης στην Ελλάδα χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή αλουμίνας. Τα κυριότερα κοιτάσματα βρίσκονται στις ορεινές περιοχές Παρνασσού και Γκιώνας, στην κεντρική Ελλάδα, περίπου 200 χλμ. ΝΔ της Αθήνας, στην Εύβοια, στη Λοκρίδα, στο Δομοκό, στη ΝΑ Θεσσαλία, στο Καλλίδρομο και στη Σκόπελο, η εξόρυξη των οποίων γίνεται σε επιφανειακά και υπόγεια μεταλλεία. Στα κοιτάσματα του Παρνασσού η εκμετάλλευση του βωξίτη ξεκινά από τη δεκαετία του '30 και μέχρι το 1938 η παραγωγή είχε φτάσει το 5% της παγκόσμιας παραγωγής. Σήμερα η ελληνική παραγωγή φτάνει το 1,7% της παγκόσμιας παραγωγής και το 60% της Ευρωπαϊκής. Μετά την εξόρυξη, ο βωξίτης μεταφέρεται στην Ιτέα στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας, διαχείρισης και φόρτωσης.

Η αλουμίνα είναι το βιομηχανικό προϊόν που παράγεται από το μέταλλευμα του βωξίτη και χρησιμοποιείται για την παραγωγή πρωτόχυτου αλουμινίου, αλλά και άλλων μη μεταλλουργικών προϊόντων (λειαντικά και μονωτικά υλικά, πυρίμαχα, απορρυπαντικά φάρμακα και για την επεξεργασία του νερού). Η αλουμίνα, μπορεί να είναι ένυδρη ή άνυδρη, ανάλογα με το βαθμό επεξεργασίας της. Η άνυδρη, γνωστή ως μεταλλουργική αλουμίνα, προκύπτει από το ψήσιμο της ένυδρης και την αφαίρεση των περιεχόμενων ποσοτήτων νερού.

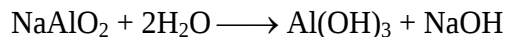
Συνολικά η βιομηχανία αλουμινίου (πρωτόχυτο, δευτερόχυτο αλουμίνιο, προϊόντα έλασης, τελικά προϊόντα κλπ) αποτελεί το σημαντικότερο βιομηχανικό κλάδο μη-σιδηρούχων μετάλλων στην Ελλάδα με 2,5 χιλιάδες εμπλεκόμενες μικρές και μεγάλες επιχειρήσεις, 40 χιλιάδες θέσεις εργασίας και ετήσιο κύκλο εργασιών πάνω από 2,5 δις € που αντιστοιχεί σε μια συνεισφορά 1% περίπου στο εθνικό προϊόν και πάνω από 8% στις εξαγωγές της χώρας.

Η παραγωγή του αλουμινίου ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

I. Διαλυτοποίηση βωξίτη



II. Υδρολυτική διάσπαση

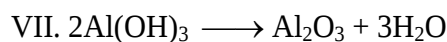


III. Διήθηση (απώλειες σε NaOH και $\text{Al}(\text{OH})_3$ 7%)

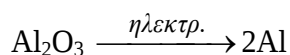
IV. Πλύση (απώλειες σε $\text{Al}(\text{OH})_3$ 2%)

V. Ξήρανση (αμελητέες απώλειες σε $\text{Al}(\text{OH})_3$)

VI. Πύρωση



VIII. Ηλεκτρόλυση



5.1. Εφαρμογές

1. Σχεδιάζεται η ίδρυση εργοστασίου καθετοποιημένης παραγωγής αλουμινίου (Al) από βωξίτη στη Βοιωτία. Υπάρχουν δύο προμηθευτές βωξίτη, Α και Β, που εκμεταλλεύονται αντίστοιχα κοιτάσματα. Να επιλέξετε προμηθευτή με κριτήριο τη μεγιστοποίηση του κέρδους.

Δίνονται: Καθαρότητα βωξίτη κοιτάσματος Α 48% κ.β. σε Al_2O_3 . Καθαρότητα βωξίτη κοιτάσματος Β 58% κ.β. σε Al_2O_3 . Τιμή βωξίτη κοιτάσματος Α 30 ευρώ/tn. Τιμή βωξίτη κοιτάσματος Β 34 ευρώ/tn. Η τιμή αγοράς ηλεκτρικής ενέργειας από μεγάλες ηλεκτροβόρες βιομηχανικές μονάδες, όπως του αλουμινίου, είναι 0,07 ευρώ/kWh. Η τιμή ισορροπίας του αλουμινίου στο διεθνές χρηματιστήριο μετάλλων του Λονδίνου είναι 1350 ευρώ/tn Al. Οι λοιπές δαπάνες επεξεργασίας στο Στάδιο (I) είναι 10 ευρώ/tn βωξίτη. Οι λοιπές δαπάνες επεξεργασίας στο Στάδιο (II) (εκτός ηλεκτρικής ενέργειας) είναι 35 ευρώ/tn Al.

Στάδιο I:

Παραγωγή καθαρής αλουμίνας (Al_2O_3)

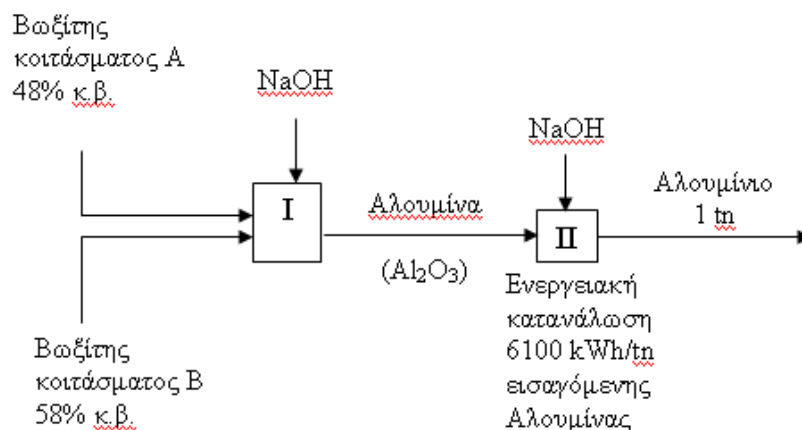
απόδοση 85%

Στάδιο II:

Παραγωγή καθαρού αλουμινίου (Al): $\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{ηλεκτρόλυση}} 2\text{Al}$

απόδοση 90%

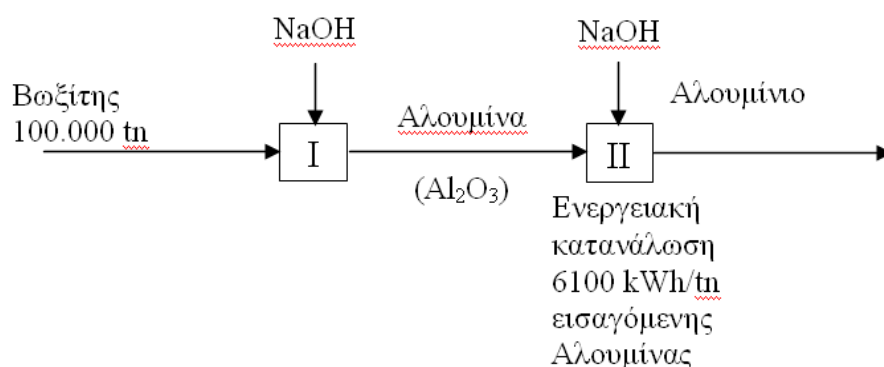
Ατομικά Βάρη: Al = 27, O = 16.



5.2. Ειδικά θέματα

5.2.1. Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής

1. Σχεδιάζεται η ίδρυση εργοστασίου καθετοποιημένης παραγωγής αλουμινίου (Al) ή μόνον αλουμίνας (Al₂O₃) από βωξίτη στη Βοιωτία, δυναμικότητας επεξεργασίας 100.000 tn βωξίτη ανά μήνα. Με ποια μέγιστη τιμή αγοράς ηλεκτρικής ενέργειας συμφέρει (οριακά) η παραγωγή / πώληση αλουμινίου και όχι αλουμίνας;



Δίνονται: Καθαρότητα βωξίτη 52% κ.β. σε Al₂O₃. Τιμή βωξίτη 30 ευρώ/tn. Τιμή πώλησης αλουμίνας 190 EURO/tn. Η τιμή αγοράς ηλεκτρικής ενέργειας από μεγάλες ηλεκτροβόρες βιομηχανικές μονάδες, όπως του αλουμινίου, είναι x ευρώ/kWh. Η τιμή ισορροπίας του αλουμινίου στο διεθνές χρηματιστήριο μετάλλων του Λονδίνου είναι 1350 ευρώ/tn Al. Οι λοιπές δαπάνες επεξεργασίας στο Στάδιο (I) είναι 10 ευρώ/tn βωξίτη. Οι λοιπές δαπάνες επεξεργασίας στο Στάδιο (II) (εκτός ηλεκτρικής ενέργειας) είναι 15 ευρώ/tn αλουμίνας.

Στάδιο I:

Παραγωγή καθαρής αλουμίνας (Al₂O₃)

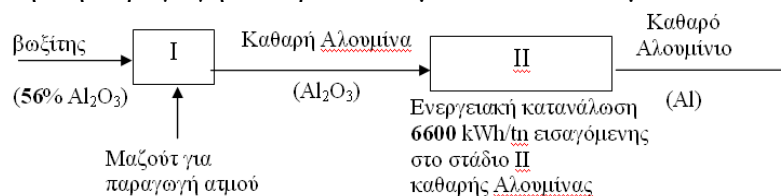
απόδοση 85%

Στάδιο II:

Παραγωγή καθαρού αλουμινίου (Al): Al₂O₃ $\xrightarrow{\text{ηλεκτρόλυση}}$ 2Al απόδοση 90%

Ατομικά Βάρη: Al = 27, O = 16.

2. Για την παραγωγή καθαρού αλουμινίου χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη βωξίτης Παρνασσού με περιεκτικότητα **56%**κ.β. σε αλουμίνα (Al_2O_3). Η απόδοση του σταδίου I, δηλ. η παραγωγή καθαρής αλουμίνας από βωξίτη, είναι **81%** και η απόδοση του σταδίου II, δηλ. η παραγωγή καθαρού αλουμινίου από αλουμίνα, είναι **93%**.

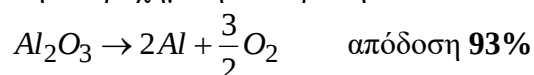


Να υπολογίσετε το κόστος παραγωγής σε ευρώ ανά τn τελικού προϊόντος (καθαρού αλουμινίου).

- Τιμή αγοράς βωξίτη 30 ευρώ/tn
- Τιμή αγοράς kWh 0,05 ευρώ
- Δαπάνη αγοράς μαζούτ 6 ευρώ/tn βωξίτη
- Λοιπές δαπάνες επεξεργασίας στο Στάδιο I 10 ευρώ/tn βωξίτη
- Λοιπές δαπάνες επεξεργασίας στο Στάδιο II 20 ευρώ/tn αλουμίνας

Αν λόγω αύξησης της τιμής του πετρελαίου αυξηθεί κατά **30%** τόσο η τιμή του μαζούτ όσο και της kWh, να υπολογίσετε το ποσοστό (%) αύξησης του συνολικού κόστους του παραγόμενου προϊόντος (καθαρού αλουμινίου).

Δίνονται: Η ηλεκτροχημική αντίδραση στο Στάδιο II είναι:

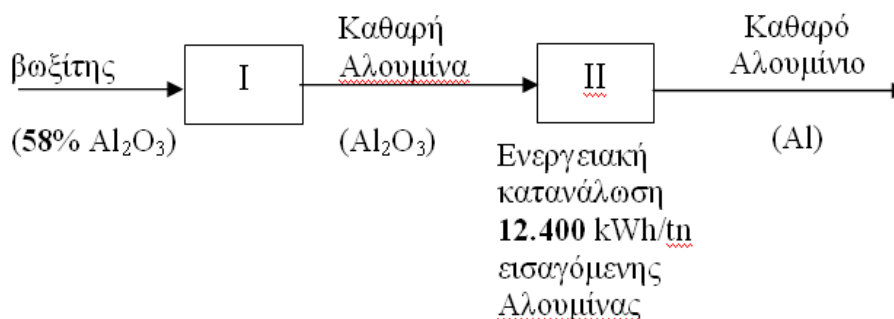


Ατομικά βάρη Al: 27, O: 16

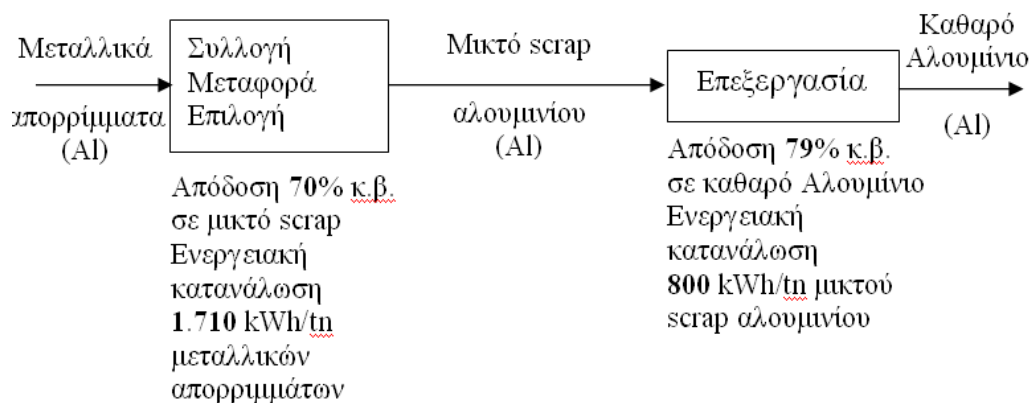
3. Για την παραγωγή καθαρού αλουμινίου υπάρχουν δύο μέθοδοι:

Μέθοδος Α (με πρωτογενή πρώτη ύλη: μετάλλευμα βωξίτη)

Χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη βωξίτης Παρνασσού με περιεκτικότητα **58%**κ.β. σε αλουμίνα (Al_2O_3). Η απόδοση σε καθαρή αλουμίνα (στάδιο I) είναι **80%** και η απόδοση σε καθαρό αλουμίνιο (στάδιο II) είναι **90%**.

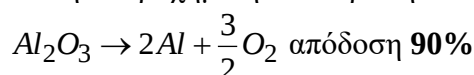


Μέθοδος Β (με δευτερογενή πρώτη ύλη από ανακύκλωση)



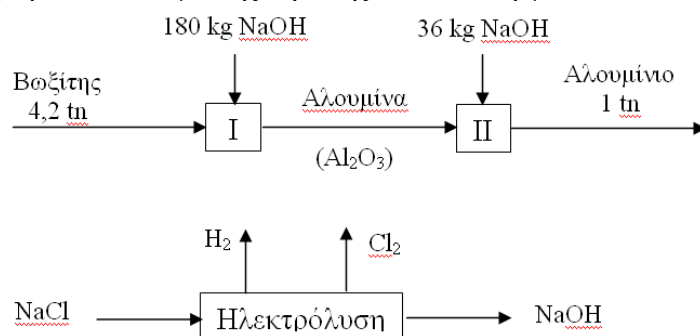
Να προσδιορίσετε: (α) την εξοικονόμηση ενέργειας σε kWh/tn Al και (β) την εξοικονόμηση υλικών σε tn βωξίτη/tn Al που επιτυγχάνονται αν αντί βωξίτη (μέθοδος Α) χρησιμοποιήσουμε scrap αλουμινίου (κυρίως από μεταλλικά κουτάκια αναψυκτικών) οπότε έχουμε παραγωγή αλουμινίου με ανακύκλωση (μέθοδος Β).

Δίνονται: Η ηλεκτροχημική αντίδραση στο Στάδιο II της Μεθόδου Α είναι:



Ατομικά βάρη Al: 27, O: 16

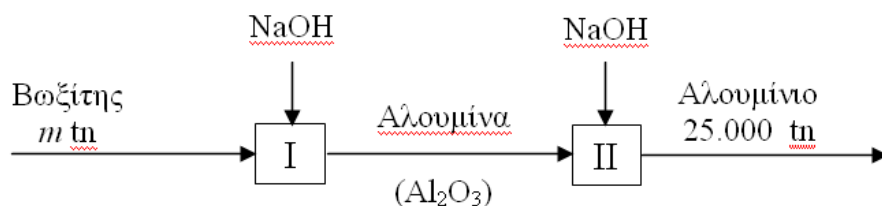
4. Σχεδιάζεται η ίδρυση εργοστασίου παραγωγής αλουμινίου (Al) από βωξίτη στη Βοιωτία, παραγωγικής ικανότητας (δυναμικότητας) επεξεργασίας 1200000 tn βωξίτη ανά έτος. Όπως φαίνεται από το παρακάτω διάγραμμα, μια από τις βασικές ύλες που χρησιμοποιούνται είναι η καυστική σόδα, η οποία παράγεται στο βιομηχανικό συγκρότημα των Ελληνικών Πετρελαίων (ΕΛΠΕ) στη Θεσσαλονίκη, με ηλεκτρόλυση χλωριούχου νατρίου (NaCl). Πόσο πρέπει να αυξηθεί η δυναμικότητα (σε tn NaCl ανά έτος) της βιομηχανικής μονάδας των ΕΛΠΕ, προκειμένου να αντιμετωπίσουν την αυξημένη ζήτηση NaOH, λόγω της ίδρυσης του νέου εργοστασίου στη Βοιωτία.



Δίνεται: $2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2 + Cl_2$ απόδοση 94%

Ατομικά Βάρη: Al=27, O=16, H=1, Na=23, Cl = 35,5.

5. Σχεδιάζεται η ίδρυση εργοστασίου παραγωγής αλουμινίου (Al) από βωξίτη στη Βοιωτία, παραγωγικής ικανότητας (δυναμικότητας) 25.000 tn αλουμινίου ανά μήνα. Να επιλέξετε προμηθευτή ώστε να ελαχιστοποιηθεί η συνολική μηνιαία δαπάνη αγοράς βωξίτη.



Προμηθευτής	Καθαρότητα βωξίτη c (% κ.β. σε Al ₂ O ₃)	Τιμή βωξίτη P (ευρώ/tn)	Απαιτούμενη μηνιαία ποσότητα Βωξίτη m (tn)	Μηνιαία δαπάνη αγοράς βωξίτη (ευρώ)
A	72	85+80c+1,1·10 ⁶ /m		
B	88	80+90c+1,0·10 ⁶ /m		

Στάδιο I: Παραγωγή καθαρής αλουμίνας (Al₂O₃) απόδοση 85%

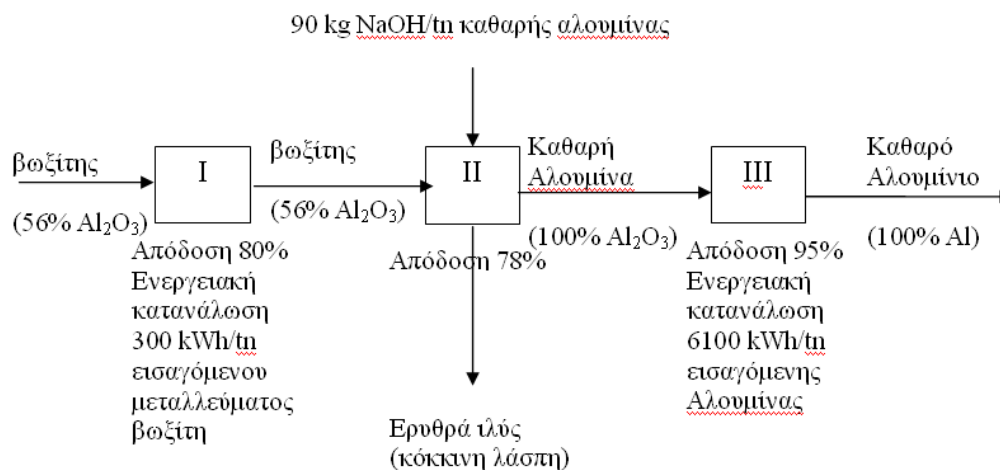
Στάδιο II:

Παραγωγή καθαρού αλουμινίου (Al): $Al_2O_3 \xrightarrow{\text{ηλεκτρόλυση}} 2Al$ απόδοση 90%
 Ατομικά Βάρη: Al=27, O=16.

5.2.2. Ενεργειακό κόστος & Εξοικονόμηση ενέργειας και υλών

1. Αλουμίνιο παράγεται από μετάλλευμα βωξίτη Παρνασσού περιεκτικότητα 56%κ.β. σε αλουμίνα (Al₂O₃), σύμφωνα με την παρακάτω περιγραφόμενη διαδικασία τριών σταδίων. Να προσδιορίσετε το ποσοστό (%) της τιμής πώλησης, το οποίο δαπανάται για την αγορά / κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας και ευρίσκεται με πρόσθεση των επιμέρους καταναλώσεων για (α) προκατεργασία στο Στάδιο I, (β) παραγωγή του NaOH που παράγεται στο Στάδιο II και (γ) ηλεκτρόλυση (Στάδιο III).

Δίνεται ότι (α) η τιμή αγοράς ηλεκτρικής ενέργειας από μεγάλες ηλεκτροβόρες βιομηχανικές μονάδες, όπως του αλουμινίου και της καυστικής σόδας (NaOH), είναι 0,05 ευρώ/kWh, (β) η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για την παραγωγή 1 tn NaOH είναι 1400 kWh και (γ) η τιμή ισορροπίας του αλουμινίου στο διεθνές χρηματιστήριο μετάλλων του Λονδίνου είναι 1350 ευρώ/tn Al. ΑΒ: Al: 27, O: 16



2. Για την βιομηχανική παραγωγή αλουμίνας (Al_2O_3 , πρώτης ύλης παραγωγής αλουμινίου) ακολουθούνται τέσσερα στάδια. Κατά το στάδιο **I**, το αδιάλυτο οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), το οποίο υπάρχει στο πρωτογενές μετάλλευμα (βωξίτης), μετατρέπεται σε διαλυτό αργιλικό νάτριο (NaAlO_2). Το προκύπτον διάλυμα διηθείται (στάδιο **II**) και στη συνέχεια αραιώνεται με καθαρό νερό, οπότε γίνεται υδρολυτική διάσπαση και λαμβάνεται αδιάλυτο υδροξείδιο του αργιλίου [$\text{Al}(\text{OH})_3$] (στάδιο **III**), το οποίο πυρώνεται, οπότε λαμβάνεται καθαρή αλουμίνα (Al_2O_3), στάδιο **IV**.

Στάδια	Περιγραφή διεργασίας	Βιομηχανικές αποδόσεις
I	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	95%
II	Διήθηση	92%
III	Υδρολυτική διάσπαση	
IV	Πύρωση	

Για την επίτευξη εξωτερικών οικονομιών κλίμακας (external economies), που είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν λόγω παρακείμενης βιομηχανικής μονάδας παραγωγής ανθρακικής σόδας (Na_2CO_3), μελετάται το ενδεχόμενο χρήσης αυτού του φθηνού προϊόντος (μαζί με ασβεστόλιθο, ο οποίος αφθονεί στην Ελλάδα) αντί της καυστικής σόδας (NaOH), στο στάδιο I, δηλ. η παραλλαγή:

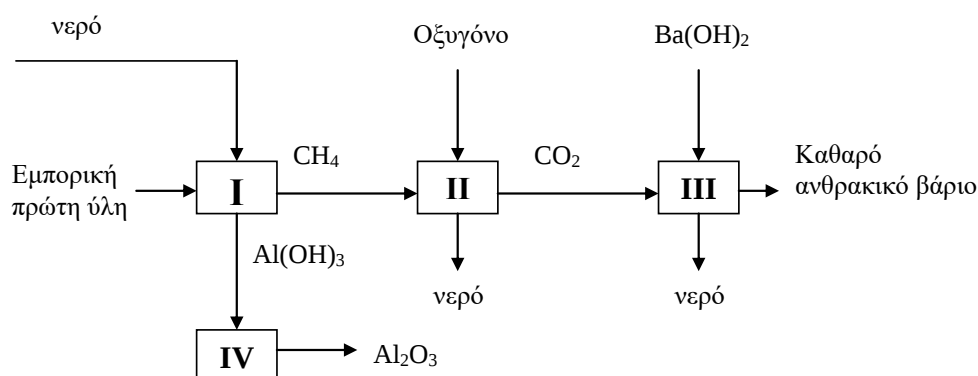
Στάδια	Περιγραφή διεργασίας	Βιομηχανικές αποδόσεις
Iα	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	85%
IIα	Διήθηση	82%

Να προσδιορίσετε ποια από τις δυο διαδικασίες [δηλ. (I) & (II) ή (Iα) & (IIα)] είναι πλέον συμφέρουσα, με κριτήριο την ελαχιστοποίηση του κόστους.

Τιμή αγοράς καυστικού νατρίου (NaOH) 1500 ευρώ/tn. Κόστος διήθησης σταδίου II 40 ευρώ/tn αργιλικού νατρίου (NaAlO_2). Τιμή αγοράς ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) 500 ευρώ/tn. Τιμή αγοράς καυστικού ασβεστίου [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] 400 ευρώ/tn. Τιμή πώλησης ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) 50 ευρώ/tn. Κόστος διήθησης σταδίου IIα 100 ευρώ/tn αργιλικού νατρίου (NaAlO_2).

Ατομικά Βάρη: Al=27, O=16, H=1, Na=23, Ca=40, C=12.

3. Για την συμπαραγωγή μεθανίου (CH_4), υδροξείδιο του Αργιλίου ($\text{Al}(\text{OH})_3$), αλουμίνας Al_2O_3 και ανθρακικού βαρίου (BaCO_3), χρησιμοποιείται εμπορική πρώτη ύλη που περιέχει ανθρακαργίλιο (Al_4C_3) και ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία (στάδια I, II και III).



Αν για κάθε 10 tn εμπορικής (μικτής) πρώτης ύλης παράγονται 4 tn καθαρού προϊόντος, να προσδιορίσετε την τιμή αγοράς p της πρώτης ύλης από τη διεθνή αγορά, η οποία δίνεται από τη σχέση $p = 20 + 12 \cdot x + 0,5 \cdot x^2$, όπου x η % κ.β. περιεκτικότητα ($0 < x < 100$) της εμπορικής πρώτης ύλης σε Al_4C_3 . Ποιο % ποσοστό των ενεργειακών απαιτήσεων του σταδίου IV μπορεί να καλύψει η εκλυόμενη από την καύση θερμική ενέργεια στο στάδιο II;

Στάδια

- | | | |
|------|---|----------------|
| I. | $Al_4C_3 + 12 H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$ | (υδρόλυση) |
| II. | $CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$ | (καύση) |
| III. | $CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow H_2O + BaCO_3$ | (εξουδετέρωση) |
| IV. | $2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$ | (πύρωση) |

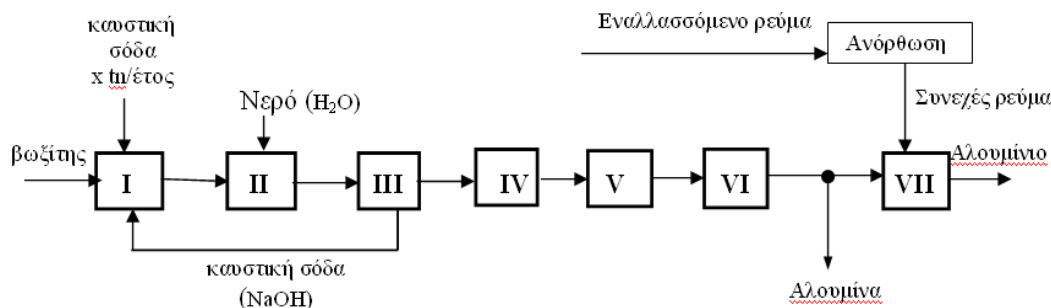
Ατομικά Βάρη: Al = 27, C = 12, Ba = 137, O = 16, H = 1.

Εκλυόμενη από την καύση θερμική ενέργεια στο στάδιο II = 193 kcal/mol CH_4 .

Ενεργειακές απαιτήσεις του σταδίου IV = 3500 kWh/tn Al_2O_3 . 1 kWh = 864 kcal.

4. Βωξίτης Παρνασσού με περιεκτικότητα 56% κ.β. σε αλουμίνα (Al_2O_3) επεξεργάζεται με καυστική σόδα, οπότε παράγεται διαλυτό αργιλικό νάτριο ($NaAlO_2$) το οποίο στη συνέχεια διασπάται υδρολυτικά προς αδιάλυτο υδροξείδιο του αργιλίου [$Al(OH)_3$]. Αυτό το ενδιάμεσο προϊόν διηθείται, πλένεται, ξηραίνεται και πυρώνεται, οπότε προκύπτει καθαρή αλουμίνα, η οποία ηλεκτρολύεται προς καθαρό αργίλιο (αλουμίνιο) με κατανάλωση συνεχούς ρεύματος 12.800 kWh ανά tn τελικά παραγόμενου Al. Επειδή η μετατροπή της αλουμίνας σε αλουμίνιο είναι εξαιρετικά ηλεκτροβόρα διεργασία και το Αλουμίνιο της Ελλάδος αγοράζει ηλεκτρικό ρεύμα από τη ΔΕΗ σε προνομιακή τιμή, έχει συμφωνηθεί η τιμή αυτή να αυξάνεται σημαντικά αν η ετήσια κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (εναλλασσόμενου ρεύματος) υπερβαίνει τις $2,3 \cdot 10^9$ kWh ετησίως. Να προσδιορίσετε τα μέγιστα συνολικά μικτά έσοδα βιομηχανικού συγκροτήματος δυναμικότητας 1.250.000 tn βωξίτη ετησίως, αν παράγει αλουμίνα και αλουμίνιο χωρίς να αγοράζει ηλεκτρική ενέργεια στην αυξημένη τιμή.

Τιμή πώλησης αλουμινίου 1600 EURO/tn. Τιμή πώλησης αλουμίνας 190 EURO/tn. Ατομικά Βάρη: Al=27, O=16, H=1, Na=23. Η ηλεκτρική απόδοση της μετατροπής του ηλεκτρικού ρεύματος από εναλλασσόμενο σε συνεχές (ανόρθωση) είναι 95% (δηλ. ενεργειακές απώλειες 5%).



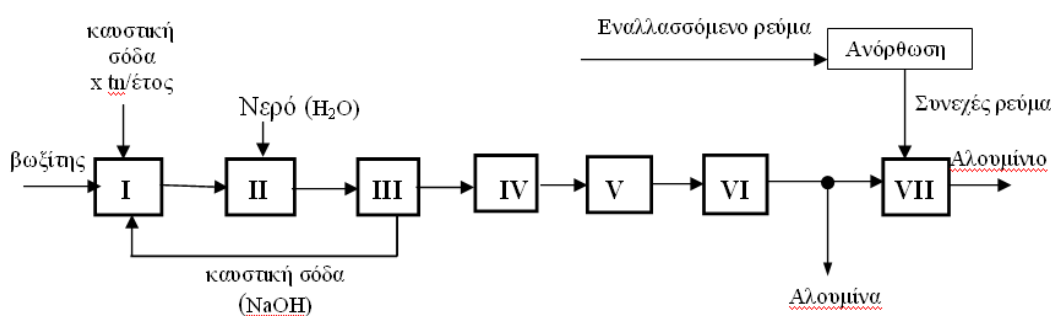
Διάγραμμα ροής βιομηχανικής μονάδας παραγωγής αλουμινίου

Στάδια

Αποδόσεις

I. Διαλυτοποίηση βωξίτη	
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	90%
II. Υδρολυτική διάσπαση	
$\text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$	95%
III. Διήθηση (απώλειες σε NaOH και $\text{Al}(\text{OH})_3$ 7%)	93%
IV. Πλύση (απώλειες σε $\text{Al}(\text{OH})_3$ 2%)	98%
V. Ξήρανση (αμελητέες απώλειες σε $\text{Al}(\text{OH})_3$)	100%
VI. Πύρωση	
VII. $2\text{Al}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	96%
VIII. Ηλεκτρόλυση	
$\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{ηλεκτρ.}} 2\text{Al}$	98%

5. Βωξίτης Παρνασσού με περιεκτικότητα 56% κ.β. σε αλουμίνα (Al_2O_3) επεξεργάζεται με καυστική σόδα (NaOH), οπότε παράγεται διαλυτό αργιλικό νάτριο (NaAlO_2) το οποίο στη συνέχεια διασπάται υδρολυτικά προς αδιάλυτο υδροξείδιο του αργιλίου [$\text{Al}(\text{OH})_3$]. Αυτό το ενδιάμεσο προϊόν διηθείται, πλένεται, ξηραίνεται και πυρώνεται, οπότε προκύπτει καθαρή αλουμίνα, η οποία ηλεκτρολύεται προς καθαρό αργίλιο (αλουμίνιο, Al) με κατανάλωση συνεχούς ρεύματος. Να υπολογιστεί η ποσότητα καυστικής σόδας, την οποία πρέπει να προμηθεύεται το εργοστάσιο ετησίως (x σε tn/έτος), αν η δυναμικότητά του είναι 900.000 tn/έτος βωξίτη. Ατομικά Βάρη: Al=27, O=16, H=1, Na=23.



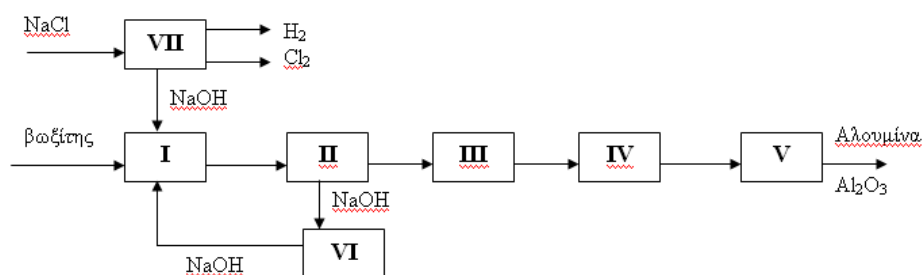
Διάγραμμα ροής βιομηχανικής μονάδας παραγωγής αλουμινίου

Στάδια	Αποδόσεις
I. Διαλυτοποίηση βωξίτη	
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	90%
II. Υδρολυτική διάσπαση	
$\text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$	95%
III. Διήθηση (απώλειες σε NaOH και $\text{Al}(\text{OH})_3$ 7%)	93%

IV. Πλύση (απώλειες σε $\text{Al}(\text{OH})_3$ 2%)	98%
V. Ξήρανση (αμελητέες απώλειες σε $\text{Al}(\text{OH})_3$)	100%
VI. Πύρωση	
VII. $2\text{Al}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	96%
VIII. Ηλεκτρόλυση	
$\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{ηλεκτρ.}} 2\text{Al}$	98%

6. Σχεδιάζεται η ίδρυση εργοστασίου παραγωγής αλουμίνας από βωξίτη Παρνασσού 56% κ.β. στη Βοιωτία, παραγωγικής ικανότητας (δυναμικότητας) επεξεργασίας 1.200.000 tn βωξίτη ανά έτος. Όπως φαίνεται από το παρακάτω διάγραμμα, μια από τις βασικές ύλες που χρησιμοποιούνται είναι η καυστική σόδα, η οποία παράγεται στο βιομηχανικό συγκρότημα των Ελληνικών Πετρελαίων (ΕΛΠΕ) στη Θεσσαλονίκη, με ηλεκτρόλυση χλωριούχου νατρίου (NaCl). Ο βωξίτης επεξεργάζεται με καυστική σόδα, οπότε παράγεται διαλυτό αργιλικό νάτριο (NaAlO_2) το οποίο στη συνέχεια διασπάται υδρολυτικά προς αδιάλυτο υδροξείδιο του αργιλίου $[\text{Al}(\text{OH})_3]$. Αυτό το ενδιάμεσο προϊόν διηθείται, πλένεται, ξηραίνεται και πυρώνεται, οπότε προκύπτει καθαρή αλουμίνα. Να προσδιορίσετε (α) την καθαρή εξοικονόμηση ενέργειας και (β) την μείωση της ετήσιας δαπάνης, λόγω ανακύκλωσης NaOH σε ευρώ ανά έτος.

Τιμή αγοράς NaOH 180 EURO/tn. Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (α) για την παραγωγή 1 tn NaOH (στάδιο VII) είναι 1400 kWh και (β) για τον καθαρισμό 1 tn NaOH (στάδιο VI) είναι 350 kWh. Λειτουργική κόστος καθαρισμού (στάδιο VI) ανακυκλούμενου NaOH 60 ευρώ/tn. Κεφάλαιο επένδυσης εγκατάστασης καθαρισμού NaOH (στάδιο VI) 500.000 ευρώ και χρόνος ωφέλιμης ζωής της 8 έτη. Ατομικά Βάρη: $\text{Al}=27$, $\text{O}=16$, $\text{H}=1$, $\text{Na}=23$.



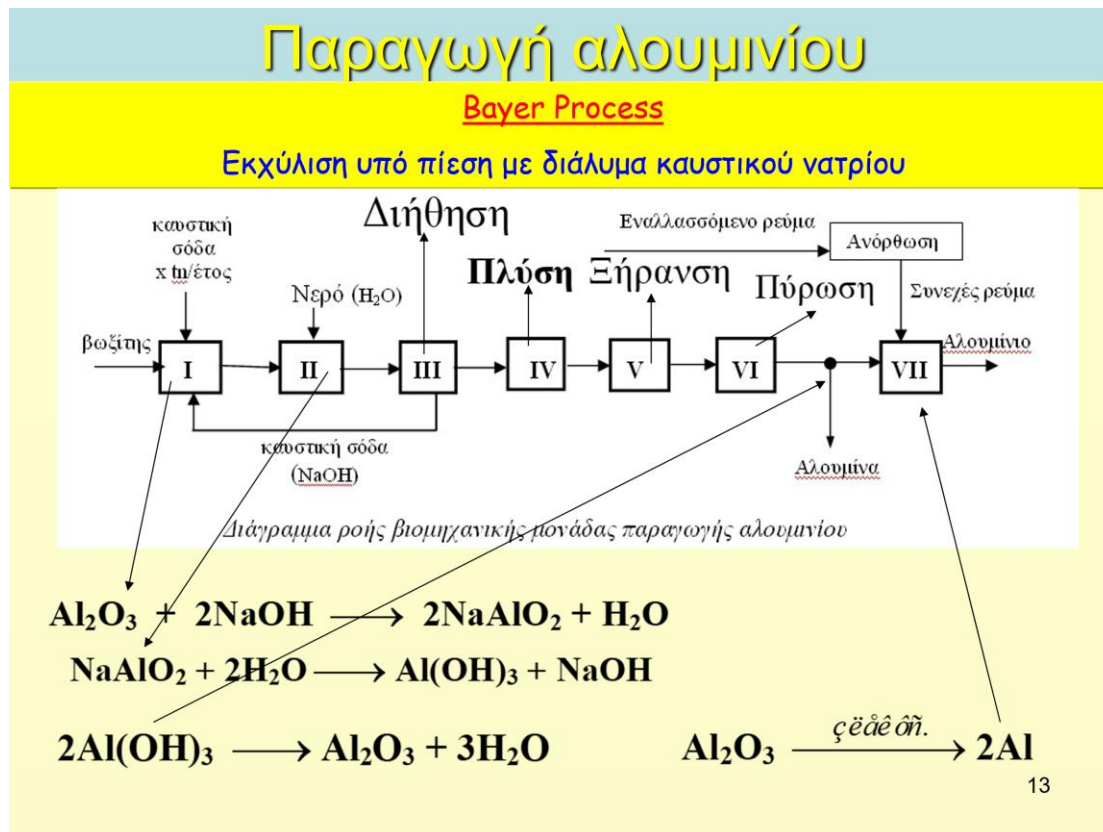
Στάδια	Αποδόσεις
I. Διαλυτοποίηση βωξίτη $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	88%
II. Υδρολυτική διάσπαση - Διήθηση $\text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$	90%
III. Πλύση (αμελητέες απώλειες σε $\text{Al}(\text{OH})_3$)	100%
IV. Ξήρανση (αμελητέες απώλειες σε $\text{Al}(\text{OH})_3$)	100%
V. Πύρωση: $2\text{Al}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	96%

VI. Καθαρισμός (αμελητέες απώλειες σε NaOH) 100%

VII. Παραγωγή NaOH (από τα ΕΛΠΕ)

$2 \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ 100%

6. Λυσεις Ασκησεων Βωξίτη & Αλουμίνας

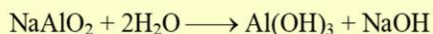


I. Διαλυτοποίηση βωξίτη



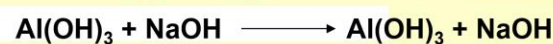
α 2α 2α

II. Υδρολυτική διάσπαση



2α 2α 2α

III. Διήθηση



2α 2α 2α 2α

IV. Πλύση



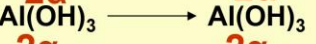
2α 2α

V. Ξήρανση



2α 2α

VI. Πύρωση

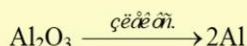


2α 2α



2α α

VIII. Ηλεκτρόλυση



α 2α

Το σύστημα

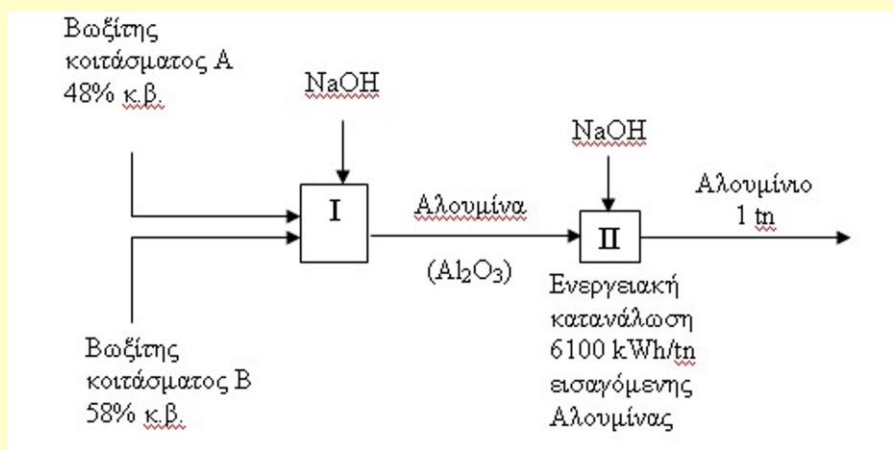
Βωξίτης με 50-60%
περιεκτικότητα σε
αλουμίνα

5.1 Εφαρμογές (1)

- Σχεδιάζεται η ίδρυση εργοστασίου καθετοποιημένης παραγωγής αλουμινίου (Al) από βωξίτη στη Βοιωτία.
- Υπάρχουν δύο προμηθευτές βωξίτη, Α και Β, που εκμεταλλεύονται αντίστοιχα κοιτάσματα.
- Να επιλέξετε προμηθευτή με κριτήριο τη μεγιστοποίηση του κέρδους.

15

5.1 Εφαρμογές (1)



16

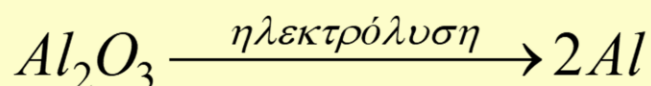
5.1 Εφαρμογές (1)

- Τιμή βωξίτη κοιτάσματος A 30 ευρώ/tn.
- Τιμή βωξίτη κοιτάσματος B 34 ευρώ/tn.
- Η τιμή αγοράς ηλεκτρικής ενέργειας είναι 0,07 ευρώ/kWh.
- Η τιμή ισορροπίας του αλουμινίου στο διεθνές χρηματιστήριο μετάλλων του Λονδίνου είναι 1350 ευρώ/tn Al.
- Οι λοιπές δαπάνες επεξεργασίας στο Στάδιο (I) είναι 10 ευρώ/tn βωξίτη.
- Οι λοιπές δαπάνες επεξεργασίας στο Στάδιο (II) (εκτός ηλεκτρικής ενέργειας) είναι 35 ευρώ/tn Al.

17

5.1 Εφαρμογές (1)

- Στάδιο I:
- Παραγωγή καθαρής αλουμίνας (Al_2O_3) απόδοση 85%
- Στάδιο II:
- Παραγωγή καθαρού αλουμινίου (Al): απόδοση 90%



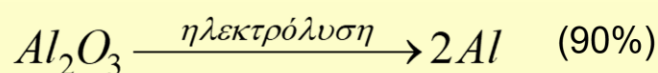
18

5.1 Εφαρμογές (1)

- Στάδιο I:
- Ακάθαρτη $Al_2O_3 \rightarrow$ καθαρή Al_2O_3 (85%)

$$2,142/0,85 = 2,52 \text{ tn} \quad 2,142 \text{ tn}$$

- Στάδιο II:



$$0,037/(0,9 \times 2) = 0,021 \quad 0,037$$

$$\rightarrow \text{MB: } 102 \rightarrow m = 0,021 \times 102 = 2,142 \text{ tn}$$

Έστω 1 tn αλουμινίου

- AB: 27 $\rightarrow$ Mmoles = $1/27 = 0,037$

19

5.1 Εφαρμογές (1)

- Δηλ., για την παραγωγή 1 tn Al απαιτούνται 2,52 tn αλουμίνας σαν α' ύλη και ηλεκτρολύονται 2,142 tn αλουμίνας
- Προμηθευτής A:
- Α' ύλη που πρέπει να αγορασθεί: $2,52/0,48 = 5,25 \text{ tn}$
 - Κόστος αγοράς: $5,25 \times 30 = 157,5 \text{ €}$
 - Κόστος σταδίου I = $10 \times 5,25 = 52,5 \text{ €}$
- Τελικό προϊόν: 1 tn Al
 - Κόστος σταδίου II: 35 €
 - Κόστος ενέργειας: $(6100 \times 2,142) \times 0,07 = 914,6 \text{ €}$
- Συνολικά έξοδα: 1159,6 €
- Έσοδα: $1 \times 1350 = 1350 \text{ €}$
- Κέρδος: 190,4 €

20

5.1 Εφαρμογές (1)

- Δηλ., για την παραγωγή **1 tn Al** απαιτούνται **2,52 tn αλουμίνας** σαν α΄ ύλη και ηλεκτρολύονται **2,142 tn αλουμίνας**
- Προμηθευτής B:
- Α΄ ύλη που πρέπει να αγορασθεί: $2,52/0,58 = 4,34 \text{ tn}$
 - Κόστος αγοράς: $4,34 \times 34 = 147,56 \text{ €}$
 - Κόστος σταδίου I = $10 \times 4,34 = 43,4 \text{ €}$
- Τελικό προϊόν: **1 tn Al**
 - Κόστος σταδίου II: **35 €**
 - Κόστος ενέργειας: $(6100 \times 2,142) \times 0,07 = 914,6 \text{ €}$
- Συνολικά έξοδα: **1140,56 €**
- Έσοδα: $1 \times 1350 = 1350 \text{ €}$
- Κέρδος: **209,44 € > 190,4 €**

Προτιμάται ο προμηθευτής B

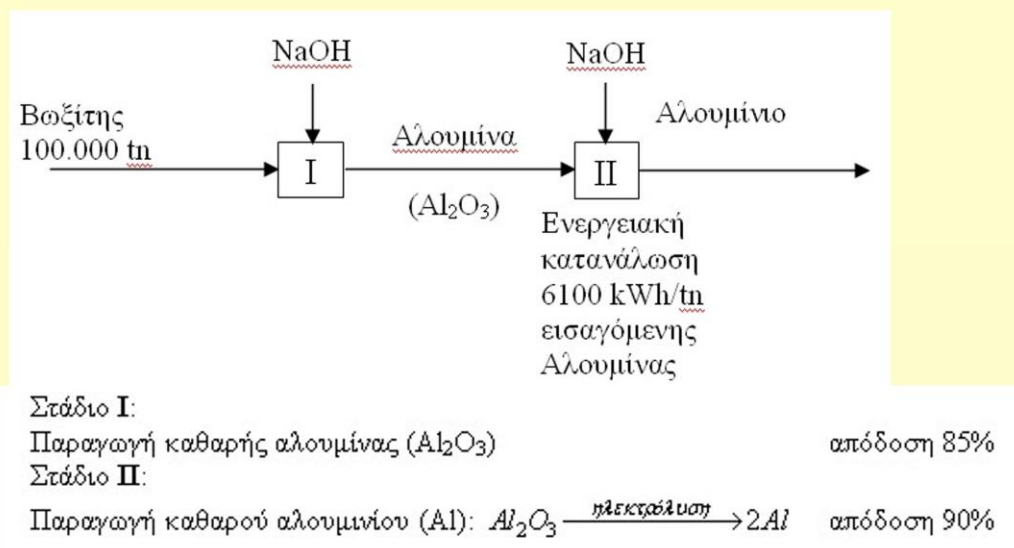
21

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (1)

- Σχεδιάζεται η ίδρυση εργοστασίου καθετοποιημένης παραγωγής αλουμινίου (Al) ή μόνον αλουμίνας (Al_2O_3) από βωξίτη στη Βοιωτία, δυναμικότητας επεξεργασίας 100.000 tn βωξίτη ανά μήνα.
- Με ποια μέγιστη τιμή αγοράς ηλεκτρικής ενέργειας συμφέρει (οριακά) η παραγωγή / πώληση αλουμινίου και όχι αλουμίνας;
- Καθαρότητα βωξίτη 52% κ.β. σε Al_2O_3 .
- Τιμή βωξίτη 30 ευρώ/tn.
- Τιμή πώλησης αλουμίνας 190 €/tn.
- Η τιμή ισορροπίας του αλουμινίου είναι 1350 ευρώ/tn Al.
- Οι λοιπές δαπάνες επεξεργασίας στο Στάδιο (I) είναι 10 ευρώ/tn βωξίτη.
- Οι λοιπές δαπάνες επεξεργασίας στο Στάδιο (II) (εκτός ηλεκτρικής ενέργειας) είναι 15 ευρώ/tn αλουμίνας.

22

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (1)



23

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (1)

- Αν παράγουμε αλουμίνα...
- 100.000 tn βωξίτη περιέχουν 52% αλουμίνα
 - Ακάθαρτη αλουμίνα: $0,52 \times 100000 = 52000$ tn
- Στάδιο I:
- Ακάθαρτη Al₂O₃ → καθαρή Al₂O₃ (85%)

52.000tn

52.000 x 0,85 = 44200 tn

Έξοδα:

Αΰλη: $100.000 \times 30 = 3.000.000$ €

Κόστος σταδίου I: $100000 \times 10 = 1.000.000$ €

Σύνολο: 4.000.000 €

Έσοδα:

$44200 \times 190 = 8.398.000$ €

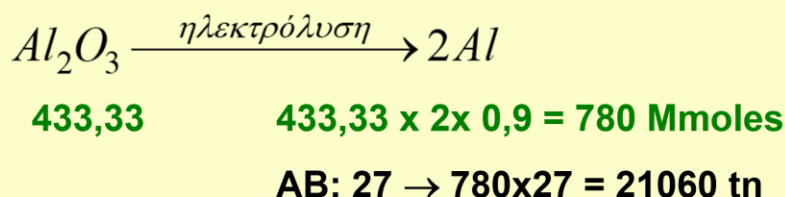
Κέρδος:

4.398.000 €

24

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (1)

- Αν συνεχίσουμε για αλουμίνιο...
- Κόστος μέχρι στάδιο I: 4.000.000 €
- Θα ηλεκτρολυθούν **44200 tn** αλουμίνας
– MB: 102 → 44200/102 = 433,33 Mmoles
- Στάδιο II:



25

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (1)

- Αν συνεχίσουμε για αλουμίνιο...
- Κόστος μέχρι στάδιο I: **4.000.000 €**
- Θα ηλεκτρολυθούν **44200 tn** αλουμίνας
- Θα παραχθούν **21060 tn** αλουμινίου
- Έσοδα: 21060 x 1350 = **28.431.000 €**
- Έξοδα: μέχρι το στάδιο I + στάδιο II + ενέργεια
– = 4.000.000 + (44200 x 15) + ενέργεια
– = 4.000.000 + 663.000 + ενέργεια = **4.663.000 + ενέργεια**
- Κέρδος = έσοδα – έξοδα
– = 28.431.000 – (4.663.000 + ενέργεια) = **23.768.000 - ενέργεια**

26

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (1)

- Για να είναι οριακά συμφέρουσα
 – $23.768.000 - \text{ενέργεια} = 4.398.000 \text{ €}$
 – $\Rightarrow \text{ενέργεια} = 19.370.000$
- Kwh που απαιτούνται για την παραγωγή 21060 tn αλουμινίου
 – $44200 \times 6100 = 269.620.000 \text{ Kwh}$
- Οι οποίες θα πρέπει να κοστίσουν $19.370.000 \text{ €}$
 – Τιμή kwh: $19.370.000 / 269.620.000 = 0,0718 \text{ €}$

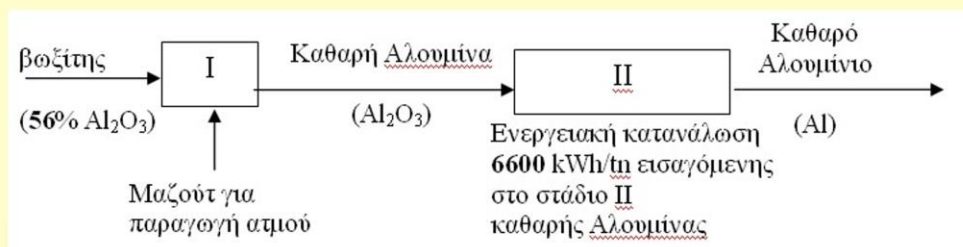
27

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (2)

- Για την παραγωγή καθαρού αλουμινίου χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη βωξίτης Παρνασσού με περιεκτικότητα **56%**κ.β. σε αλουμίνα (Al_2O_3).
- Η απόδοση του σταδίου I, δηλ. η παραγωγή καθαρής αλουμίνας από βωξίτη, είναι **81%** και η απόδοση του σταδίου II, δηλ. η παραγωγή καθαρού αλουμινίου από αλουμίνα, είναι **93%**.

28

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (2)



29

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (2)

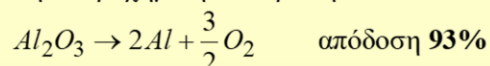
- Να υπολογίσετε το κόστος παραγωγής σε ευρώ ανά tn τελικού προϊόντος (καθαρού αλουμινίου).
 - Τιμή αγοράς βωξίτη 30 ευρώ/tn
 - Τιμή αγοράς kWh 0,05 ευρώ
 - Δαπάνη αγοράς μαζούτ 6 ευρώ/tn βωξίτη
 - Λοιπές δαπάνες επεξεργασίας στο Στάδιο I 10 ευρώ/tn βωξίτη
 - Λοιπές δαπάνες επεξεργασίας στο Στάδιο II 20 ευρώ/tn αλουμίνας

30

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (2)

Αν λόγω αύξησης της τιμής του πετρελαίου αυξηθεί κατά **30%** τόσο η τιμή του μαζούτ όσο και της kWh, να υπολογίσετε το ποσοστό (%) αύξησης του συνολικού κόστους του παραγόμενου προϊόντος (καθαρού αλουμινίου).

Δίνονται: Η ηλεκτροχημική αντίδραση στο Στάδιο II είναι:



Ατομικά βάρη Al: 27, O: 16

31

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (2)

- Έστω 1 tn παραγόμενου αλουμινίου

– AB: 27 → moles: $1/27 = 0,037$ Mmoles

Βωξίτης: $2,52/0,56 = 4,5$ tn

I. μεταλ. $Al_2O_3 \rightarrow$ καθ. Al_2O_3 (81%)

$2,04/0,81 = 2,52$ tn $2,04$ tn

II. $Al_2O_3 \rightarrow 2 Al + \frac{3}{2}O_2$ (93%)

$0,037/(2*0,93) = 0,02$

$=0,02$

MB: $102 \rightarrow 102*0,02=2,04$ tn

32

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (2)

- Κόστος παραγωγής 1 tn αλουμινίου

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> – Κόστος αγοράς βωξίτη: <ul style="list-style-type: none"> • $4,5 \text{ tn} * 30 \text{ €/tn} = 135 \text{ €}$ – Δαπάνη αγοράς μαζούτ για στάδιο I: <ul style="list-style-type: none"> • $6 \text{ €/tn βωξίτη} * 4,5 \text{ tn} = 27 \text{ €}$ – Λοιπές δαπάνες σταδίου I: <ul style="list-style-type: none"> • $10 \text{ €/tn βωξίτη} * 4,5 \text{ tn} = 45 \text{ €}$ | <ul style="list-style-type: none"> – Κόστος ηλεκτρόλυσης: <ul style="list-style-type: none"> • $6600 \text{ kwh/tn αλουμίνας} * 2,04 \text{ tn} = 13464 \text{ kwh}$ – Τιμή αγοράς kwh: <ul style="list-style-type: none"> • $0,05 \text{ €/kwh} * 13464 \text{ kwh} = 673,2 \text{ €}$ – Λοιπές δαπάνες σταδίου II: <ul style="list-style-type: none"> • $20 \text{ €/tn αλουμίνας} * 2,04 = 40,8 \text{ €}$ |
|--|---|

I: 207 €

Σύνολο: 921 €

II: 714 €

33

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (2)

- *Αν αυξηθεί το πετρέλαιο*

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> – Κόστος αγοράς βωξίτη: <ul style="list-style-type: none"> • $4,5 \text{ tn} * 30 \text{ €/tn} = 135 \text{ €}$ – Δαπάνη αγοράς μαζούτ για στάδιο I: <ul style="list-style-type: none"> • $1,3 * 6 \text{ €/tn βωξίτη} * 4,5 \text{ tn} = 35,1 \text{ €}$ | <ul style="list-style-type: none"> – Κόστος ηλεκτρόλυσης: <ul style="list-style-type: none"> • $6600 \text{ kwh/tn αλουμίνας} * 2,04 \text{ tn} = 13464 \text{ kwh}$ – Τιμή αγοράς kwh: <ul style="list-style-type: none"> • $1,3 * 0,05 \text{ €/kwh} * 13464 \text{ kwh} = 875,16 \text{ €}$ – Λοιπές δαπάνες σταδίου II: <ul style="list-style-type: none"> • $20 \text{ €/tn αλουμίνας} * 2,04 = 40,8 \text{ €}$ |
|--|--|

I: 215,1 € (↑4%)

Σύνολο: 1131,1 € (↑22,8%)

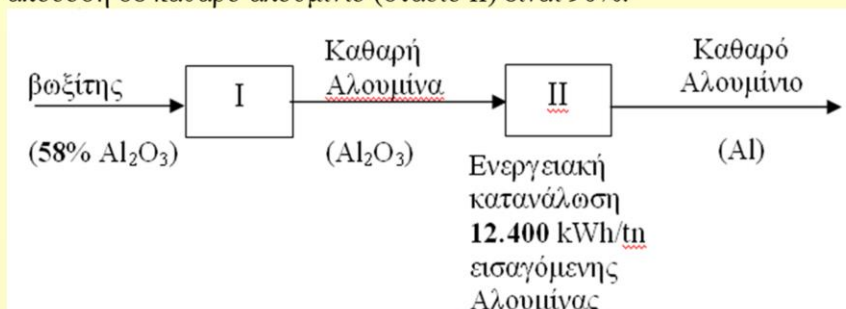
34

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (3)

Για την παραγωγή καθαρού αλουμινίου υπάρχουν 2 μέθοδοι:

Μέθοδος Α (με πρωτογενή πρώτη ύλη: μέταλλευμα βωξίτη)

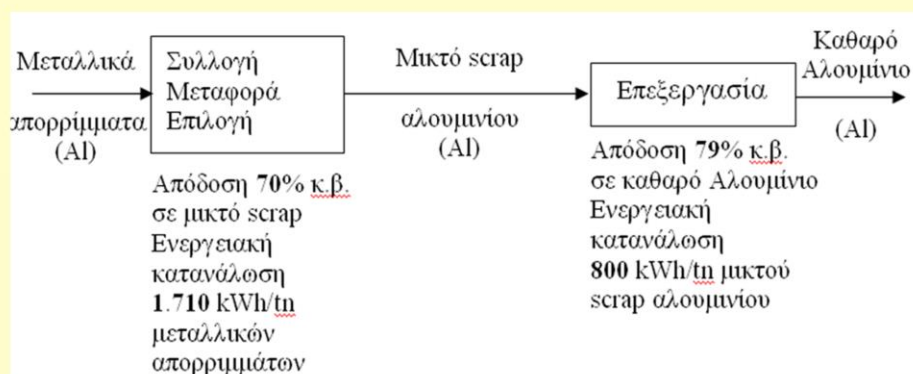
Χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη βωξίτης Παρνασσού με περιεκτικότητα **58%** κ.β. σε αλουμίνα (Al_2O_3). Η απόδοση σε καθαρή αλουμίνα (στάδιο I) είναι **80%** και η απόδοση σε καθαρό αλουμίνιο (στάδιο II) είναι **90%**.



35

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (3)

Μέθοδος Β (με δευτερογενή πρώτη ύλη από ανακύκλωση)



36

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (3)

Να προσδιορίσετε:

- (α) την εξοικονόμηση ενέργειας σε kWh/tn Al και
- (β) την εξοικονόμηση υλικών σε tn βωξίτη/tn Al που επιτυγχάνονται

αν αντί βωξίτη (μέθοδος Α) χρησιμοποιήσουμε scrap αλουμινίου (κυρίως από μεταλλικά κουτάκια αναψυκτικών) οπότε έχουμε παραγωγή αλουμινίου με ανακύκλωση (μέθοδος Β).

37

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (3)

- Ζητούνται 2 παράμετροι
 - Η εξοικονόμηση ενέργειας
 - Οπότε πρέπει να βρεθεί η κατανάλωση ενέργειας στο στάδιο II της μεθόδου Α και στα στάδια I & II της μεθόδου Β
 - Θεωρώντας 1 tn παραγόμενου Al
 - Η εξοικονόμηση α' ύλης
 - Η ανακύκλωση δεν χρησιμοποιεί βωξίτη → οπότε εξοικονομείται όλη η ποσότητα βωξίτη που πρέπει να καταναλωθεί ώστε να παραχθεί 1 tn Al με την μέθοδο Α.

38

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (3)

- Έστω 1 tn παραγόμενου αλουμινίου – Μέθοδος Α

– AB: 27 → moles: $1/27 = 0,037$ Mmoles

Βωξίτης: $2,6/0,58 = 4,5$ tn

I. μεταλ. $Al_2O_3 \rightarrow$ καθ. Al_2O_3

$2,091/0,80 = 2,6$ tn $2,091$ tn

Κατανάλωση υλικών:

4,5 tn βωξίτης

II. $Al_2O_3 \rightarrow 2 Al + 3/2 O_2$ (90%)

$0,037/(2*0,90) = 0,0205$

=0,0205

Κατανάλωση ενέργειας:

12.400 kwh/tn αλουμίνης * 2,091 =

25928,4 kwh

MB: 102 → $102*0,0205 = 2,091$ tn

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (3)

- Έστω 1 tn παραγόμενου αλουμινίου – Μέθοδος Β

– AB: 27 → moles: $1/27 = 0,037$ Mmoles

απορρίμματα: 1,8 tn

I. μεταλ. απορρίμ → μικτό

$1,26/0,70 = 1,8$ tn $1,26$ tn

Κατανάλωση υλικών:

0 tn βωξίτης

II. Scrap Al → Al (79%)

1/0,

Κατανάλωση ενέργειας:

$(1710 \text{ kwh/tn απορ.} * 1,8) + (800 \text{ kwh/tn scrap} * 1,26)$

= 4086 kwh

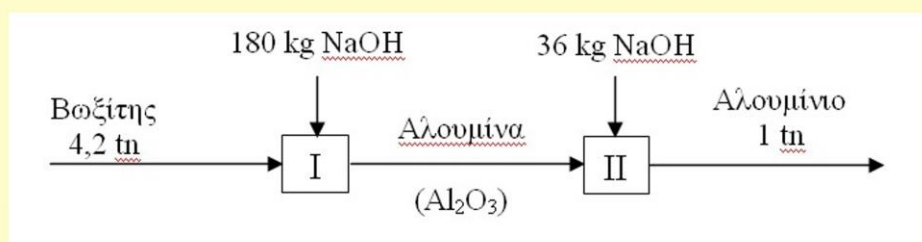
5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (3)

	Μέθοδος Α	Μέθοδος Β	εξοικονόμηση
Ορυκτές ύλες (tn βωξίτη/tn Al)	4,5 tn	0	4,5
Ενέργεια (kwh/tn Al)	25928,4	4086	21842,4

41

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (4)

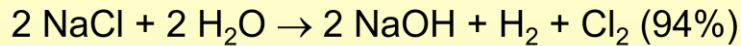
- Σχεδιάζεται η ίδρυση εργοστασίου παραγωγής αλουμινίου (Al) από βωξίτη στη Βοιωτία, παραγωγικής ικανότητας (δυναμικότητας) επεξεργασίας 1.200.000 tn βωξίτη ανά έτος.



42

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (4)

- Μια από τις βασικές ύλες που χρησιμοποιούνται είναι η καυστική σόδα, η οποία παράγεται στο βιομηχανικό συγκρότημα των Ελληνικών Πετρελαίων (ΕΛΠΕ) στη Θεσσαλονίκη, με ηλεκτρόλυση χλωριούχου νατρίου (NaCl).

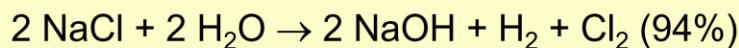


- Πόσο πρέπει να αυξηθεί η δυναμικότητα (σε tn NaCl ανά έτος) της βιομηχανικής μονάδας των ΕΛΠΕ, προκειμένου να αντιμετωπίσουν την αυξημένη ζήτηση NaOH, λόγω της ίδρυσης του νέου εργοστασίου στη Βοιωτία.

43

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (4)

- Σύμφωνα με την παραγωγή του εργοστασίου αλουμινίου, για κάθε 4,2 tn επεξεργαζόμενου βωξίτη απαιτούνται 180 kg NaOH για το στάδιο I + 36 kg NaOH για το στάδιο II
 - Σύνολο 216 kg ή 0,216 tn NaOH
- Για την ετήσια δυναμικότητα των 1.200.000 tn βωξίτη θα απαιτηθεί η προμήθεια
 - $0,216 * (1.200.000/4,2) = 61.714,3 \text{ tn NaOH}$
 - MB: 40 → Mmoles: $61.714,3/40 = 1543$



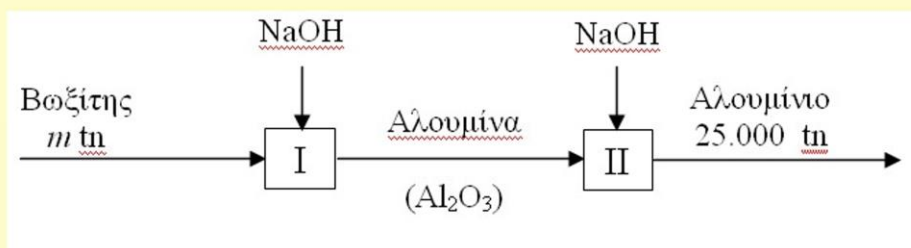
$$1543/0,94 = 1641,5 \quad 1543$$

$$\text{MB: } 58,5 \rightarrow 1641,5 * 58,5 = 96028 \text{ tn}$$

Άρα η ΕΛΠΕ πρέπει να αυξήσει την παραγωγή της κατά 96028 tn 44

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (5)

- Σχεδιάζεται η ίδρυση εργοστασίου παραγωγής αλουμινίου (Al) από βωξίτη στη Βοιωτία, παραγωγικής ικανότητας (δυναμικότητας) 25.000 tn αλουμινίου ανά μήνα.
- Να επιλέξετε προμηθευτή ώστε να ελαχιστοποιηθεί η συνολική μηνιαία δαπάνη αγοράς βωξίτη.



45

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (5)

Προμηθευτής	Καθαρότητα βωξίτη c (% κ.β. σε Al_2O_3)	Τιμή βωξίτη P (ευρώ/tn)	Απαιτούμενη μηνιαία ποσότητα Βωξίτη m (tn)	Μηνιαία δαπάνη αγοράς βωξίτη (ευρώ)
A	72	$85+80c-1,1 \cdot 10^6/m$		
B	88	$80+90c-1,0 \cdot 10^6/m$		

Ο τελευταίος όρος εξαρτάται από την ποσότητα βωξίτη που αγοράσθηκε

Στάδιο I:

Παραγωγή καθαρής αλουμίνας (Al_2O_3)

Στάδιο II:

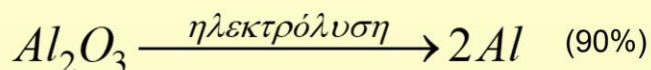
Παραγωγή καθαρού αλουμινίου (Al): $Al_2O_3 \xrightarrow{\text{ηλεκτρόλυση}} 2Al$ απόδοση 90%

46

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (5)

- Πρέπει να βρεθεί η ποσότητα βωξίτη που πρέπει να αγορασθεί από κάθε προμηθευτή ώστε να παραχθούν 25.000 tn Al μηνιαίως

– AB: 27 → Mmoles: $25000/27 = 926$



$$926/(2 \cdot 0,9) = 514,4$$

$$926$$

$$MB: 102 \rightarrow 102 \cdot 514,4 = 52.469 \text{ tn}$$

προμηθευτής	c (%)	m (tn)
A	72	$52469/0,72 = 72873,6 \text{ tn}$
B	88	$52469/0,88 = 59623,9 \text{ tn}$

47

5.2.1 Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής (5)

Προμ.	c (%)	m (tn)	P (€/tn)	δαπάνη
A	72	72873,6 tn	157,7	11.492.167
B	88	59623,9 tn	177,6	10.589.205

$$85 + (80 \times 0,72) + \frac{1,1 \times 10^6}{72873,6} = 157,7$$

$$80 + (90 \times 0,88) + \frac{1,1 \times 10^6}{59623,9} = 177,6$$

Προτιμάται ο προμηθευτής B

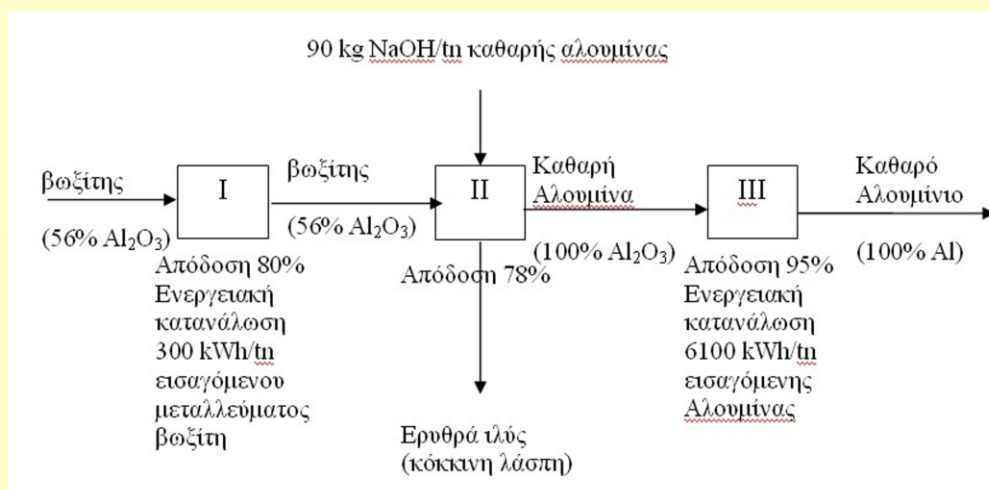
48

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (1)

- Αλουμίνιο παράγεται από μέταλλευμα βωξίτη Παρνασσού περιεκτικότητα **56%**κ.β. σε αλουμίνα (Al_2O_3), σύμφωνα με την παρακάτω περιγραφόμενη διαδικασία τριών σταδίων.
- Να προσδιορίσετε το ποσοστό (%) της τιμής πώλησης, το οποίο δαπανάται για την αγορά/κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας και ευρίσκεται με πρόσθεση των επιμέρους καταναλώσεων για
 - (α) προκατεργασία στο Στάδιο I
 - (β) παραγωγή του NaOH που παράγεται στο Στάδιο II
 - (γ) ηλεκτρόλυση (Στάδιο III)

49

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (1)



50

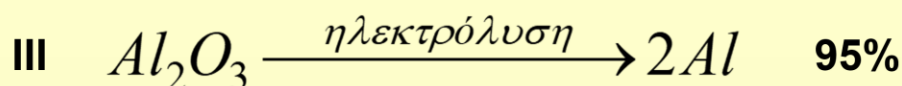
5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (1)

- Δίνεται ότι
 - (α) η τιμή αγοράς ηλεκτρικής ενέργειας από μεγάλες ηλεκτροβόρες βιομηχανικές μονάδες, όπως του αλουμινίου και της καυστικής σόδας (NaOH), είναι 0,05 ευρώ/kWh,
 - (β) η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για την παραγωγή 1 tn NaOH είναι 1400 kWh και
 - (γ) η τιμή ισορροπίας του αλουμινίου στο διεθνές χρηματιστήριο μετάλλων του Λονδίνου είναι 1350 ευρώ/tn Al

51

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (1)

- Έστω 1 tn παραγόμενου αλουμινίου
 - AB: 27 → moles: $1/27 = 0,037$ Mmoles
 - Έσοδα: $1 * 1350 = 1350$ €



$$0,037/(2*0,95)=0,019 \qquad 0,037$$

$$\text{MB: } 102 \rightarrow 0,019*102 = 1,94 \text{ tn}$$

$$\text{Ενέργεια III: } 1,94*6100 = 11834 \text{ Kwh}$$

52

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (1)

II	βωξίτης	$2,5/0,56 = 4,5 \text{ tn}$
	Ακ. αλουμίνα	$1,94/0,78 = 2,5 \text{ tn}$
	NaOH	$0,09 \cdot 1,94 = 0,1746 \text{ tn}$
	Καθ. αλουμίνα	1,94 tn

Ενέργεια II: $0,1746 \cdot 1400 = 244,44 \text{ Kwh}$

53

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (1)

I	Βωξίτης πριν	$4,5/0,8 = 5,625 \text{ tn}$
	Βωξίτης μετά	4,5 tn

Ενέργεια I: $5,625 \cdot 300 = 1687,5 \text{ Kwh}$

54

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (1)

Ενέργεια I: 1687,5 Kwh

Ενέργεια II: 244,44 Kwh

Ενέργεια III: 11834 Kwh

13765,9 Kwh

Κόστος Ενέργειας: $13765,9 * 0,05 = 688,3 \text{ €}$

Ποσοστό στην τιμή πώλησης: $688,3/1350 = 0,51$ ή 51%

55

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (2)

- Για την βιομηχανική παραγωγή αλουμίνας (Al_2O_3 , πρώτης ύλης παραγωγής αλουμινίου) ακολουθούνται τέσσερα στάδια.
- Κατά το στάδιο I, το αδιάλυτο οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), το οποίο υπάρχει στο πρωτογενές μέταλλευμα (βωξίτης), μετατρέπεται σε διαλυτό αργιλικό νάτριο (NaAlO_2).
- Το προκύπτον διάλυμα διηθείται (στάδιο II)
- και στη συνέχεια αραιώνεται με καθαρό νερό, οπότε γίνεται υδρολυτική διάσπαση και λαμβάνεται αδιάλυτο υδροξείδιο του αργιλίου [$\text{Al}(\text{OH})_3$] (στάδιο III),
- το οποίο πυρώνεται, οπότε λαμβάνεται καθαρή αλουμίνα (Al_2O_3), στάδιο IV.

56

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (2)

- Για την επίτευξη εξωτερικών οικονομιών κλίμακας (external economies), που είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν λόγω παρακείμενης βιομηχανικής μονάδας παραγωγής ανθρακικής σόδας (Na_2CO_3),
- μελετάται το ενδεχόμενο χρήσης αυτού του φθηνού προϊόντος (μαζί με ασβεστόλιθο, ο οποίος αφθονεί στην Ελλάδα) αντί της καυστικής σόδας (NaOH), στο στάδιο Ι

57

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (2)

I	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	95%
II	Διήθηση	92%
III	Υδρολυτική διάσπαση	
IV	Πύρωση	
Iα	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	85%
IIα	Διήθηση	82%

58

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (2)

- Να προσδιορίσετε ποια από τις δυο διαδικασίες [δηλ. (I) & (II) ή (Ia) & (IIa)] είναι πλέον συμφέρουσα, με κριτήριο την ελαχιστοποίηση του κόστους.
 - Τιμή αγοράς καυστικού νατρίου (NaOH) 1500 ευρώ/tn.
 - Κόστος διήθησης σταδίου II 40 ευρώ/tn αργιλικού νατρίου (NaAlO₂).
 - Τιμή αγοράς ανθρακικού νατρίου (Na₂CO₃) 500 ευρώ/tn.
 - Τιμή αγοράς καυστικού ασβεστίου [Ca(OH)₂] 400 ευρώ/tn.
 - Τιμή πώλησης ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) 50 ευρώ/tn.
 - Κόστος διήθησης σταδίου IIa 100 ευρώ/tn αργιλικού νατρίου (NaAlO₂).

59

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (2)

- Ζητείται η επιλογή μεθόδου με κριτήριο την ελαχιστοποίηση του κόστους σχετικά με 2 εναλλακτικές

I	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	95%
II	Διήθηση	92%
Ia	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 \longrightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	85%
IIa	Διήθηση	82%

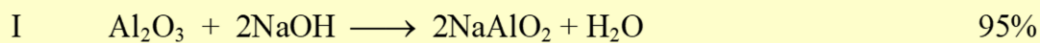
- Για την ελαχιστοποίηση κόστους: **έστω 1 tn οξειδίου αργιλίου**

60

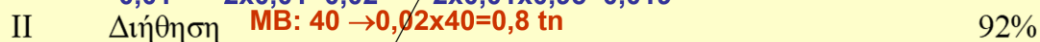
5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (2)

- Μέθοδος I & II

– Al_2O_3 : MB=102 $\rightarrow$ Mmoles: $1/102=0,01$



0,01 $2 \times 0,01=0,02$ $2 \times 0,01 \times 0,95=0,019$



MB αργιλικού νατρίου: 82 $\rightarrow 0,019 \times 82=1,558$ tn

Κόστος:

➤ NaOH: $1500 \times 0,8=1200$ €

➤ Στάδιο II: $40 \times 1,558=62,32$ €

1262,32 €

61

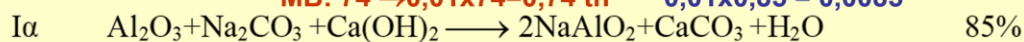
5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (2)

- Μέθοδος Ia & IIa

– Al_2O_3 : MB=102 $\rightarrow$ Mmoles: $1/102=0,01$

MB: 100 $\rightarrow 0,0085 \times 100=0,85$ tn

MB: 74 $\rightarrow 0,01 \times 74=0,74$ tn $0,01 \times 0,85 = 0,0085$



0,01 0,01 0,01 $2 \times 0,01 \times 0,85 = 0,017$

MB: 106 $\rightarrow 0,01 \times 106=1,06$ tn

MB αργιλικού νατρίου: 82 $\rightarrow 0,017 \times 82=1,394$ tn

Κόστος:

➤ Na_2CO_3 : $500 \times 1,06=530$ €

➤ $\text{Ca}(\text{OH})_2$: $400 \times 0,74=296$ €

➤ Στάδιο IIa: $100 \times 1,394=139,4$ €

➤ Γύψος: $-(50 \times 0,85) = -42,5$ €

922 € < 1262,32 €

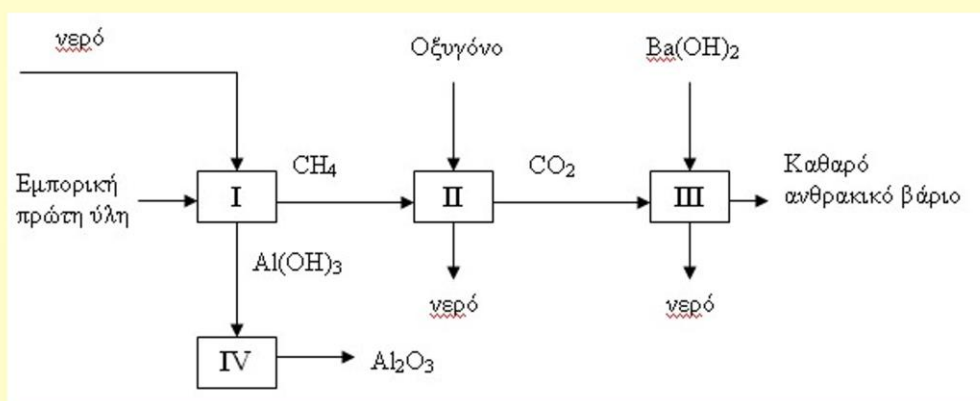
62

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (3)

- Για την συμπαραγωγή μεθανίου (CH_4), υδροξείδιο του Αργιλίου ($\text{Al}(\text{OH})_3$), αλουμίνας Al_2O_3 και ανθρακικού βαρίου (BaCO_3), χρησιμοποιείται εμπορική πρώτη ύλη που περιέχει ανθρακαργίλιο (Al_4C_3) και ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία τριών σταδίων.
- Αν για κάθε 10 tn εμπορικής (μικτής) πρώτης ύλης παράγονται 4 tn καθαρού προϊόντος, να προσδιορίσετε την τιμή αγοράς p της πρώτης ύλης από τη διεθνή αγορά, η οποία δίνεται από τη σχέση $p = 20 + 12 \cdot x + 0,5 \cdot x^2$, όπου x η % κ.β. περιεκτικότητα ($0 < x < 100$) της εμπορικής πρώτης ύλης σε Al_4C_3 .

63

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (3)



64

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (3)

Στάδια

- | | | |
|------|--|----------------|
| I. | $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4$ | (υδρόλυση) |
| II. | $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ | (καύση) |
| III. | $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{BaCO}_3$ | (εξουδετέρωση) |
| IV. | $2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ | (πύρωση) |

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (3)

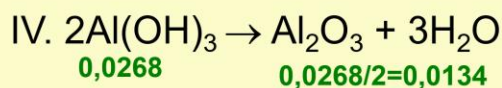
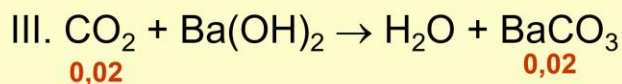
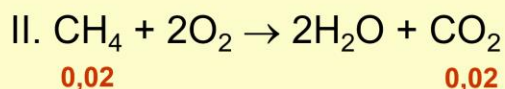
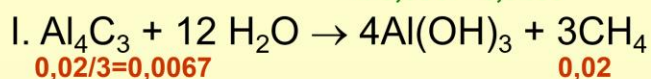
- Ποιο % ποσοστό των ενεργειακών απαιτήσεων του σταδίου IV μπορεί να καλύψει η εκλυόμενη από την καύση θερμική ενέργεια στο στάδιο II;
 - Εκλυόμενη από την καύση θερμική ενέργεια στο στάδιο II = 193 kcal/mol CH₄.
 - Ενεργειακές απαιτήσεις του σταδίου IV = 3500 kWh/tn Al₂O₃.
1 kWh = 864 kcal.

66

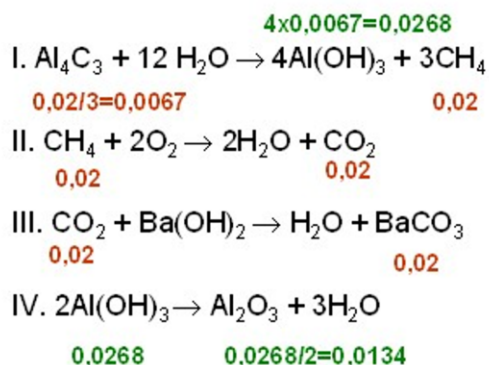
5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (3)

- Παράγονται 4 tn BaCO₃
 - MB: 197 → Mmoles = 4/197 = 0,02

$$4 \times 0,0067 = 0,0268$$



67



IV

Al_2O_3 :

MB: $102 \rightarrow 0,0134 \times 102 = 1,37 \text{ tn}$

Ενέργεια: $3500 \text{ kwh} \times 1,37 = 4795 \text{ kwh}$

Kcal: $4795 \times 864 = 4.142.880 \text{ kcal}$

II

$0,02 \times 10^6 \times 193 = 3.860.000 \text{ kcal}$

Καλύπτονται: 93,17% ενέργειας (IV)

Al_4C_3

MB: $144 \rightarrow 0,0067 \times 144 = 0,96 \text{ tn}$

Α' ύλη: $100 \times (0,96/10) = 9,6\%$

Κόστος: $20 + (12 \times 9,6) + [0,5 \times (9,6)^2] = 181,28 \text{ €}$

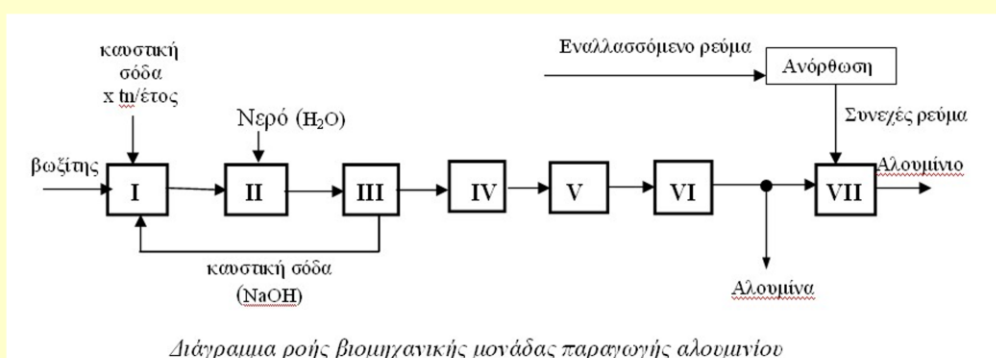
68

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (4)

- Βωξίτης Παρνασσού με περιεκτικότητα 56% κ.β. σε αλουμίνα (Al_2O_3) επεξεργάζεται με καυστική σόδα, οπότε παράγεται διαλυτό αργιλικό νάτριο (NaAlO_2) το οποίο στη συνέχεια διασπάται υδρολυτικά προς αδιάλυτο υδροξείδιο του αργιλίου [$\text{Al}(\text{OH})_3$].
- Αυτό το ενδιάμεσο προϊόν διηθείται, πλένεται, ξηραίνεται και πυρώνεται, οπότε προκύπτει καθαρή αλουμίνα, η οποία ηλεκτρολύεται προς καθαρό αργίλιο (αλουμίνιο) με κατανάλωση συνεχούς ρεύματος 12.800 kWh ανά τη τελικά παραγόμενου Al.

69

Στάδια	Αποδόσεις	
I. Διαλυτοποίηση βωξίτη		
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	90%	
II. Υδρολυτική διάσπαση		
$\text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$	95%	
III. Διήθηση (απώλειες σε NaOH και $\text{Al}(\text{OH})_3$ 7%)	93%	
IV. Πλύση (απώλειες σε $\text{Al}(\text{OH})_3$ 2%)	98%	
V. Ξήρανση (αμελητέες απώλειες σε $\text{Al}(\text{OH})_3$)	100%	
VI. Πύρωση		
$2\text{Al}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	96%	
VIII. Ηλεκτρόλυση		
$\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{ζέλεϊτ}} 2\text{Al}$	98%	70



Τιμή πώλησης αλουμινίου 1600 EURO/tn.

Τιμή πώλησης αλουμίνας 190 EURO/tn.

Η ηλεκτρική απόδοση της μετατροπής του ηλεκτρικού ρεύματος από εναλλασσόμενο σε συνεχές (ανόρθωση) είναι 95% (δηλ. ενεργειακές απώλειες 5%).

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (4)

- Επειδή η μετατροπή της αλουμίνας σε αλουμίνιο είναι εξαιρετικά ηλεκτροβόρα διεργασία και το Αλουμίνιο της Ελλάδος αγοράζει ηλεκτρικό ρεύμα από τη ΔΕΗ σε προνομιακή τιμή, έχει συμφωνηθεί η τιμή αυτή να αυξάνεται σημαντικά αν η ετήσια κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (εναλλασσόμενου ρεύματος) υπερβαίνει τις **$2,3 \cdot 10^9$ kWh** ετησίως.
- Να προσδιορίσετε τα μέγιστα συνολικά μικτά έσοδα βιομηχανικού συγκροτήματος δυναμικότητας **1.250.000 tn βωξίτη** ετησίως, αν παράγει αλουμίνα και αλουμίνιο χωρίς να αγοράζει ηλεκτρική ενέργεια στην αυξημένη τιμή.

72

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (4)

- Παράγεται και αλουμίνα και αλουμίνιο
- Πόση αλουμίνα και πόσο αλουμίνιο;
- (α) βρίσκω την ποσότητα του αλουμινίου που απαιτεί ακριβώς **$2,3 \cdot 10^9$ kWh** και μετά την αλουμίνα που χρειάζεται
- (β) βρίσκω την αλουμίνα που παράγεται από **1.250.000 tn βωξίτη**
- (γ) κάνω την αφαίρεση

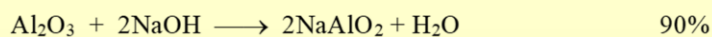
73

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (4)

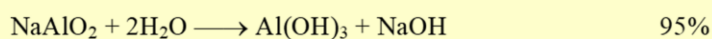
- Καταναλώνονται 12800 kwh /tn Al.
 - Ηλεκτρική απόδοση 95%
 - Κατανάλωση: $12800 / 0,95 = 13473,7$ kwh
- Διατίθενται: $2,3 \times 10^9$ kwh
- Παράγονται: 170.703 tn
 - AB: $27 \rightarrow 170703/27 = 6322,3$ Mmoles

74

I. Διαλυτοποίηση βωξίτη



II. Υδρολυτική διάσπαση

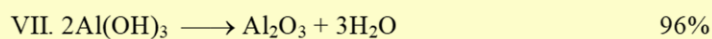


III. Διήθηση (απώλειες σε NaOH και $\text{Al}(\text{OH})_3$ 7%) 93%

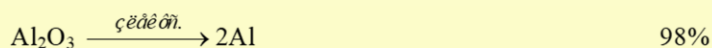
IV. Πλύση (απώλειες σε $\text{Al}(\text{OH})_3$ 2%) 98%

V. Ξήρανση (αμελητέες απώλειες σε $\text{Al}(\text{OH})_3$) 100%

VI. Πύρωση



VIII. Ηλεκτρόλυση



$$\begin{array}{l} \text{Al}_2\text{O}_3 \downarrow \\ \text{6322,3/(2x0,98)} = 3226 \end{array}$$

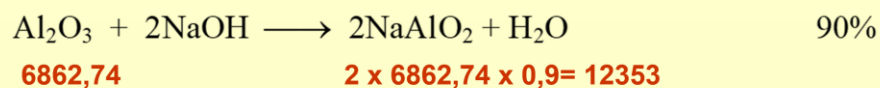
$$\text{MB: } 102 \rightarrow 3226 \times 102 = 329052 \text{ tn}^{75}$$

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (4)

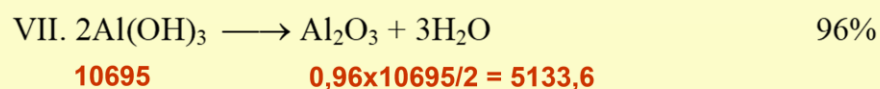
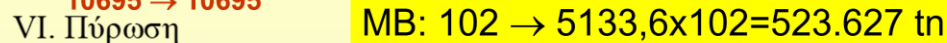
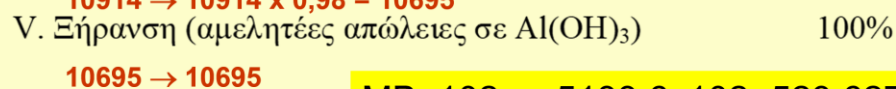
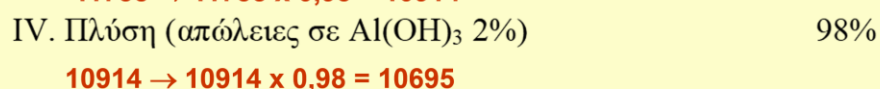
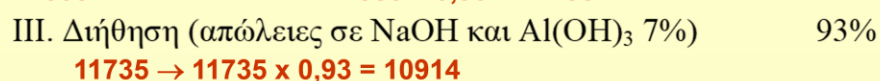
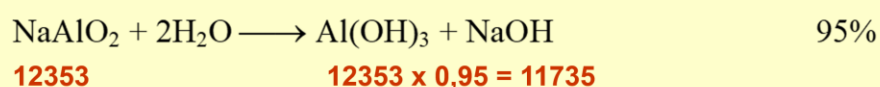
- Διατίθενται: 1250000 tn βωξίτη
 - Περιεκτικότητα 56% σε αλουμίνα
 - Αλουμίνα στην α΄ύλη: $1250000 \times 0,56 = 700.000$ tn
- MB: $102 \rightarrow 700000/102 = 6862,74$ Mmoles

76

I. Διαλυτοποίηση βωξίτη



II. Υδρολυτική διάσπαση



77

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (4)

- Διατίθενται: 1250000 tn βωξίτη
 - Παράγονται
 - Αλουμίνα = 523.627 tn
 - Αλουμίνιο = 170.703
 - Αλουμίνα προς αλουμίνιο = 329.052 tn
 - Αλουμίνα προς πώληση = $523.627 - 329.052 = 194.575$
- Μεικτά κέρδη
 - Αλουμίνιο: $170703 \times 1600 = 273.124.800 \text{ €}$
 - Αλουμίνα: $194575 \times 190 = 36.969.250 \text{ €}$
 - Σύνολο: 310.094.050 €

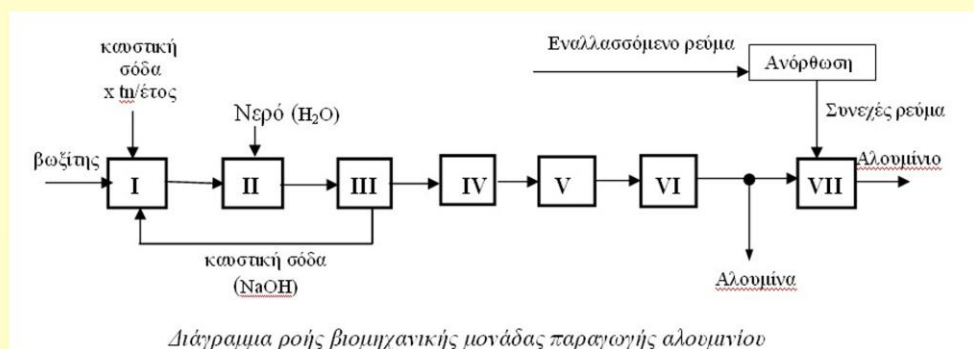
78

5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (5)

- Βωξίτης Παρνασσού με περιεκτικότητα 56% κ.β. σε αλουμίνα (Al_2O_3) επεξεργάζεται με καυστική σόδα (NaOH), οπότε παράγεται διαλυτό αργιλικό νάτριο (NaAlO_2) το οποίο στη συνέχεια διασπάται υδρολυτικά προς αδιάλυτο υδροξείδιο του αργιλίου [$\text{Al}(\text{OH})_3$].
- Αυτό το ενδιάμεσο προϊόν διηθείται, πλένεται, ξηραίνεται και πυρώνεται, οπότε προκύπτει καθαρή αλουμίνα, η οποία ηλεκτρολύεται προς καθαρό αργίλιο (αλουμίνιο, Al) με κατανάλωση συνεχούς ρεύματος.
- Να υπολογιστεί η ποσότητα καυστικής σόδας, την οποία πρέπει να προμηθεύεται το εργοστάσιο ετησίως (x σε tn/έτος), αν η δυναμικότητά του είναι **900.000 tn/έτος βωξίτη**.

79

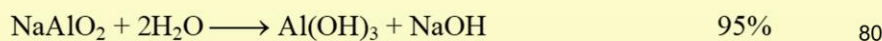
5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (5)



I. Διαλυτοποίηση βωξίτη



II. Υδρολυτική διάσπαση



5.2.2 Ενεργειακό κόστος & εξοικονόμηση ενέργειας/υλών (5)

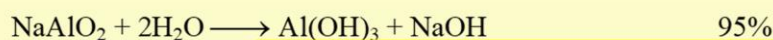
- 900.000 tn/έτος βωξίτη
- Περιέχει αλουμίνα
 - 900.000 x 0,56 = 504.000 tn
 - MB: 102 → Mmoles: 504000/102 = **4941,18**

I. Διαλυτοποίηση βωξίτη **2x4941,18x0,9=8894,12**



4941,18 2x4941,18=9882,35

II. Υδρολυτική διάσπαση



8894,12

MB NaOH: 40 → 40 x 1433 = 57320 tn

NaOH που πρέπει να προμηθευτεί: 9882,35-8449,41 = **1433**

81

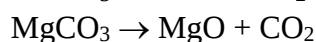
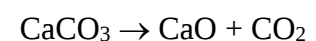
7. Δολομιτικός Ασβεστόλιθος

Ο δολομίτης είναι ιζηματογενές κλαστικό πέτρωμα με χαλαρό κρυσταλλικό χαρακτήρα (σε σχέση με το μάρμαρο) το οποίο αποτελείται από ανθρακικά άλατα ασβεστίου και μαγνησίου. $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Καθώς τα ιόντα ασβεστίου δεν έχουν το ίδιο μέγεθος με τα ιόντα μαγνησίου (Ar_{Ca} : 40, Ar_{Mg} : 24) δεν συνδέονται στο ίδιο πλέγμα αλλά σχηματίζονται επίπεδα ασβεστίου πάνω σε επίπεδα μαγνησίου πάνω σε επίπεδα ασβεστίου (layers). Λόγω αυτής της συμπεριφοράς μπορούν να αναπαρασταθούν ως CaCO_3 και MgCO_3 .

Τα ανθρακικά πετρώματα έχουν ευρεία εφαρμογή σε διάφορες βιομηχανίες (Πίνακας 5-1). Η βασική χρήση του ασβεστολίθου είναι στην αρχιτεκτονική, όπου χρησιμοποιείται ως οικοδομικό υλικό είτε αυτούσιος, σε λιγότερο ή περισσότερο λαξευμένα τμήματα, είτε σε μίγμα για την κατασκευή του σκυροδέματος (τόσο η άμμος όσο και το χαλίκι στο κοινό σκυρόδεμα είναι ασβεστολιθικής σύστασης). Σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία και συγκεκριμένα με το άρθρο 1, § 3, του Μεταλλευτικού Κώδικα (Π.Δ. 28-10-1919) ο ασβεστόλιθος έχει χαρακτηριστεί λατομικό ορυκτό.

Οι δολομιτικοί ασβεστόλιθοι είναι βιογενείς. Σχηματίστηκαν από όστρακα ή κελύφη ή παντός είδους ασβεστιτικά σκελετικά στοιχεία που υπήρχαν μέσα σε θάλασσες (κυρίως σκελετούς κοραλλιών πλούσιους σε ανθρακικό μαγνήσιο) και τα οποία παρασύρθηκαν από ρεύματα και συσσωρεύτηκαν εκλεκτικά, κατά περιοχές, σε παχύτατα στρώματα. Εάν αυτές οι περιοχές συσσώρευσης ήταν πλούσιες σε μαγνησιούχα διαλύματα, π.χ., σε υφάλους κοντά σε νησιά, έγινε περαιτέρω εμπλουτισμός σε ανθρακικό μαγνήσιο. Στην Ελλάδα η μέση αναλογία ασβεστιτικών/μαγνησιτικών είναι 60-75% / 20-35%.

Σε υψηλή θερμοκρασία ο δολομιτικός ασβεστόλιθος αποσυντίθεται σε οξείδια εκλύοντας διοξείδιο του άνθρακα:



Και στις δύο περιπτώσεις εκλύεται διοξείδιο του άνθρακα. Καθώς το ασβέστιο είναι πιο βαρύ από το μαγνήσιο, δίνει λιγότερα moles στην αντίδραση και συνεπώς παράγει λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα στην ίδια μονάδα μάζας. Από περιβαλλοντική άποψη, συμφέρουν πετρώματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε ασβεστιτικά. Αλλά, το οξείδιο του μαγνησίου έχει περισσότερες χρήσεις (π.χ., στο τσιμέντο Portland, στην παραγωγή υάλου, κλπ.). Από τεχνο-οικονομική άποψη, συμφέρουν πετρώματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε μαγνησιτικά.

Πίνακας 7-1. Κύριες ποιοτικές απαιτήσεις για χρήση των ανθρακικών πετρωμάτων με βάση το μέγεθος τεμαχιδίων, τη χημική σύσταση (κ.β.%) και τις τιμές των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων τους⁶

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

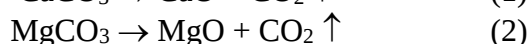
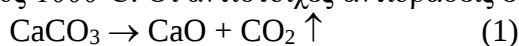
ΚΥΡΙΕΣ ΠΟΙΟΤΙΚΕΣ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

⁶ IEA Coal Research, Coal Power 3, London, United Kingdom (1998). Oates, J. A. H. (1998), Lime and limestone. Chemistry of the technology, production and uses. Wiley-VCH, Weinheim, 455p.

Λίθοι δόμησης/τεχνικών έργων	Μέγεθος τεμαχιδίων >30cm									
Παραγωγή αδρανών	Μέγεθος τεμαχιδίων =1-200mm									
Παραγωγή ασβέστου	Μέγεθος τεμαχιδίων <40mm, >95%CaCO ₃ , <1%SiO ₂									
Βελτιωτικά εδαφών	Μέγεθος τεμαχιδίων, <5mm%MgO									
Τσιμεντοβιομηχανία	>65% CaCO ₃ <4%MgO, <1,5%A.Y., <0,1%F, <0,5% (P+Zn+Pb), <3% L.O.I.									
Βιομηχανία λιπασμάτων	Μέγεθος τεμαχιδίων = 0,2-2mm, >60%CaCO ₃ , 5-20%MgO									
Μεταλλουργία	Μέγεθος τεμαχιδίων <30mm, >97% CaCO ₃ , <3% (SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +FeO+MnO), <0,02% P, <0,1% S									
Κατεργασία σακχαρότευτλων	>95% CaCO ₃ , <0,5% SiO ₂									
Περιβαλλοντικές χρήσεις και αποθείωση καπνοδόχων	Μέγεθος τεμαχιδίων <0,1mm, >95% CaCO ₃ , 2% SiO ₂ , 1-2% MgO, 1% Al ₂ O ₃ , 1% Fe ₂ O ₃ , 0.02% MnO, 1000ppm Cl									
Συμπληρώματα ζωοτροφών	>98% CaCO ₃ , ≈ 0 SiO ₂ , ≈0 Al ₂ O ₃ , ≈0 (As+F+Hg+Pb+H.M.)									
Παραγωγή υαλοπινάκων		Μεγ. τεμαχ. .	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	A.Y	C	Υγρα σ.
			%	%	%	%	%	%	%	%
	Ασβεστ.	1- 5mm	>55	<0.8	<0.35	<0.08	<0.05	<0.6	<0.1	<0.05
	Δολομ.	1- 5mm	>30	>21.5	<0.40	<0.25	<0.20	<0.6	<0.4	<0.05
Παραγωγή φιαλών	Μέγεθος τεμαχιδίων = 1-5mm, <0.1% Fe ₂ O ₃ , <0.001% Cr ₂ O ₃ , <0.1% υγρασία									
Χαρτοβιομηχανία	Μέγεθος κόκκων <10μm, 95-97% CaCO ₃ , >90% λευκότητα, <35mg αποξεστικότητα, <30ml/100g απορροφητικότητα ελαίου									
Βιομηχανία ελαστικών	Μέγεθος κόκκων <10μm, >98% CaCO ₃ , 0.03% (Na ₂ O+K ₂ O), <0.02% MnO, <0.005% CuO, <0.2% L.O.I.									
Παραγωγή ασβεστοκαρβιδίου	>97% CaCO ₃ , <1.2% SiO ₂ , <0.5% (Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃), <0.5% MgO, <0.004% P, S=ίχνη									
Φαρμακευτική	>98% CaCO ₃ , <1% (Mg+αλκάλεια), <0,05% Fe, <0.002% H.M., <0,0005% F, <3 ppm As, <3ppm Pb, <0.5 ppm Hg, <0.2% A.Y.									

7.1. Εφαρμογές

1. 10tn Δολομιτικού Ασβεστόλιθου που περιέχει μόνο CaCO₃ και MgCO₃ πυρώνονται σε ασβεστοκάμινο στους 1000°C. Οι αντίστοιχες αντιδράσεις είναι

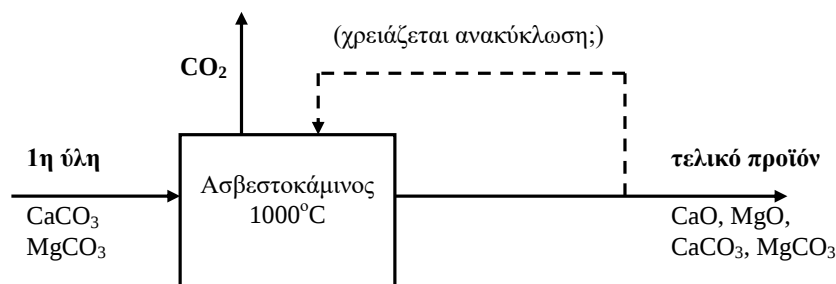


Το εξαγόμενο προϊόν ζυγίζεται και βρίσκεται ότι είναι 6000 kg.

(α) Να προσδιορίσετε την κατά βάρος σύσταση του αρχικού μίγματος αν η απόδοση των μετατροπών διάσπασης (1) και (2) είναι ίδια και ίση με 80%.

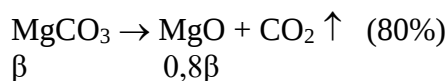
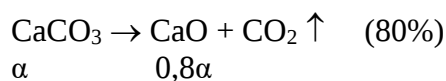
(β) Οι προδιαγραφές του προϊόντος της πύρωσης ορίζουν ότι οι περιεκτικότητες CaCO₃ και MgCO₃ δεν πρέπει να υπερβαίνουν τα 5%κ.β. και 10%κ.β., αντίστοιχα. Να

ελέγξετε αν οι προδιαγραφές πληρούνται ή το προϊόν θα πρέπει να ανακυκλωθεί για επαναπύρωση.



Έστω α Mmoles CaCO_3 και β Mmoles MgCO_3

Από τις αντιδράσεις θα ισχύει:



Το τελικό προϊόν περιέχει CaO και MgO , καθώς και ότι περίσσεψε από την α' ύλη

$$0,8 \cdot \alpha \cdot \text{Mr}_{\text{CaO}} + 0,8 \cdot \beta \cdot \text{Mr}_{\text{MgO}} + 0,2 \cdot \alpha \cdot \text{Mr}_{\text{CaCO}_3} + 0,2 \cdot \beta \cdot \text{Mr}_{\text{MgCO}_3} =$$

$$0,8 \cdot \alpha \cdot 56 + 0,8 \cdot \beta \cdot 40 + 0,2 \cdot \alpha \cdot 100 + 0,2 \cdot \beta \cdot 84 =$$

$$44,8\alpha + 32\beta + 20\alpha + 16,8\beta = 64,8\alpha + 48,8\beta = 6 \quad (1)$$

Έστω $x100\%$ CaCO_3 και $(1-x)100\%$ MgCO_3 η περιεκτικότητα της α' ύλης.

Οι 10 tn α' ύλης περιέχουν:

$$\begin{array}{l} - \text{CaCO}_3: 10x \text{ tn} \\ \quad \bullet \text{ Mr: } 100 \rightarrow 10x/100 \text{ Mmoles} = 0,1x = \alpha \quad (2) \end{array}$$

$$\begin{array}{l} - \text{MgCO}_3: (1-x)10 \text{ tn} \\ \quad \bullet \text{ Mr: } 84 \rightarrow (1-x)10/84 = 0,119(1-x) = \beta \quad (3) \end{array}$$

Η σχέση (1) λόγω των (2) και (3) :

$$64,8 \cdot 0,01 \cdot x + 48,8 \cdot 0,119 \cdot (1 - x) = 6 \Rightarrow x = 0,2865$$

- Επομένως η α' ύλη περιέχει:
 - 28,65% CaCO_3
 - και $(100-28,65=)$ 71,35% MgCO_3
- Στο τελικό προϊόν υπάρχουν:
 - CaO : $44,8\alpha = 44,8 \cdot 0,1x = 44,8 \cdot 0,1 \cdot 0,2865 = 1,28 \text{ tn}$
 - MgO : $32\beta = 32 \cdot 0,119(1-x) = 32 \cdot 0,119 \cdot 0,7135 = 2,72 \text{ tn}$

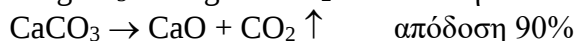
- CaCO_3 : $20\alpha = 20 \cdot 0,1x = 20 \cdot 0,1 \cdot 0,2865 = 0,573 \text{ tn}$
- MgCO_3 : $16,8\beta = 16,8 \cdot 0,119 (1-x) = 16,8 \cdot 0,119 \cdot 0,7135 = 1,428 \text{ tn}$

Η περιεκτικότητα στο τελικό προϊόν θα είναι:

- CaO : $1,28 \text{ tn} \rightarrow (1,28/6) \cdot 100 = 21,33\%$
- MgO : $2,72 \text{ tn} \rightarrow (2,72/6) \cdot 100 = 45,33\%$
- CaCO_3 : $0,573 \text{ tn} \rightarrow (0,573/6) \cdot 100 = 9,55\% > 5\%$
- MgCO_3 : $1,428 \text{ tn} \rightarrow (1,428/6) \cdot 100 = 23,8\% > 10\%$

Επομένως οι προδιαγραφές του τελικού προϊόντος δεν πληρούνται ως προς τις περιεκτικότητες σε ασβεστίτη και μαγνησίτη. Άρα το τελικό προϊόν χρειάζεται ανακύκλωση

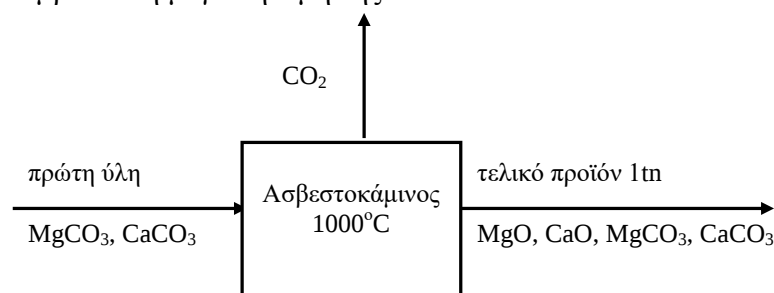
2. Ποσότητα δολομιτικού ασβεστόλιθου (πρώτη ύλη) που περιέχει 100x% κ.β. MgCO_3 και 100(1-x)% κ.β. CaCO_3 ($0 < x < 1$) πυρώνεται σε ασβεστοκάμινο στους 1000°C . Οι αντίστοιχες αντιδράσεις για την παραγωγή οικοδομικού προϊόντος είναι



Το εξαγόμενο προϊόν περιέχει 100y% κ.β. MgO και 100z% κ.β. CaO , 100w% κ.β. MgCO_3 και 100(1-y-z-w)% κ.β. CaCO_3 ($0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 1$).

(α) Να προσδιορίσετε το x ως συνάρτηση του y, δηλ. $x=f(y)$.

(β) Αν η τιμή αγοράς της πρώτης ύλης είναι $150x^2+100x$ (σε ευρώ ανά tn πρώτης ύλης), η τιμή πώλησης του προϊόντος είναι $-2400y^2+3000y$ (σε ευρώ ανά tn προϊόντος) και το κόστος διεργασίας είναι 200 ευρώ ανά tn προϊόντος, να προσδιορίσετε το κέρδος (σε ευρώ ανά tn προϊόντος), στην περίπτωση κατά την οποία η τιμή πώλησης του προϊόντος λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της.

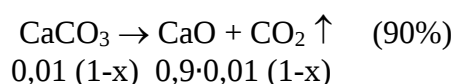
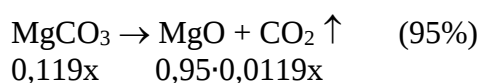


Έστω 1 tn α' ύλης θα περιέχει:

x tn MgCO_3 ή $x/84 = 0,0119x \text{ Mmoles}$ και

(1-x)tn CaCO_3 ή $(1-x)/100 \text{ Mmoles}$

Από τις αντιδράσεις θα ισχύει:



Το τελικό προϊόν θα περιέχει CaO, MgO και την υπολειπόμενη α' ύλη. Συγκεκριμένα:

MgO: $0,95 \cdot 0,0119x = 0,0113x$ Mmoles και

$$m = 0,0113x \cdot 40 = 0,452x \text{ tn}$$

CaO: $0,9 \cdot 0,01 (1-x) = 0,009(1-x)$ Mmoles και

$$m = 0,009(1-x) \cdot 56 = 0,504(1-x) \text{ tn}$$

Από την α' ύλη περισεύει το 5% του MgCO_3 και το 10% του CaCO_3 . Επομένως:

MgCO₃: $0,05 \cdot 0,0119x = 0,0006x$ Mmoles και

$$m = 0,0006x \cdot 84 = 0,05x \text{ tn}$$

CaCO₃: $0,1 \cdot 0,01 (1-x) = 0,001 (1-x)$ Mmoles και

$$m = 0,001(1-x) \cdot 100 = 0,1(1-x) \text{ tn}$$

Επομένως η μάζα του τελικού προϊόντος θα είναι:

$$m_{\text{τελικού}} = 0,452x + 0,504(1-x) + 0,05x + 0,1(1-x) = (0,604 - 0,102x) \text{ tn} \quad (1)$$

Για την περιεκτικότητα σε MgO του προϊόντος θα ισχύει:

Οι $(0,604 - 0,102x)$ tn περιέχουν $(0,452x)$ tn MgO
 Οι 100 y

$$\text{Όπου } y \cdot 100\% = \frac{0,452x}{(0,604 - 0,102x)} 100$$

Επιλύοντας ως προς x που είναι το ζητούμενο προκύπτει:

$$\text{Όπου } x = \frac{0,604y}{(0,452 + 0,102y)}$$

β) Η συνάρτηση της τιμής πώλησης γίνεται μέγιστη όταν $dp/dx=0$, όπου

$$p = -2400y^2 + 3000y \text{ και}$$

$$\frac{dp}{dy} = 0 \Rightarrow -2 \cdot 2400y + 3000 = 0 \Rightarrow -4800y = -3000 \Rightarrow y = 0,625 \text{ ή } 62,5\%$$

$$\text{Επομένως } x = \frac{0,604 \cdot 0,625}{(0,452 + 0,102 \cdot 0,625)} \Rightarrow x = 0,73 \text{ ή } 73\%$$

Άρα σε 1 tn α' ύλης υπάρχουν 0,73tn MgCO_3 και 0,27tn CaCO_3

Η μάζα του τελικού προϊόντος (σχέση 1) για κάθε tn α' ύλης θα είναι:
 $m_{\text{τελικού}} = 0,604 - 0,102 \cdot 0,73 = 0,54 \text{ tn}$

Κέρδος = Έσοδα – Έξοδα

Έσοδα: $-2400 (0,625)^2 + 3000 (0,625) = 937,5\text{€}$

Έξοδα:

Αγορά α' ύλης: $150 (0,73)^2 + 100 (0,73) = 153 \text{ €}$

Κόστος διεργασίας = $m_{\text{τελικού}} \cdot 200 \text{ €/tn προϊόντος} = 0,54 \cdot 200 = 108 \text{ €}$

Έξοδα = $153 + 108 = 261\text{€}$

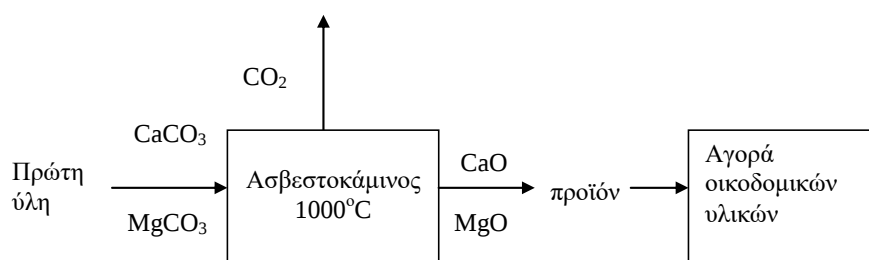
Κέρδος: $937,5 - 261 = 676,5 \text{ €}$

7.2. Ειδικά θέματα

7.2.1. Τεχνο-οικονομικά κριτήρια παραγωγής

1. Βιομηχανική μονάδα παραγωγής ασβέστη για οικοδομική χρήση έχει τη δυνατότητα αγοράς πρώτης ύλης, η οποία είναι δολομιτικός ασβεστόλιθος, από το Λατομείο / Προμηθευτή Α, σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα. Να υπολογίσετε την % κ.β. σύσταση του παραγόμενου προϊόντος και την ποσότητα του εκλυόμενου CO_2 ανά tn προϊόντος. Στη συνέχεια, εμφανίζεται πελάτης, ο οποίος ενδιαφέρεται να αγοράσει 100 tn προϊόντος με σύσταση 70% κ.β. CaO και 30% κ.β. MgO . Προκειμένου να ανταποκριθεί στην παραγγελία, η βιομηχανική μονάδα θα αγοράσει πρώτη ύλη και από το Λατομείο / Προμηθευτή Β (για την αντίστοιχη σύσταση βλ. Πίνακα). Να υπολογίσετε την ποσότητα της πρώτης ύλης που πρέπει να αγοράσει η βιομηχανική μονάδα από το κάθε ένα από τα Λατομεία / Προμηθευτές Α και Β.

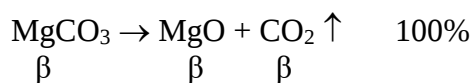
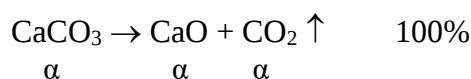
Λατομείο / Προμηθευτής	Σύσταση πρώτων υλών % κ.β.	
	CaCO_3	MgCO_3
A	72%	28%
B	61%	39%



Δίνονται: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow \quad 100\%$

$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 \uparrow \quad 100\%$

α) Έστω 1tn τελικού προϊόντος. Από την στοιχειομετρία των αντιδράσεων θα ισχύει:



Παράγονται:

$\alpha \cdot 56 \text{ tn CaO}$, $\beta \cdot 40 \text{ tn MgO}$, $(\alpha + \beta) \cdot 44 \text{ tn CO}_2$

Στο τελικό προϊόν θα ισχύει $\alpha \cdot 56 + \beta \cdot 40 = 1$ (1)

Έστω $x \text{ tn}$ α'ύλης. Από την σύσταση της α'ύλης προκύπτει:

$$\text{CaCO}_3 \text{ } 72\% \Rightarrow 0,72x \text{ ή } 0,72x/100 = \alpha \quad (2)$$

$$\text{MgCO}_3 \text{ } 28\% \Rightarrow 0,28x \text{ ή } 0,28x/84 = \beta \quad (3)$$

Επομένως η σχέση (1) λόγω (2) και (3):

$$\frac{0,72x}{100} \cdot 56 + \frac{0,28x}{84} \cdot 40 = 1 \Rightarrow x = 1,865 \text{ tn}$$

Άρα παράγονται $\frac{0,72 \cdot 1,865}{100} \cdot 56 = 0,75 \text{ tn CaO}$ και

$$\frac{0,28 \cdot 1,865}{84} \cdot 40 = 0,25 \text{ tn MgO} \text{ και } \left(\frac{0,72}{100} + \frac{0,28}{84} \right) \cdot 1,865 \cdot 44 = 0,86 \text{ tn CO}_2$$

%κ.β σύσταση τελικού προϊόντος:

Σε 1tn υπάρχουν $0,75 \text{ tn CaO}$ ή 75%
 $0,25 \text{ tn MgO}$ ή 25%

και παράγονται $0,86 \text{ tn CO}_2/\text{tn}$ προϊόντος

β) Στους 100tn τελικού προϊόντος θα υπάρχουν:

CaO : $0,7 \cdot 100 = 70 \text{ tn}$ και $70/56 = 1,25 \text{ Mmoles}$, όπου $\text{Mr}_{\text{CaO}} = 56$

MgO : $0,3 \cdot 100 = 30 \text{ tn}$ και $30/40 = 0,75 \text{ Mmoles}$ όπου $\text{Mr}_{\text{MgO}} = 40$

Επομένως $\alpha = 1,25$ και $\beta = 0,75$

Έστω ότι αγοράζονται $x \text{ tn}$ από τον προμηθευτή Α και $y \text{ tn}$ από τον προμηθευτή Β

Οι $x \text{ tn}$ θα έχουν σύσταση:

- CaCO_3 $0,72x$ ή $0,72x/100 = 0,0072x \text{ Mmoles}$ όπου $\text{Mr}_{\text{CaCO}_3} = 100$

- MgCO_3 $0,28x$ ή $0,28x/84 = 0,0033x \text{ Mmoles}$ όπου $\text{Mr}_{\text{MgCO}_3} = 84$

Οι $y \text{ tn}$ θα έχουν σύσταση:

- CaCO_3 $0,61y$ ή $0,61y/100 = 0,0061y \text{ Mmoles}$ όπου $\text{Mr}_{\text{CaCO}_3} = 100$

- MgCO_3 0,39y ή $0,39y/84=0,0046y$ Mmoles όπου $\text{Mr}_{\text{MgCO}_3}=84$

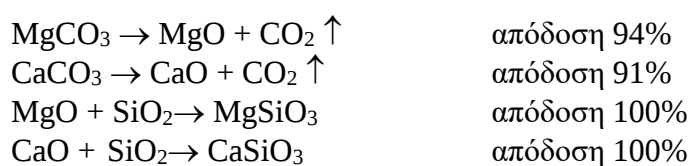
Από την στοιχειομετρία των αντιδράσεων θα ισχύει:

$$\alpha = 0,0072x + 0,0061y = 1,25$$

$$\beta = 0,0033x + 0,0046y = 0,75$$

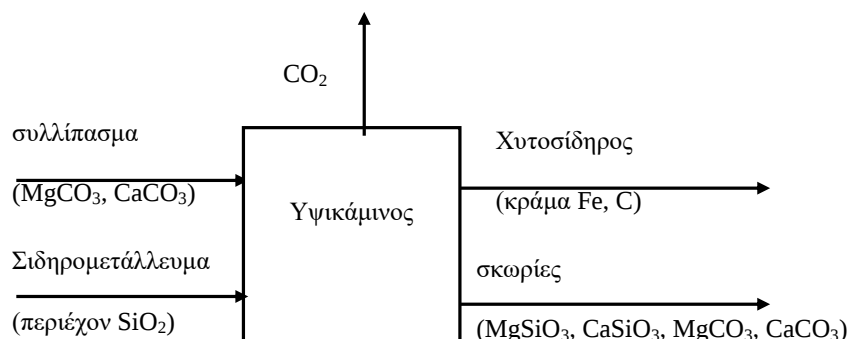
Επιλύοντας το σύστημα των εξισώσεων προκύπτει $x=90,34\text{tn}$ και $y=98,33\text{tn}$

2. Δολομιτικός ασβεστόλιθος (βοηθητική ύλη στην παραγωγή χυτοσιδήρου) που περιέχει MgCO_3 και CaCO_3 χρησιμοποιείται ως συλλίπασμα για την απομάκρυνση του SiO_2 από το εισαγόμενο στην υψικάμινο σιδηρομετάλλευμα, όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις:



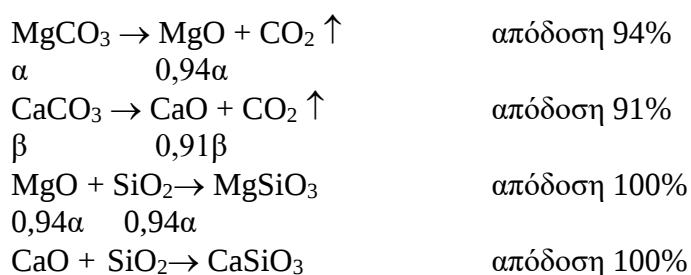
Η συγκεκριμένη βιομηχανία μπορεί να προμηθευθεί δολομιτικό ασβεστόλιθο από δυο προμηθευτές, που διαθέτουν προϊόν με τα παρακάτω χαρακτηριστικά

	% κ.β. MgCO_3	% κ.β. CaCO_3	Τιμή (ευρώ/tn)
Προμηθευτής Α	57	38	83
Προμηθευτής Β	32	62	80



Ποιος προμηθευτής θα προτιμηθεί, με κριτήριο την ελαχιστοποίηση του κόστους προμήθειας δολομιτικού ασβεστόλιθου ανά tn απομακρυνόμενου SiO_2 ;

Έστω 1tn SiO_2 , α Mmoles MgCO_3 και β α Mmoles CaCO_3 . Από την στοιχειομετρία των αντιδράσεων θα ισχύει:



0,91β 0,91β

$$\text{Και } (0,94\alpha + 0,91\beta) \cdot 60 = 1 \Rightarrow 56,4 \cdot \alpha + 54,6 \cdot \beta = 1 \quad (1)$$

Έστω ο προμηθευτής A θα δώσει x tn α'ύλης, οι οποίοι λόγω περιεκτικότητας θα περιέχουν 0,57x tn MgCO_3 και 0,38x tn CaCO_3 . Αν μετατραπούν σε Mmoles θα ισχύει $0,57x/84 = 0,0068x = \alpha$ Mmoles MgCO_3 και $0,38x/100 = 0,0038x = \beta$ Mmoles CaCO_3

$$\text{Επομένως η σχέση (1) γίνεται: } 56,4 \cdot 0,0068x + 54,6 \cdot 0,0038x = 1 \Rightarrow x = 1,7 \text{ tn}$$

Άρα το κόστος θα είναι : Κόστος A = $1,7 \cdot 83 = 141,1$ ευρώ/tn SiO_2

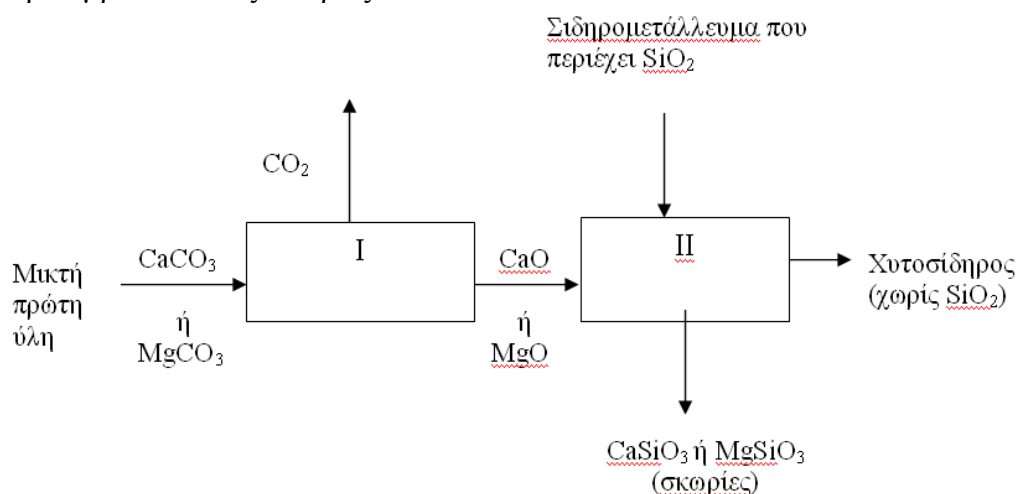
Έστω ο προμηθευτής B θα δώσει y tn α'ύλης, οι οποίοι λόγω περιεκτικότητας θα περιέχουν 0,32y tn MgCO_3 και 0,62y tn CaCO_3 . Αν μετατραπούν σε Mmoles θα ισχύει $0,32y/84 = 0,0038y = \alpha$ Mmoles MgCO_3 και $0,62y/100 = 0,0062y = \beta$ Mmoles CaCO_3

$$\text{Επομένως η σχέση (1) γίνεται: } 56,4 \cdot 0,0038y + 54,6 \cdot 0,0062y = 1 \Rightarrow y = 1,8 \text{ tn}$$

Άρα το κόστος θα είναι : Κόστος B = $1,8 \cdot 80 = 144$ ευρώ/tn SiO_2

Επομένως συμφέρει ο προμηθευτής A

3. Βιομηχανική μονάδα παραγωγής χυτοσιδήρου έχει τη δυνατότητα αγοράς μικτής πρώτης ύλης (καλούμενης συλλιπάσμα) για την εξουδετέρωση της περιεχόμενης στο σιδηρομετάλλευμα αμμώδους πρόσμιξης (SiO_2) είτε από το Λατομείο / Προμηθευτή A περιεκτικότητας 72% κ.β. σε CaCO_3 με 500 ευρώ ανά tn είτε από το Λατομείο / Προμηθευτή B περιεκτικότητας 79% κ.β. σε MgCO_3 με 700 ευρώ ανά tn. Να επιλέξετε Λατομείο / Προμηθευτή μικτής πρώτης ύλης (συλλιπάσματος) με κριτήριο την ελαχιστοποίηση του κόστους απαλλαγής του παραγομένου χυτοσιδήρου από αμμώδεις προσμίξεις. Η τιμή πώλησης CaSiO_3 και MgSiO_3 είναι 55 και 75 ευρώ/tn, αντίστοιχα. Ως βάση υπολογισμού να χρησιμοποιήσετε 1 tn απομακρυνόμενου SiO_2 . Διευκρινίζεται ότι η μικτή πρώτη ύλη περιέχει, εκτός του ενεργού συστατικού (δηλ. CaCO_3 ή MgCO_3 , κατά περίπτωση), και αδρανές υλικό (κατά το υπόλοιπο ποσοστό), το οποίο δεν λαμβάνει μέρος στις αντίστοιχες χημικές αντιδράσεις και δεν συμπεριλαμβάνεται στις σκωρίες.



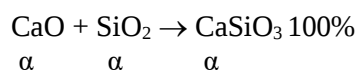
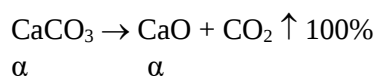
Δίνονται οι παρακάτω αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην υψικάμινο, κατά την παραγωγή του χυτοσιδήρου:

Στάδιο I: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow 100\%$	ή	Στάδιο I: $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 \uparrow 100\%$
Στάδιο II: $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 100\%$		Στάδιο II: $\text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{MgSiO}_3 100\%$

Έστω 1 tn απομακρυνόμενου SiO_2 ή $1/60=0,01667\text{Mmoles}$.

Το κόστος απαλλαγής περιλαμβάνει το κόστος αγοράς ασβεστόλιθου και το κέρδος από την πώληση του παραπροϊόντος.

Για τον προμηθευτή Α θα ισχύει:



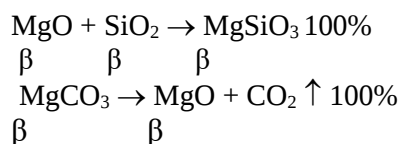
Επομένως $\alpha=0,01667\text{Mmoles}$. Άρα η μάζα του CaCO_3 θα είναι $m_{\text{CaCO}_3}=0,01667 \cdot 100=1,667$ tn και λόγω περιεκτικότητας θα ισχύει $m_{\text{CaCO}_3}=m_{\text{πρώτης ύλης}} \cdot 0,72 \Rightarrow m_{\text{πρώτης ύλης}}=1,667/0,72$

$$\Rightarrow m_{\text{πρώτης ύλης}}=2,315 \text{ tn}$$

Επίσης παράγονται $\alpha=0,01667\text{Mmoles}$ CaSiO_3 ή $m_{\text{CaSiO}_3}=0,01667 \cdot 116=1,93$ tn

Άρα το κόστος θα είναι: $\text{Κόστος}=2,315 \cdot 500 - 1,93 \cdot 55=1051,35$ ευρώ

Για τον προμηθευτή Β θα ισχύει:



Επομένως $\beta=0,01667\text{Mmoles}$. Άρα η μάζα του MgCO_3 θα είναι $m_{\text{MgCO}_3}=0,01667 \cdot 84=1,4$ tn και λόγω περιεκτικότητας θα ισχύει $m_{\text{MgCO}_3}=m_{\text{πρώτης ύλης}} \cdot 0,79 \Rightarrow m_{\text{πρώτης ύλης}}=1,4/0,79 \Rightarrow m_{\text{πρώτης ύλης}}=1,77$ tn

Επίσης παράγονται $\beta=0,01667\text{Mmoles}$ MgSiO_3 ή $m_{\text{MgSiO}_3}=0,01667 \cdot 100=1,667$ tn

Άρα το κόστος θα είναι: $\text{Κόστος}=1,77 \cdot 700 - 1,667 \cdot 75=1114,5$ ευρώ

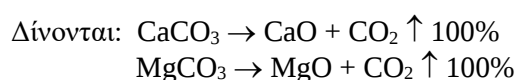
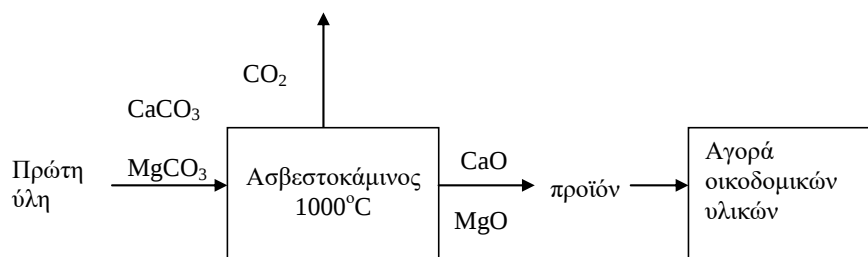
Επομένως συμφέρει ο προμηθευτής Α

4. Βιομηχανική μονάδα παραγωγής ασβέστη για οικοδομική χρήση έχει τη δυνατότητα αγοράς πρώτης ύλης, η οποία είναι δολομικός ασβεστόλιθος, από δύο Λατομεία / Προμηθευτές Α και Β, σύμφωνα με τα παρακάτω δεδομένα:

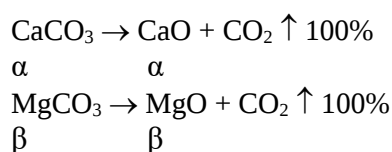
Λατομείο / Προμηθευτής	Σύσταση πρώτων υλών % κ.β.		Τιμή πρώτης ύλης Ευρώ/tn
	CaCO ₃	MgCO ₃	
A	64	36	90
B	68	32	80

Αν η τιμή πώλησης του παραγόμενου ασβέστη δίνεται από τη σχέση $P = 40 + 1,8x + 0,15x^2$, σε ευρώ/tn, όπου x η περιεκτικότητα % κ.β. σε MgO ($0 \leq x \leq 100$), να προσδιορίσετε το Λατομείο / Προμηθευτή που μεγιστοποιεί το καθαρό κέρδος ανά tn προϊόντος.

Επίσης, να προσδιορίσετε το ελάχιστο ποσοστό (%) της έκπτωσης που πρέπει να κάνει ο μη προτιμώμενος προμηθευτής ώστε να επικρατήσει η δική του προσφορά πρώτης ύλης (δολομιτικός ασβεστόλιθος). Δίνεται ότι η τιμή της πρώτης ύλης μπορεί να μεταβάλλεται σε ακέραιες τιμές ευρώ/tn. Σημειώνεται ότι προκειμένου να επικρατήσει η δική του προσφορά πρέπει να αποφέρει κέρδη τουλάχιστον 5% υψηλότερα του προτιμώμενου προμηθευτή. Μπορείτε να εξηγήσετε γιατί;



Έστω 1tn προϊόντος. Από την στοιχειομετρία των αντιδράσεων θα ισχύει:



Επομένως για τη μάζα του τελικού προϊόντος θα ισχύει:

$$m_{\text{τελικού προϊόντος}} = \alpha \cdot 56 + \beta \cdot 40 = 1 \quad (1)$$

Έστω y tn α' ύλης από το λατομείο Α. Λαμβάνοντας υπόψη τις περιεκτικότητες θα ισχύει:

$$m_{\text{CaCO}_3} = 0,64y \text{ tn ή } 0,64y/100 = 0,0064y \text{ Mmoles CaCO}_3 = \alpha \quad \text{και}$$

%

$$m_{\text{MgCO}_3} = 0,36y \text{ tn ή } 0,36y/84 = 0,0043y \text{ Mmoles MgCO}_3 = \beta$$

Επομένως η σχέση (1) γίνεται:

$$0,0064y \cdot 56 + 0,0043y \cdot 40 = 1 \Rightarrow y = 1,885 \text{ tn}$$

Το Κέρδος θα είναι Έσοδα- Έξοδα

Για να υπολογιστούν τα Έσοδα θα πρέπει πρώτα να βρεθεί η x% περιεκτικότητα σε MgO

Στο τελικό προϊόν υπάρχουν β Mmoles MgO ή $0,0043y = 0,0043 \cdot 1,885 \text{ Mmoles MgO}$

Επομένως η μάζα του θα είναι $m_{\text{MgO}} = 0,0043 \cdot 1,885 \cdot 40 = 0,324 \text{ tn}$

Άρα στον 1tn τελικού προϊόντος υπάρχουν 0,324 tn MgO

στους 100 tn θα υπάρχουν $0,324 \cdot 100 = 32,4\% = x$

Επομένως Έσοδα $= 40 + 1,8 \cdot 32,4 + 0,15 \cdot 32,4^2 = 255,78 \text{ ευρώ}$

Έξοδα $= 1,885 \cdot 90 = 169,65 \text{ ευρώ}$

Άρα Κέρδος $= 255,78 - 169,65 = 86,13 \text{ ευρώ}$

Έστω z tn α' ύλης από το λατομείο Β. Λαμβάνοντας υπόψη τις περιεκτικότητες θα ισχύει:

$m_{\text{CaCO}_3} = 0,68z \text{ tn}$ ή $0,68z/100 = 0,0068z \text{ Mmoles CaCO}_3 = \alpha$ και %

$m_{\text{MgCO}_3} = 0,32z \text{ tn}$ ή $0,32z/84 = 0,0038z \text{ Mmoles MgCO}_3 = \beta$

Επομένως η σχέση (1) γίνεται:

$$0,0068z \cdot 56 + 0,0038z \cdot 40 = 1 \Rightarrow z = 1,876 \text{ tn}$$

Το Κέρδος θα είναι Έσοδα- Έξοδα

Για να υπολογιστούν τα Έσοδα θα πρέπει πρώτα να βρεθεί η x% περιεκτικότητα σε MgO

Στο τελικό προϊόν υπάρχουν β Mmoles MgO ή $0,0038z = 0,0038 \cdot 1,876 \text{ Mmoles MgO}$

Επομένως η μάζα του θα είναι $m_{\text{MgO}} = 0,0038 \cdot 1,876 \cdot 40 = 0,285 \text{ tn}$

Άρα στον 1tn τελικού προϊόντος υπάρχουν 0,285 tn MgO

στους 100 tn θα υπάρχουν $0,285 \cdot 100 = 28,5\% = x$

Επομένως Έσοδα $= 40 + 1,8 \cdot 28,5 + 0,15 \cdot 28,5^2 = 213,14 \text{ ευρώ}$

Έξοδα $= 1,876 \cdot 80 = 150,08 \text{ ευρώ}$

Άρα Κέρδος $= 213,14 - 150,08 = 63,06 \text{ ευρώ}$

Επομένως επιλέγεται ο προμηθευτής Α

Η τιμή του προϊόντος συναρτάται από την περιεκτικότητα σε MgO.

Στον προμηθευτή Α έχουμε 0,324 tn MgO και στον προμηθευτή Β 0,285 tn MgO

Νέο Κέρδος Β $= 1,05 \cdot \text{Κέρδος Α} = 1,05 \cdot 86,13 = 90,43 \text{ ευρώ}$

Τα Έσοδα θα είναι ίδια, δηλαδή 213,14 ευρώ

Τα Νέα Έξοδα $= \text{Έσοδα} - \text{Νέο Κέρδος} = 213,14 - 90,43 = 122,71 \text{ ευρώ}$

Η Νέα Τιμή Πώλησης $= 122,71 / 1,876 = 65,41 \text{ ευρώ}$

Άρα % Έκπτωση $= (80 - 65) \cdot 100 / 80 = 18,75\%$

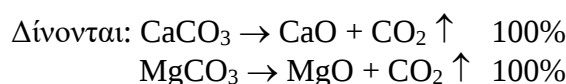
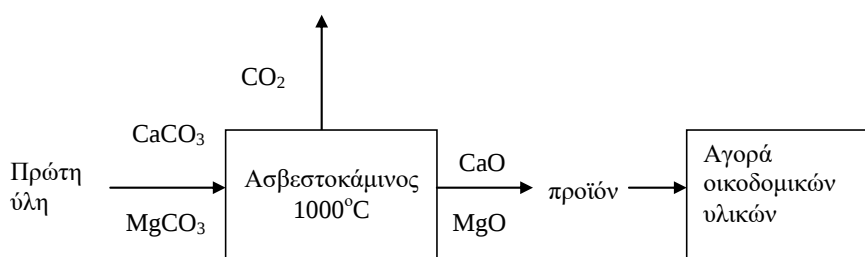
7.2.2. Περιβαλλοντικά θέματα

Βιομηχανική μονάδα παραγωγής ασβέστη για οικοδομική χρήση έχει τη δυνατότητα αγοράς πρώτης ύλης, η οποία είναι δολομιτικός ασβεστόλιθος, από δύο Λατομεία / Προμηθευτές Α και Β, σύμφωνα με τα παρακάτω δεδομένα:

Λατομείο / Προμηθευτής	Σύσταση πρώτων υλών % κ.β.	
	CaCO ₃	MgCO ₃
A	61%	39%
B	72%	28%

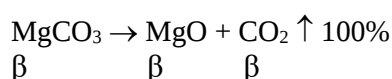
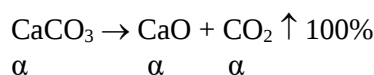
Η τιμή αγοράς (οικονομικό κόστος) της πρώτης ύλης από τη σχέση $P = 40 + 150 \cdot x + 10 \cdot x^2$, σε ευρώ/tn, όπου x η περιεκτικότητα % κ.β. σε MgCO₃ ($0 \leq x \leq 1$). Επίσης, δίνεται ότι το βιομηχανικό κόστος επεξεργασίας στη ασβεστοκάμινο είναι 90 ευρώ ανά tn πρώτης ύλης. Ζητείται να επιλέξετε προμηθευτή με κριτήριο το συνολικό οικονομικό κόστος σε ευρώ ανά tn παραγόμενου προϊόντος.

Το περιβαλλοντικό κόστος δίνεται από τη σχέση $E = ay$, όπου y η εκλυόμενη ποσότητα CO₂ σε tn ανά tn πρώτης ύλης και a συντελεστής μετατροπής ίσος με 120 ευρώ/tn CO₂. Ζητείται να επιλέξετε προμηθευτή με κριτήριο το περιβαλλοντικό κόστος σε ευρώ ανά tn παραγόμενου προϊόντος. Γιατί η πρώτη ύλη που έχει το μικρότερο οικονομικό κόστος έχει συγχρόνως και το μικρότερο περιβαλλοντικό κόστος;



Δίνονται τα ατομικά βάρη: Ca=40, Mg=24, O=16, C=12, Si=28

Έστω 1 tn προϊόντος. Από την στοιχειομετρία των αντιδράσεων θα ισχύει:



Η μάζα του τελικού προϊόντος θα είναι:

$$m_{\text{τελικού προϊόντος}} = \alpha \cdot 56 + \beta \cdot 40 = 1 \quad (1)$$

Η μάζα του CO₂ θα είναι:

$$y = m_{\text{CO}_2} = (\alpha + \beta) \cdot 44 \quad (2)$$

Έστω z tn α' ύλης από τον προμηθευτή Α. Λαμβάνοντας υπόψη τις περιεκτικότητες θα ισχύει:

$$m_{\text{CaCO}_3} = 0,61z \text{ tn ή } 0,61z/100 = 0,0061z \text{ Mmoles CaCO}_3 = \alpha \text{ και } \%$$

$$m_{\text{MgCO}_3} = 0,39z \text{ tn ή } 0,39z/84 = 0,0046z \text{ Mmoles MgCO}_3 = \beta$$

Επομένως η σχέση (1) γίνεται:

$$0,0061z \cdot 56 + 0,0046z \cdot 40 = 1 \Rightarrow z = 1,9 \text{ tn}$$

Κόστος = Αγορά α' ύλης + Κόστος επεξεργασίας $\Rightarrow$

$$\text{Κόστος} = (40 + 150 \cdot 0,39 + 10 \cdot 0,39^2) \cdot 1,9 + 90 \cdot 1,9 = 361 \text{ ευρώ}$$

$$\text{Περιβαλλοντικό Κόστος} = \alpha \gamma = 120 \gamma$$

$$\text{Όμως λόγω σχέσης (2)} \quad \gamma = (0,0061z + 0,0046z) \cdot 44 = (0,0061 + 0,0046)1,9 \cdot 44 = 0,9 \text{ tn}$$

$$\text{Επομένως Περιβαλλοντικό Κόστος} = 120 \cdot 0,9 = 108 \text{ ευρώ}$$

Έστω w tn α' ύλης από τον προμηθευτή Β. Λαμβάνοντας υπόψη τις περιεκτικότητες θα ισχύει:

$$m_{\text{CaCO}_3} = 0,72w \text{ tn ή } 0,72w/100 = 0,0072w \text{ Mmoles CaCO}_3 = \alpha \text{ και}$$

$$m_{\text{MgCO}_3} = 0,28w \text{ tn ή } 0,28w/84 = 0,0033w \text{ Mmoles MgCO}_3 = \beta$$

Επομένως η σχέση (1) γίνεται:

$$0,0072w \cdot 56 + 0,0033w \cdot 40 = 1 \Rightarrow w = 1,86 \text{ tn}$$

Κόστος = Αγορά α' ύλης + Κόστος επεξεργασίας $\Rightarrow$

$$\text{Κόστος} = (40 + 150 \cdot 0,28 + 10 \cdot 0,28^2)1,86 + 90 \cdot 1,86 = 54 + 167,4 = 321,4 \text{ ευρώ}$$

$$\text{Περιβαλλοντικό Κόστος} = \alpha \gamma = 120 \gamma$$

$$\text{Όμως λόγω σχέσης (2)} \quad \gamma = (0,0072w + 0,0033w) \cdot 44 = (0,0072 + 0,0033) \cdot 1,86 \cdot 44 = 0,85 \text{ tn}$$

$$\text{Επομένως Περιβαλλοντικό Κόστος} = 120 \cdot 0,85 = 102 \text{ ευρώ}$$

Άρα:

	Προμηθευτής Α	Προμηθευτής Β
Οικονομικό Κόστος	361 ευρώ	321,4 ευρώ
Περιβαλλοντικό Κόστος	108 ευρώ	102 ευρώ

Επομένως προτιμάται ο προμηθευτής Β

Αφού η τιμή της α' ύλης είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας σε MgCO_3 , πιο φθηνή είναι η α' ύλη με τη μικρότερη περιεκτικότητα. Το MgCO_3 αποτελεί μια συνιστώσα στην παραγωγή CO_2 , που λόγω μικρότερου ΜΒ από το CaCO_3 , συμβάλει περισσότερο στην έκλυση CO_2 . Μικρότερο περιβαλλοντικό κόστος έχει η α' ύλη με μικρή περιεκτικότητα σε MgCO_3

8. Βιομηχανία λιπασμάτων

Τα λιπάσματα είναι ουσίες οργανικές ή ανόργανες, που χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση των συνθηκών ανάπτυξης των γεωργικών καλλιεργειών, με αποτέλεσμα την ποσοτική και ποιοτική απόδοση της συγκομιδής. Τα λιπάσματα αποτελούν πηγή τροφής για τα φυτά και παράγοντα χημικής, φυσικοχημικής και μικροβιολογικής βελτίωσης του εδάφους.

Χωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες, τα οργανικά και τα χημικά. Στα οργανικά λιπάσματα περιλαμβάνονται το φυσικό λίπασμα (ζωικά απεκκρίματα και υπολείμματα καλλιεργειών), η τύρφη, τα πριονίδια, τα υπολείμματα οινοποιίας, ζυθοποιίας, τα φύκια, η στάχτη ξύλου και κάρβουνου, κ.α. Τα χημικά λιπάσματα είναι ενώσεις που περιέχουν άζωτο, φωσφόρο, κάλιο, τα τρία δηλαδή κύρια στοιχεία τροφής των φυτών. Στα χημικά λιπάσματα περιλαμβάνονται επίσης ο ασβέστης και ο φυσικός γύψος.

Τα χημικά λιπάσματα παρασκευάζονται με τη μορφή των φωσφορούχων, αζωτούχων, καλιούχων λιπασμάτων, είτε χωριστά είτε σε μίγματα διάφορης περιεκτικότητας. Τα αζωτούχα λιπάσματα, διακρίνονται από τη μορφή του αζώτου (νιτρικής μορφής, αμμωνιακής, νιτροαμμωνιακής ή οργανικής). Τα φωσφορούχα λιπάσματα περιέχουν τον απαραίτητο φωσφόρο για τη θρέψη των φυτών. Τα καλιούχα λιπάσματα είναι ανόργανες ουσίες που περιέχουν κάλιο χρήσιμο για την αύξηση της παραγωγικότητας των φυτών.

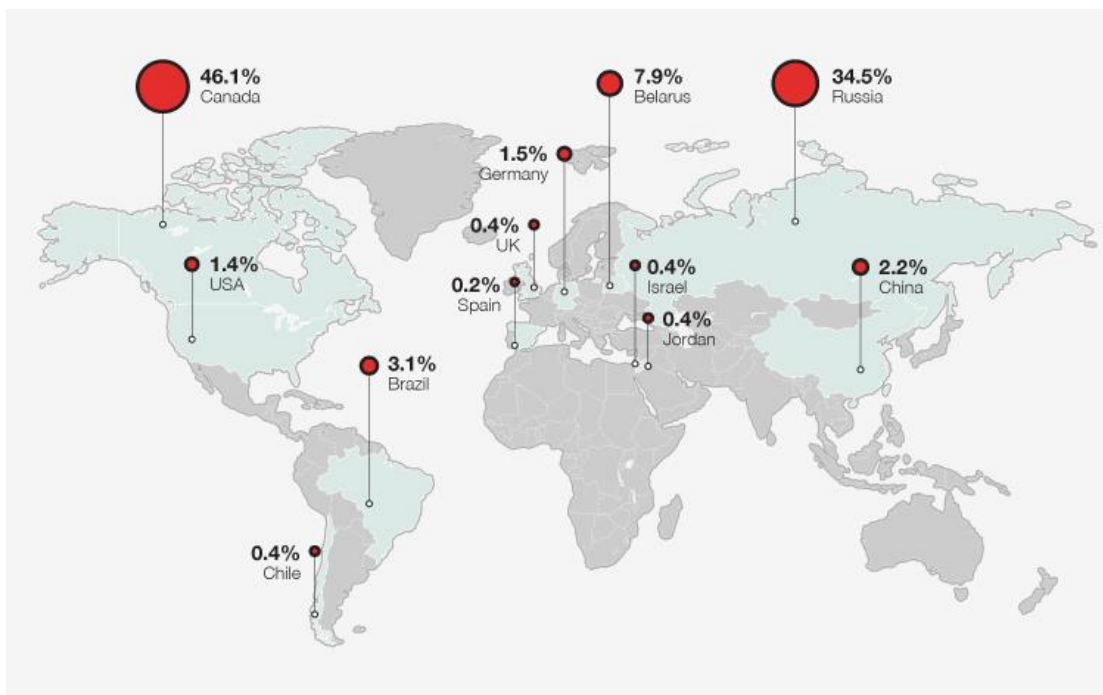
Τα σύνθετα λιπάσματα περιέχουν τουλάχιστον δυο στοιχεία απαραίτητα για τα φυτά, ταξινομούνται ως διπλά ή τριπλά και χρησιμοποιούνται όταν απαιτείται ταυτόχρονη λίπανση δυο στοιχείων.

8.1. Καλιούχα λιπάσματα

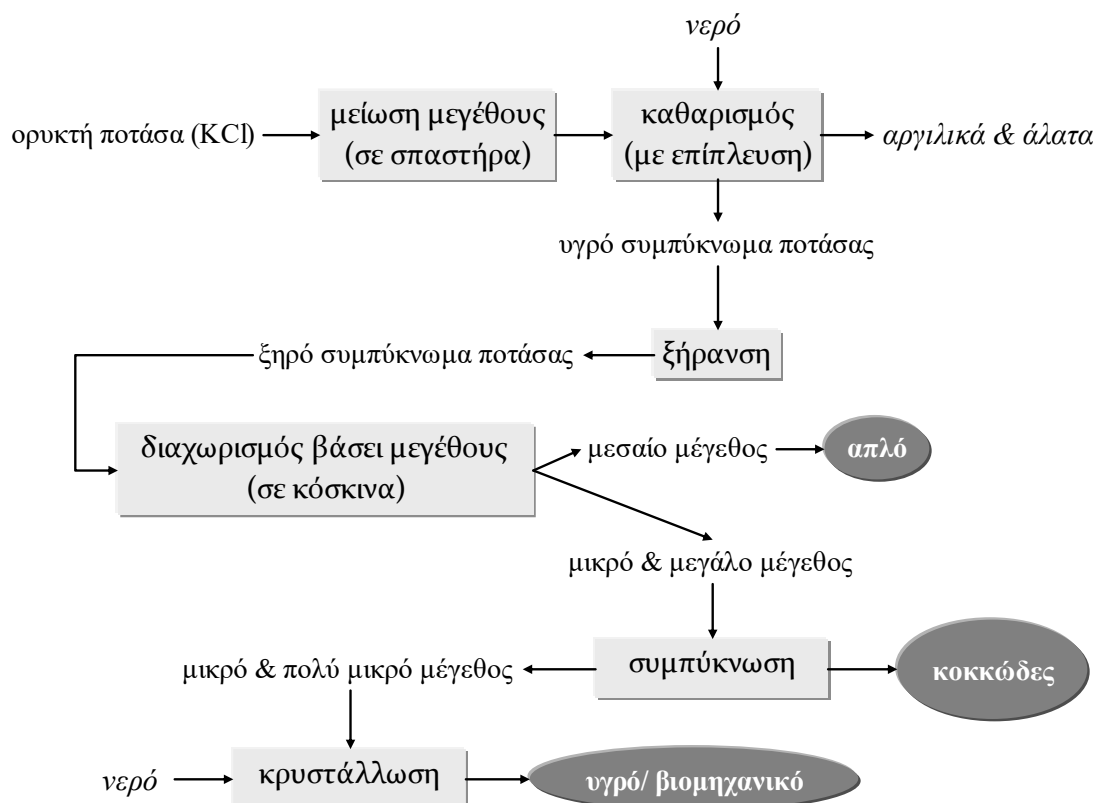
Το κάλιο αποτελεί ένα πολύτιμο θρεπτικό στοιχείο που απαιτείται από τις καλλιεργείες σε μεγάλες ποσότητες, συνήθως δεκάδες κιλά το στρέμμα. Στα σύνθετα λιπάσματα, καθώς και στα απλά καλιούχα, το κάλιο μπορεί να περιέχεται σε μία από τις δύο μορφές: θειϊκό κάλιο K_2SO_4 (εμπορική ονομασία: SOP), ή χλωριούχο κάλιο KCl (εμπορική ονομασία: MOP).

Τα μεγαλύτερα αποθέματα ορυκτού χλωριούχου καλίου (συλβίνης ή ποτάσα) βρίσκονται κυρίως στον Καναδά και τη Ρωσία (Σχ. 6-1). Το μεγαλύτερο ποσοστό του KCl που εξορύσσεται χρησιμοποιείται για τη λήψη διαφόρων τύπων λιπασμάτων με βάση το μέγεθος των σωματιδίων: απλό, κοκκώδες και υγρό (Σχ. 6-2). Το κοκκώδες προϊόν χρησιμοποιείται συνήθως σε μίγματα με αζωτούχα και φωσφορούχα. Το θειϊκό κάλιο μπορεί να εξαχθεί από το εβαποριτικό⁷ ορυκτό langbeinite ($K_2Mg_2(SO_4)_3$) ή μπορεί να παραχθεί από την αντίδραση του χλωριούχου καλίου με θειϊκό οξύ σε υψηλή θερμοκρασία.

⁷ Κοιτάσματα που σχηματίστηκαν στις κλειστές θαλάσσιες δεξαμενές με εξάτμιση, η οποία κάλυψε μακρόχρονη περίοδο ξερού και ζεστού καιρού και είχε σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό χημικών ιζημάτων με μορφή γύψου, ανυδρίτη, ορυκτού αλατιού και καρναλίτη.



Σχήμα 8-1. Παγκόσμια αποθέματα ορυκτού χλωριούχου καλίου.

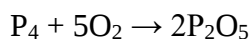
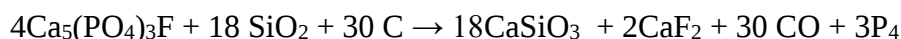


Σχήμα 8-2. Διάγραμμα ροής παραγωγής καλιούχων λιπασμάτων από ορυκτή ποτάσα.

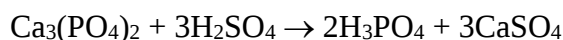
8.2. Φωσφορικά λιπάσματα

Οι φωσφορικές ενώσεις στα λιπάσματα παράγονται από φωσφορικά ορυκτά. Στο παρελθόν, λειοτριβιμένα φωσφορικά ορυκτά χρησιμοποιούνταν κατευθείαν σαν λιπάσματα. Γρήγορα όμως καταργήθηκαν λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς τους σε φωσφόρο, του μεγάλου κόστους μεταφοράς και της μικρής ωφέλειας που παρείχαν στα φυτά σε τέτοιες μικρές συγκεντρώσεις (περιείχαν περίπου 0,2% P κατά βάρος). Σήμερα, η βιομηχανική παραγωγή των φωσφορικών λιπασμάτων συνδέεται με την παραγωγή φωσφορικού οξέος. Το φωσφορικό οξύ παράγεται με δύο τρόπους: (α) την ξηρά μέθοδο και (β) την υγρή μέθοδο.

Στην ξηρά (ηλεκτροθερμική) μέθοδο τα φωσφορικά ορυκτά (κυρίως φθοριοαπατίτης: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) θερμαίνονται παρουσία άνθρακα (κώκ) και χαλαζία (SiO_2) μέσα σε ηλεκτρικό φούρνο (Σχ. 6-3). Με την μέθοδο αυτή παράγεται αρχικά στοιχειακός λευκός φώσφορος (P_4) και με κατάλληλη επεξεργασία καθαρό και γενικά ακριβότερο φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) που χρησιμοποιείται στην χημική βιομηχανία και στην βιομηχανία τροφίμων. Οι σχετικές αντιδράσεις είναι:



Η υγρή μέθοδος περιλαμβάνει επεξεργασία των φωσφορικών ορυκτών (κυρίως φωσφορίτης ή απατίτης: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) με θειικό οξύ (Σχ. 6-4). Το φωσφορικό οξύ που παράγεται έχει χρώμα πράσινο ή μαύρο λόγω των προσμίξεων, ενώ συμπαράγεται και γύψος (CaSO_4).

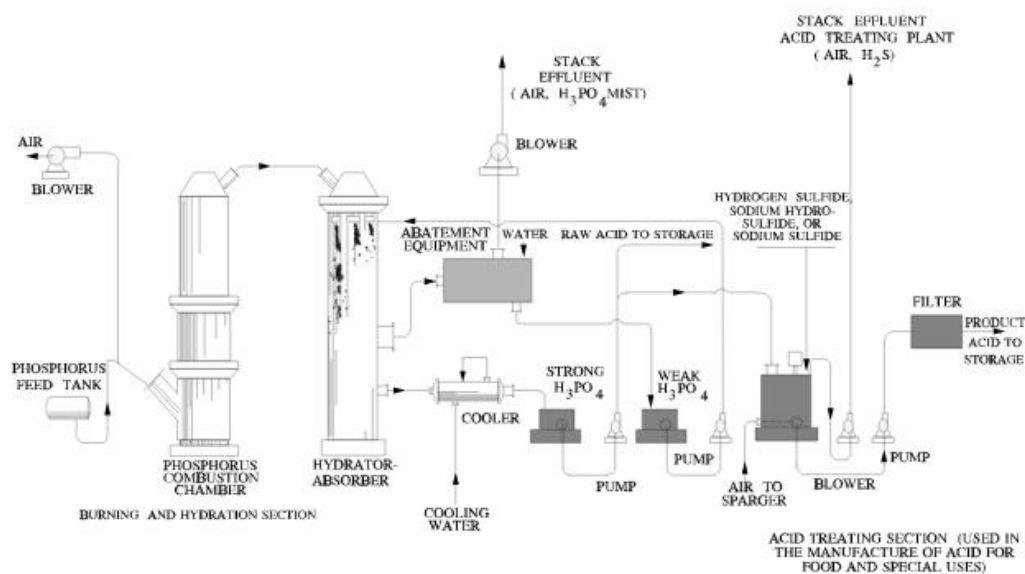


Και οι δύο μέθοδοι παράγουν (κυρίως) ορθοφωσφορικό οξύ, δηλ., τη μορφή φωσφόρου που μπορούν να χρησιμοποιήσουν τα φυτά. Το φωσφορικό που παράγεται είτε από την ξηρά είτε από την υγρή μέθοδο συνήθως θερμαίνεται ώστε να απομακρυνθεί το νερό και μετατρέπεται σε υπερφωσφορικό οξύ. Η περιεκτικότητα του υπερφωσφορικού οξέος σε φωσφορικά κυμαίνεται από 72 έως 76%. Ο φωσφόρος στο υπερφωσφορικό οξύ βρίσκεται και στις δύο μορφές, των ορθοφωσφορικών και των πολυφωσφορικών. Τα φυτά μπορούν να προσλάβουν φωσφορικά μόνο στην μορφή των ορθοφωσφορικών αλλά δεν παρουσιάζεται πρόβλημα καθώς τα πολυφωσφορικά μετατρέπονται σε μονοφωσφορικά στο έδαφος.

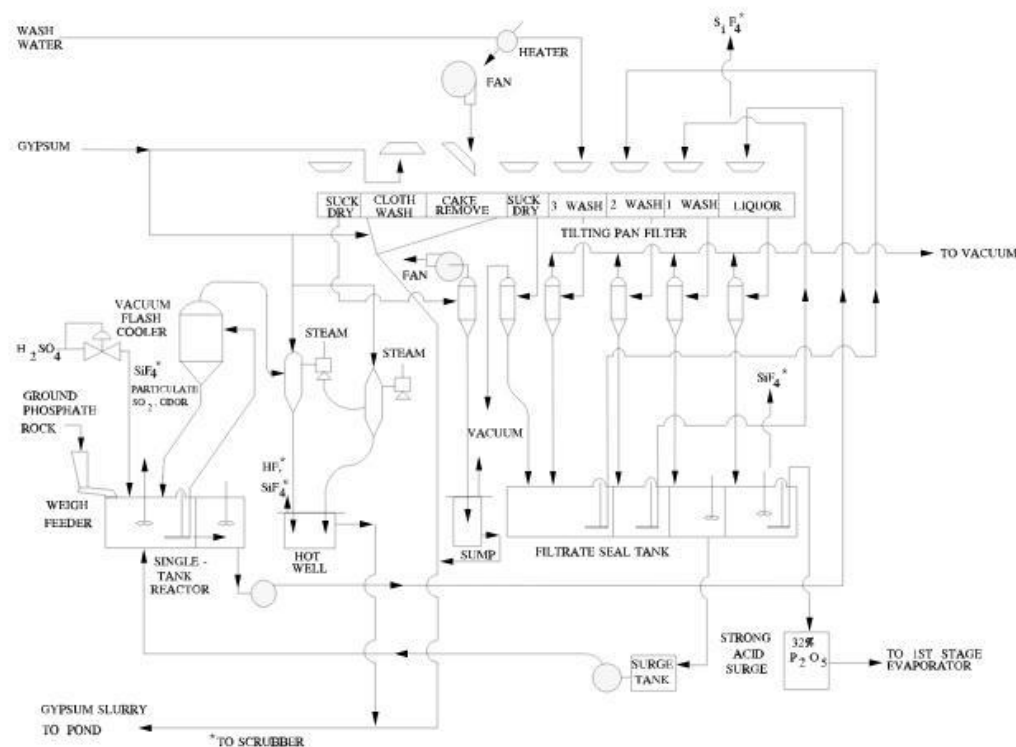
Η υπερβολική χρήση φωσφορικών λιπασμάτων δημιουργεί και περιβαλλοντικά προβλήματα, κυρίως λόγω της δράσης των βακτηρίων του εδάφους στα φωσφορικά άλατα. Στην Ελλάδα η κατανάλωση φωσφορικών λιπασμάτων (~63% του συνόλου) αυξήθηκε δραματικά μετά το 1990 κατά 22 φορές ανά καλλιεργήσιμο εκτάριο γης⁸. Η παγκόσμια χρήση φωσφορικών λιπασμάτων το 1990 ήταν 37.000.000 τόνοι ετησίως και έχει παραμείνει σχεδόν σταθερή έκτοτε. Όταν η χρήση φωσφορικών λιπασμάτων γίνεται με υπερβολικό τρόπο, σημαντικές ποσότητες καταλήγουν στα υδατικά συστήματα προκαλώντας ρύπανση και ειδικές περιπτώσεις ευτροφισμού κάτω από ορισμένες συνθήκες⁹.

⁸ Phosphate and Nitrogenous fertilizers. In: Organisation for Economic Co-operation and Development. OECD Environmental Data. Compendium 2003. OECD, Paris, 2003: 268-271.

⁹ European Environmental Agency. Eutrophication in Europe's Coastal Waters. Topic Report No 7/2001. EEA publs, Copenhagen, 2001.



Σχήμα 8-3. Διάγραμμα παραγωγής φωσφορικού οξέος θερμικής μεθόδου



Σχήμα 8-4. Διάγραμμα παραγωγής φωσφορικού οξέος υγρής μεθόδου

8.3. Παραγωγή αμμωνίας

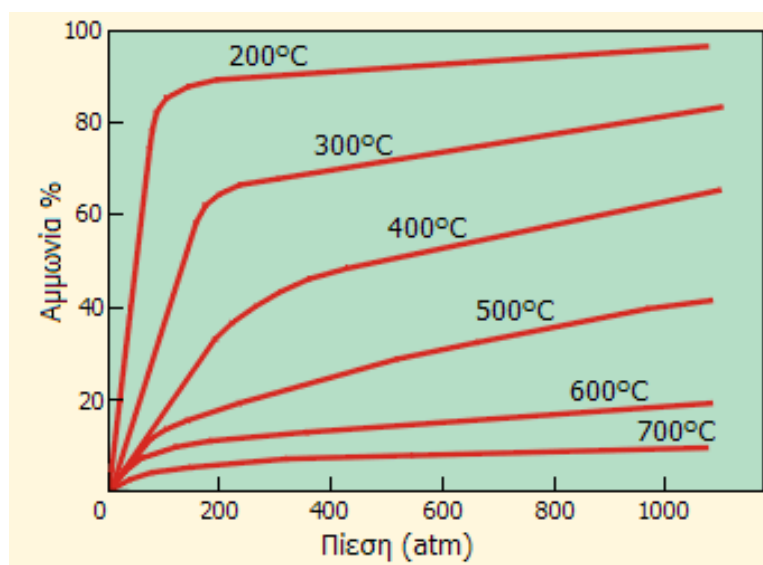
Η αμμωνία είναι η πλέον διαδεδομένη χημική ένωση του αζώτου και βρίσκεται στη φύση σε διάφορες μορφές. Συγχρόνως αποτελεί μια από τις βασικότερες χημικές ουσίες, που παράγεται σε ποσότητες εκατομμυρίων τόνων ετησίως. Είναι η πρώτη σε ποσότητα συνθετική ένωση και αποτελεί την πρώτη ύλη για την παρασκευή πλήθους άλλων αζωτούχων χημικών ενώσεων και κυρίως των λιπασμάτων.

Πριν από την έναρξη του 1^{ου} Παγκόσμιου Πολέμου, η αμμωνία λαμβανόταν με ξηρή απόσταξη φυτικών και ζωικών προϊόντων, με αναγωγή του νιτρώδους οξέος και νιτρωδών αλάτων με υδρογόνο, όπως επίσης με διάσπαση αμμωνιακών αλάτων (κυρίως του sal-ammoniac, NH_4Cl) με ισχυρές βάσεις ή με άσβεστο. Μια άλλη μέθοδος που αναπτύχθηκε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα και χρησιμοποιήθηκε για μικρό χρονικό διάστημα (μέθοδος Caro-Frank) βασιζόταν στην παρασκευή και στη συνέχεια υδρόλυση του ασβεστοκυαναμιδίου (CaCN_2). Το 1905, οι Γερμανοί χημικοί Fritz Haber (1868-1934) and Carl Bosch (1874-1940) ανέπτυξαν μια βιομηχανική μέθοδο παρασκευής αμμωνίας από το ατμοσφαιρικό άζωτο και υδρογόνο, το οποίο σήμερα παράγεται κατά κανόνα από το φυσικό αέριο (αντίδραση μεθανίου με υδρατμούς, γνωστή ως *αναμόρφωση μεθανίου με ατμό*). Η μέθοδος Haber-Bosch, έπαιξε σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της χημικής βιομηχανίας και των λιπασμάτων για τη γεωργία, αλλά και των εκρηκτικών υλών, αφού με οξείδωση της αμμωνίας ήταν πλέον εύκολη η παρασκευή νιτρικού οξέος. Ο Haber τιμήθηκε με το Nobel Χημείας το 1918 και ο Bosch το 1931.

Η αντίδραση μεταξύ αζώτου και υδρογόνου είναι εξώθερμη:



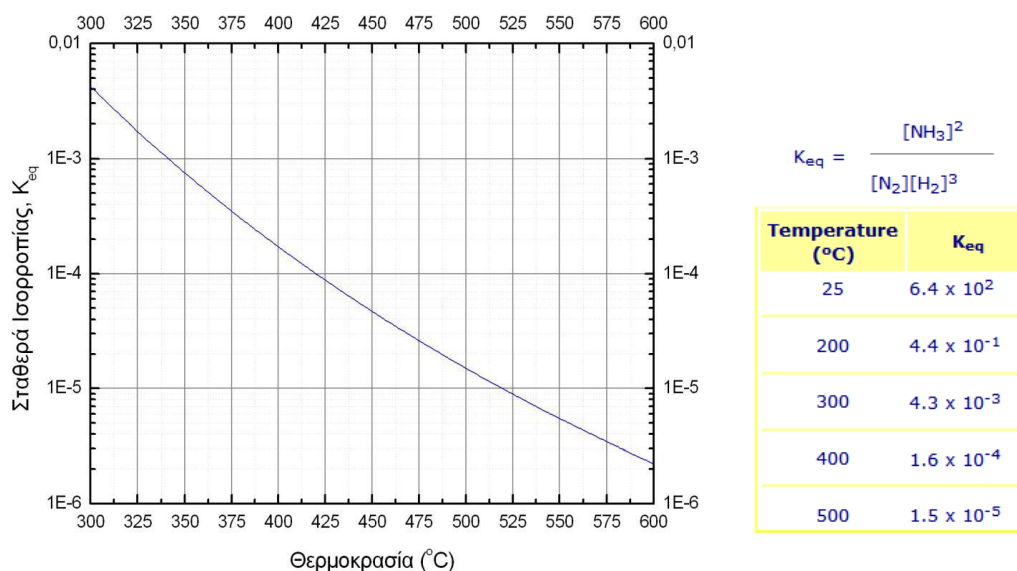
Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, σε χημικό σύστημα που βρίσκεται σε ισορροπία, κάθε μεταβολή σε συγκέντρωση, θερμοκρασία, όγκο ή μερική πίεση, προκαλεί μετατόπιση της ισορροπίας κατά τρόπο που θα εξουδετερώσει κατά το δυνατόν τη επιβαλλόμενη μεταβολή. Δεδομένου ότι στην παραπάνω ισορροπία επέρχεται μείωση του όγκου (4 όγκοι αντιδρώντων παρέχουν 2 όγκους προϊόντος) μπορεί να προβλεφθεί ότι με αύξηση της πίεσης η θέση ισορροπίας μετατοπίζεται προς τα δεξιά (Σχ. 6-5).



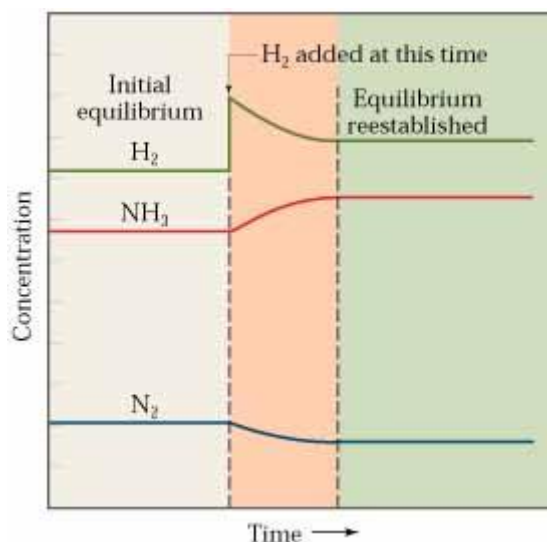
Σχήμα 8-5. Επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης στο ποσοστό μετατροπής (απόδοση) των αντιδρώντων ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) σε αμμωνία. Στους 200°C και στις 750 atm η απόδοση προσεγγίζει το 90-95%, ωστόσο οι τόσο υψηλές πιέσεις δημιουργούν προβλήματα αντοχής, έτσι τελικά χρησιμοποιούνται θερμοκρασίες και πιέσεις γύρω στους 500°C και 200 atm, αντίστοιχα, όπου οι αποδόσεις είναι μόλις 10-20%.

Ομοίως, από το ότι η αντίδραση είναι εξώθερμη μπορεί πάλι να προβλεφθεί ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά (Σχ. 6-6). Ωστόσο, άλλο είναι η θέση ισορροπίας και άλλο η ταχύτητα της αντίδρασης. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η αντίδραση σχηματισμού αμμωνίας (δηλ. η αποκατάσταση της

παραπάνω ισορροπίας) είναι υπερβολικά αργή ακόμη και σε πολύ υψηλές πιέσεις. Στη μέθοδο τελικά γίνεται ένας συμβιβασμός και χρησιμοποιείται τέτοια θερμοκρασία έτσι ώστε και η ταχύτητα της αντίδρασης να είναι ικανοποιητική και το τελικό μίγμα αερίων στην ισορροπία να περιέχει ικανοποιητικό ποσοστό αμμωνίας (περιέχει περίπου 15% NH_3 που μπορεί να θεωρηθεί μικρό). Κατά την διάρκεια της παραγωγής η παραγόμενη NH_3 απομακρύνεται με αποτέλεσμα η ισορροπία να μετατοπίζεται διαρκώς προς τα προϊόντα (Σχ. 6-7).



Σχήμα 8-6. Επίδραση της θερμοκρασίας στη σταθερά ισορροπίας του συστήματος $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$



Σχήμα 8-7. Όταν προστίθεται H_2 στο μίγμα ισορροπίας N_2 , H_2 , και NH_3 , μέρος του H_2 αντιδρά με το N_2 σχηματίζοντας NH_3 , ωθώντας το σύστημα σε νέα θέση ισορροπίας.

Παράδειγμα 1. Να κατασκευάσετε μοντέλο υπολογισμού της σταθεράς, Kp , μετατροπής αζώτου και υδρογόνου σε αμμωνία ($N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$) συναρτήσει της πίεσης και της αρχικής σύστασης του μίγματος αζώτου-υδρογόνου.

Λύση: Έστω αρχικά n_{N_2} και n_{H_2} , $n_0 = n_{N_2} + n_{H_2}$ και x η έκταση της αντίδρασης

αρχικά	n_{N_2}	n_{H_2}	
	N_2	$3H_2$	$2NH_3$
Αντέδρασαν	x	$3x$	
Παράγονται			$2x$
Στην ισορροπία	$(n_{N_2} - x)$	$(n_{H_2} - 3x)$	$2x$

Ο συνολικός αριθμός moles στην κατάσταση ισορροπίας είναι: $n = n_0 - 2x$. Η Kp δίνεται από την παρακάτω σχέση συναρτήσει των μερικών πιέσεων.

$$Kp = \frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{N_2}) \times (p_{H_2})^3} \quad (1)$$

Η μερική πίεση κάθε συμμετέχοντος αερίου ισούται με το γραμμωριακό του κλάσμα στο συνολικό μίγμα, δηλ.,

$$p_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{n} \times P = \frac{2x}{n_0 - 2x} \times P.$$

$$\text{Ομοίως, } p_{N_2} = \frac{n_{N_2} - x}{n_0 - 2x} \times P \text{ και } p_{H_2} = \frac{n_{H_2} - 3x}{n_0 - 2x} \times P$$

Αντικαθιστώντας στην (1) προκύπτει:

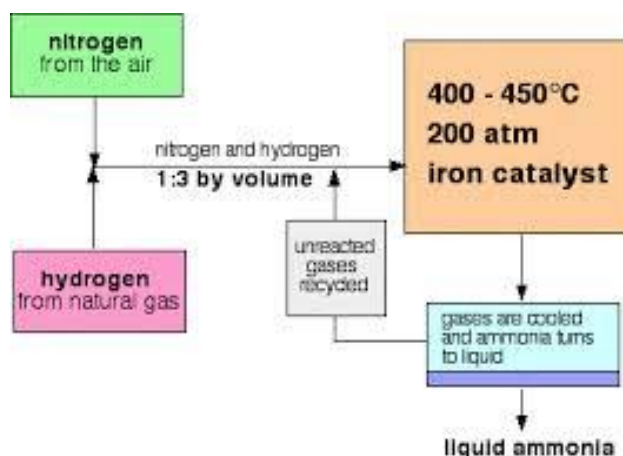
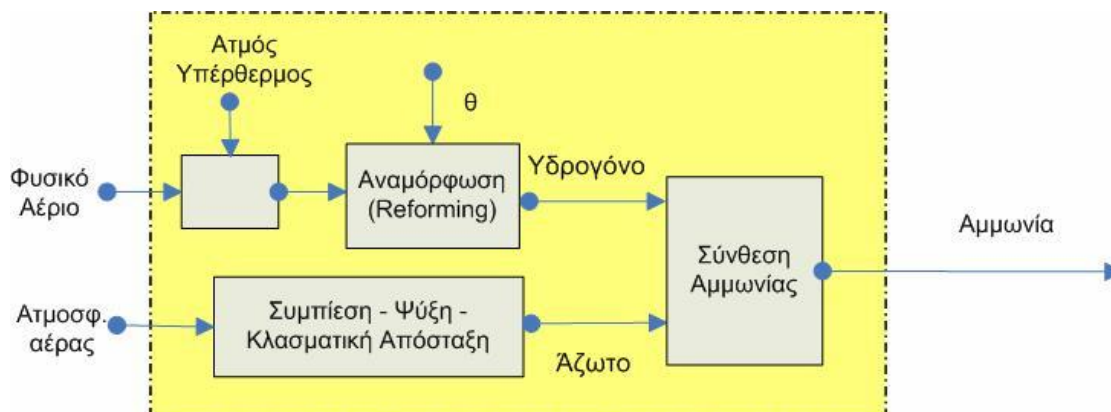
$$Kp = \frac{\left(\frac{2x}{n_0 - 2x} \times P \right)^2}{\left(\frac{n_{N_2} - x}{n_0 - 2x} \times P \right) \times \left(\frac{n_{H_2} - 3x}{n_0 - 2x} \times P \right)^3} = \frac{4x^2}{(n_{N_2} - x) \times (n_{H_2} - 3x)^3} \times \frac{(n_0 - 2x)^2}{P^2}$$

Ο Haber διαπίστωσε το πανάκριβο και δυσεύρετο όσμιο μπορούσε να δράσει καταλυτικά στην παραπάνω αντίδραση. Στη συνέχεια, στα εργαστήρια της BASF εξετάστηκαν περισσότερα από 2500 υλικά για να διαπιστωθεί τελικά ότι το φθινό μικτό οξείδιο σιδήρου(II) και σιδήρου(III), δρα ως αποτελεσματικός καταλύτης, διευκολύνοντας τη διάσπαση των δεσμών των διατομικών μορίων του αζώτου και του υδρογόνου.

Η αντίδραση αζώτου και υδρογόνου πραγματοποιείται σε υψηλή πίεση (150-250 Atm) και μετρίως υψηλές θερμοκρασίες (300-550°C). Σε αυτήν τη θερμοκρασία, η σταθερά ισορροπίας είναι 9,6 ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες η τιμή της μειώνεται. Το μίγμα των αερίων περνάει μέσα από τέσσερα στρώματα καταλύτη και ψύχεται κατά στάδια για να διατηρείται μια σχετική ισορροπία καθώς η αντίδραση είναι εξώθερμη (Σχ. 6-8). Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι ένα ειδικά επεξεργασμένο μίγμα οξειδίων σιδήρου (μαγνητίτης, Fe_3O_4) και μολυβδαινίου, που περιέχουν επίσης K_2O , CaO και Al_2O_3 (αργίλικα άλατα καλίου και ασβεστίου). Οι τελευταίες χαρακτηρίζονται ως ενισχυτές καταλύτη ή επικαταλύτες (promoters).

Σε κάθε πέρασμα των αερίων η μετατροπή του μίγματος $N_2 - H_2$ σε αμμωνία είναι δεν ξεπερνάει το 15%. Ωστόσο, μετά την ψύξη και παραλαβή της σχηματιζόμενης

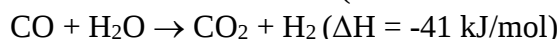
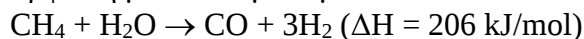
αμμωνίας, το μίγμα $N_2 - H_2$ που δεν αντέδρασε ανακυκλώνεται και ξαναπερνά από τον αντιδραστήρα με τους καταλύτες, έως ότου μετατραπεί σε αμμωνία το 97-98% της αρχικής ποσότητας του μίγματος.



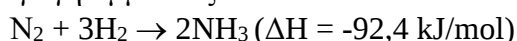
Σχήμα 8-8. Παραγωγή υδρογόνου από φυσικό αέριο και αζώτου από τον ατμοσφαιρικό αέρα (επάνω) ως πρώτες ύλες για την παραγωγή αμμωνίας με τη μέθοδο Haber-Bosch (κάτω).

Στην όλη διαδικασία εμπλέκονται πολλές προσεκτικά εξισορροπημένες αλληλουχίες αντιδράσεων, με πολλαπλά στάδια σύνθεσης, όπως και καθαρισμού/απαλλαγής από ανεπιθύμητα αέρια, των οποίων η παρουσία βλάπτει τους καταλύτες ή/και την καθαρότητα του προϊόντος.

I. Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό



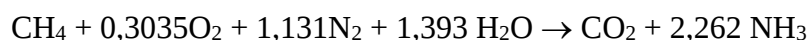
II. παραγωγή αμμωνίας



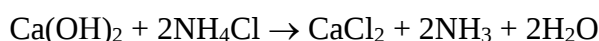
Σε μια προσεκτικά σχεδιασμένη βιομηχανική μονάδα πραγματοποιείται η όσο δυνατόν πληρέστερη αξιοποίηση της αναγωγικής ισχύος του μεθανίου, όπως και της εκλυόμενης θερμότητας από τα εξώθερμα στάδια των αντιδράσεων. Ως συνολική αντίδραση θα μπορούσε να θεωρηθεί η ακόλουθη:



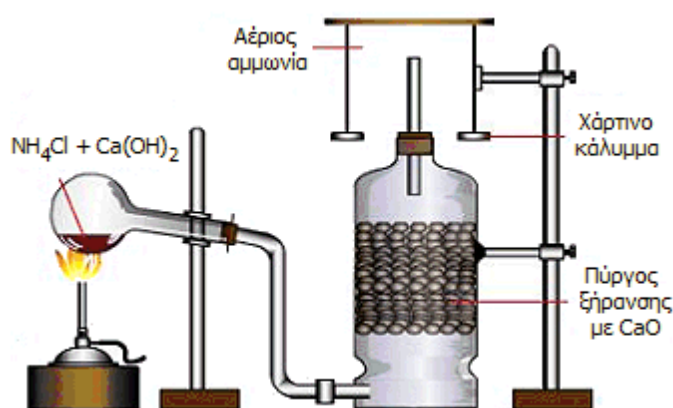
Βάσει στοιχειομετρικής αναλογίας, από 1 mol μεθανίου προκύπτουν 2,67 mol αμμωνίας. Ωστόσο, στην πράξη, μέρος του μεθανίου θα πρέπει να καεί για να καλύψει μέρος της συνολικά απαιτούμενης θερμικής ενέργειας και η πραγματική συνολική αντίδραση διαμορφώνεται ως ακολούθως:



Σε μικρή κλίμακα, η αμμωνία παρασκευάζεται εύκολα με απόσταξη (Σχ. 6-9). Θερμαίνεται κάποιο άλας του αμμωνίου (συνήθως NH_4Cl) με εσβεσμένη άσβεστο ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).



Η ξήρανση της παραγόμενης αμμωνίας μπορεί να επιτευχθεί με διαβίβαση μέσω πύργου ή σωλήνα ξήρανσης που περιέχει CaO . Η αέρια αμμωνία μπορεί να συλλεχθεί σε ανεστραμμένο κύλινδρο, επειδή είναι ειδικώς ελαφρύτερη από τον αέρα.

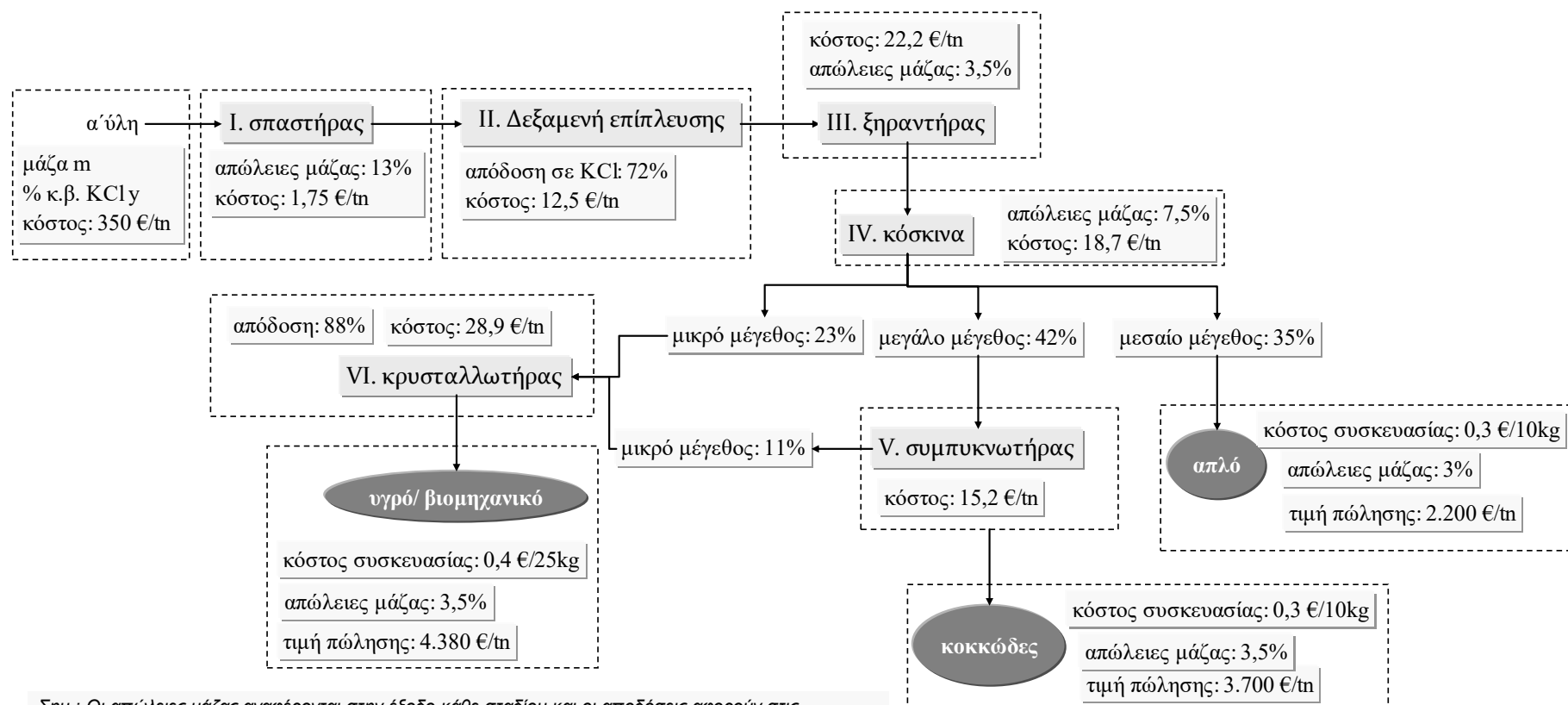


Σχήμα 8-9. Παραγωγή αμμωνίας με τη μέθοδο της θέρμανσης χλωριούχου αμμωνίου με εσβεσμένη άσβεστο

8.4. Εφαρμογές

1. Μονάδα παραγωγής καλιούχων λιπασμάτων, δυναμικότητας 150.000 tn ετησίως, χρησιμοποιεί ορυκτή ποτάσα περιεκτικότητας 38% σε χλωριούχο κάλιο (KCl) για την παραγωγή απλού και κοκκώδους λιπάσματος, καθώς και υγρού χλωριούχου καλίου για βιομηχανική χρήση (βλ. Σχήμα στην επόμενη σελίδα). Να υπολογίσετε (α) το κέρδος της μονάδας ως % ποσοστό των ετήσιων εσόδων από την πώληση των προϊόντων αυτών και (β) την απόδοση της μονάδας σε KCl (συνολικά) ως % ποσοστό του περιεχομένου στην α' ύλη.

2. Μονάδα παραγωγής φωσφορικών λιπασμάτων, χρησιμοποιεί α' ύλη από μικτό πέτρωμα φθοριοαπατίτη ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) και απατίτη ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) για την παραγωγή φωσφορικού οξέος (H_3PO_4) σύμφωνα με το διάγραμμα που ακολουθεί. Αν από 1200 tn α' ύλης παράγονται 390 tn φωσφορικού οξέος (χαμηλής και υψηλής



Σημ.: Οι απώλειες μάζας αναφέρονται στην έξοδο κάθε σταδίου και οι αποδόσεις αφορούν στις διαδικασίες. Το κόστος κάθε σταδίου υπολογίστηκε με βάση την εισερχόμενη στο στάδιο μάζα.

περιεκτικότητας)

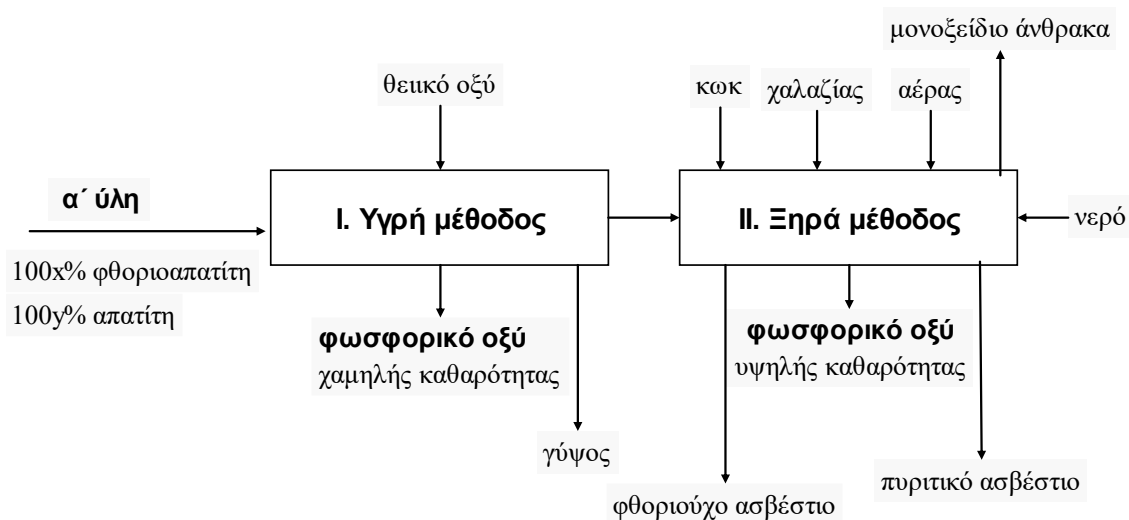
και

- Χυτοσίδηρος – m1: 0,671 tn → 40,26 €
- Σιδηροχρώμιο – m2: 0,2647 tn → 158,82 €
- Μαγγάνιο – m3: 0,02 tn → 16,3€
- Νικέλιο – m4: 0,08 tn → 64€
- Οξυγόνο – m5: 0,093 tn → 143€
- Διοξείδιο – m6: 0,1276 tn
- Ανοξείδωτος χάλυβας – m7: 1 tn

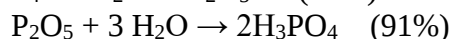
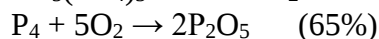
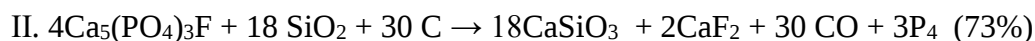
3.6.2. Υπολογισμός σύστασης προϊόντων : 6

- (β) περιβαλλοντικός δείκτης
- tn CO₂/tn χάλυβα = 0,1276

575 tn
γύψου, να υπολογίσετε την % περιεκτικότητα της α΄ ύλης σε φθοριοαπατίτη και
απατίτη.



Στάδια & αποδόσεις



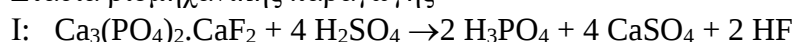
Δίνονται: Mr: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2=310$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}=504$, $\text{CaSO}_4=136$, $\text{H}_3\text{PO}_4=98$.

3. Εργοστάσιο παραγωγής λιπασμάτων εισάγει από το εξωτερικό φωσφορίτη καθαρότητας 85% κ.β. σε $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, που περιέχει 0,19 g ραδιενεργό υλικό ανά

τη φωσφορίτη (μικτή πρώτη ύλη), τον οποίο επεξεργάζεται με περίσσεια θεικού οξέος (H_2SO_4) οπότε παράγεται ως ενδιάμεσο προϊόν υδατικό διάλυμα φωσφορικού οξέος (H_3PO_4) και ως παραπροϊόν γύψος καθαρότητας 90% κ.β. σε CaSO_4 . Το 80% του ραδιενεργού υλικού της πρώτης ύλης περνά στο παραπροϊόν (γύψο).

- (α) Να υπολογίσετε τα mg ραδιενεργού υλικού που αποτίθενται ανά m^2 εδάφους στην περίπτωση που απορρίπτονται 38 kg γύψου ανά στρέμμα.
 (β) Αν το όριο όπως υπολογίζεται από τα περιβαλλοντικά πρότυπα είναι $0,001 \text{ mg/m}^2$ μέχρι πόσο γύψο μπορούμε να ρίξουμε σαν εδαφοβελτιωτικό (διόρθωση pH).

Στάδια βιομηχανικής παραγωγής

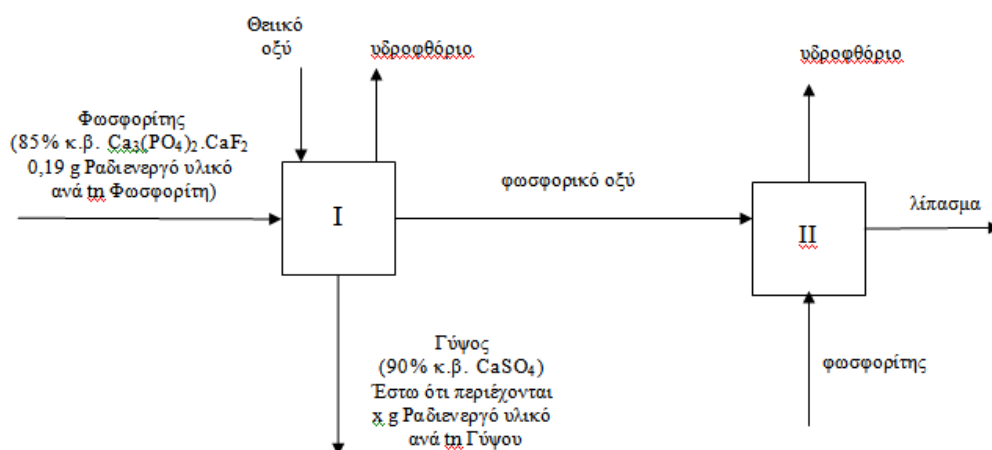


Απόδοση %

100%

100%

Δίνονται: 1 tn = 1000 kg, 1kg = 1000 g, 1g = 1000 mg, 1 στρέμμα = 1000 m^2 . AB: Ca: 40, P: 31, O: 16, F: 19, H: 1, S: 32.

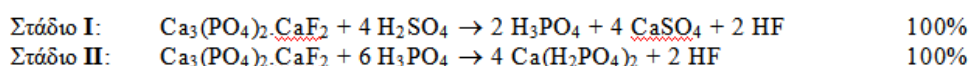
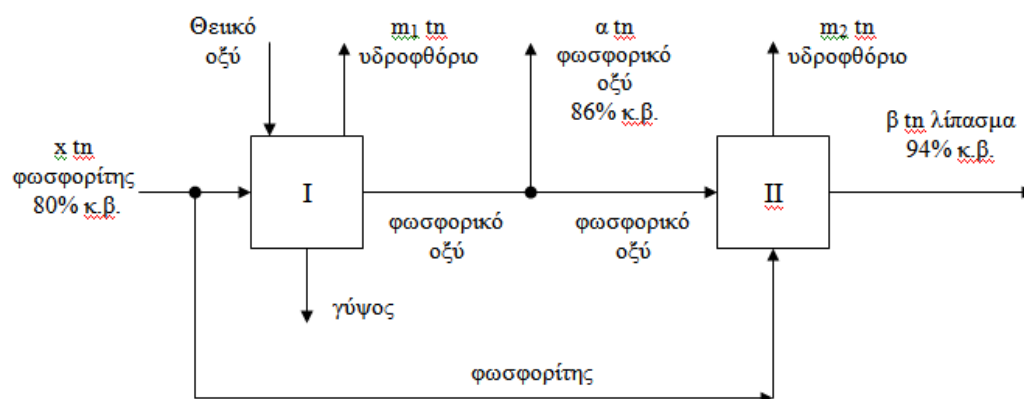


4. Εργοστάσιο παραγωγής λιπασμάτων εισάγει από το εξωτερικό φωσφορίτη καθαρότητας 80% κ.β. σε $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, τον οποίο επεξεργάζεται με περίσσεια θεικού οξέος (H_2SO_4) οπότε παράγεται ως ενδιάμεσο προϊόν υδατικό διάλυμα φωσφορικού οξέος 86% κ.β. σε H_3PO_4 . Μέρος του προϊόντος α τη διατίθεται στην αγορά ενώ το υπόλοιπο αντιδρά με φωσφορίτη και παράγει φωσφορικό λίπασμα β τη με περιεκτικότητα 94% κ.β. σε $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

- (α) Προκειμένου να υπολογίσουμε την επιβάρυνση του περιβάλλοντος από υδροφθόριο (HF), το οποίο είναι επικίνδυνος ρυπαντής, μπορούμε να κατασκευάσουμε ένα δείκτη δ_1 εκλυόμενης μάζας HF ανά μονάδα μάζας πωλουμένου ενδιάμεσου προϊόντος (φωσφορικού οξέος) και ένα δείκτη δ_2 εκλυόμενης μάζας υδροφθόριο (HF) ανά μονάδα μάζας πωλουμένου τελικού προϊόντος (λιπάσματος), οπότε η συνολικά εκλυόμενη μάζα υδροφθορίου (HF) θα είναι $m = \delta_1 \alpha + \delta_2 \beta$. Να υπολογίσετε τους δείκτες δ_1 και δ_2 .
 (β) Σε ένα αιφνίδιο φορολογικό έλεγχο ο φοροτεχνικός υπάλληλος διαπίστωσε ότι σε τιμολόγιο εισαγωγής $x=123$ tn φωσφορίτη αντιστοιχούν τιμολόγια πώλησης $\alpha=14,6$ tn ενδιάμεσου και $\beta=45,5$ tn τελικού προϊόντος. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα τιμολόγια εισαγωγής πρώτης ύλης (φωσφορίτη) από το εξωτερικό και πώλησης λιπάσματος σε γεωργικούς συνεταιρισμούς

- δεν αμφισβητούνται, να υπολογίσετε κατά πόσον το τιμολόγιο πώλησης ενδιάμεσου προϊόντος ανταποκρίνεται στην υπολογιζόμενη ως παραχθείσα μάζα ενδιάμεσου προϊόντος α.
- (γ) Επειδή ο φοροτεχνικός υπάλληλος διαπίστωσε διαφορά ανάμεσα στην υπολογιζόμενη και στην εμφανιζόμενη στο τιμολόγιο ποσότητα ενδιάμεσου προϊόντος, ο manager του εργοστασίου ισχυρίστηκε ότι η διαφορά υπερκαλύπτεται από το γεγονός ότι ο ποιοτικός έλεγχος της πρώτης ύλης έδειξε ότι η περιεκτικότητά της σε $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, ήταν μόνο 77,8% κ.β. (αντί 80% κ.β.). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η καταγραφή του 77,8% αποδεικνύεται από τα τηρούμενα βιβλία ποιοτικού ελέγχου και ότι η βιομηχανική επιχείρηση είναι διαπιστευμένη κατά ISO 9002, οπότε δεν αμφισβητείται η καταγραφή, να δείξετε αν η μειωμένη περιεκτικότητα της πρώτης ύλης δικαιολογεί το εμφανιζόμενο ποσό στο τιμολόγιο, δηλ. αν επιβεβαιώνεται ο ισχυρισμός του manager.

Δίνονται: Ατομικά βάρη Ca: 40, P: 31, O: 16, F: 19, H: 1, S: 32



5. Το φωσφορικό λίπασμα $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ παράγεται από φωσφορίτη $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ με τις ακόλουθες δύο βιομηχανικές μεθόδους

- I. Με θειικό οξύ απόδοση
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 3 \text{CaSO}_4 + 2 \text{HF}$ 80%
- II. Με φωσφορικό οξύ
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2 + 6 \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 4 \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2 \text{HF}$ 75%

Δίνονται οι τιμές αγοράς και οι περιεκτικότητες των πρώτων υλών:

Υλικό	Περιεκτικότητα	Τιμή αγοράς
φωσφορίτης	81%κ.β. σε $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$	100 ευρώ/tn
θειικό οξύ	96%κ.β. σε H_2SO_4	200 ευρώ/tn
φωσφορικό οξύ	68%κ.β. σε H_3PO_4	530 ευρώ/tn

Το κόστος βιομηχανοποίησης είναι 150 και 200 ευρώ/tn καθαρού έτοιμου προϊόντος (λίπασμα) για τις μεθόδους I και II, αντίστοιχα. Το περιβαλλοντικό κόστος είναι 120 ευρώ/tn παραγομένου γύψου (CaSO_4).

Να προσδιορίσετε τη μέθοδο με το χαμηλότερο συνολικό κόστος προκειμένου να επιλεγεί για ένα νέο εργοστάσιο παραγωγής φωσφορικών λιπασμάτων.

Δίνονται: Ατομικά βάρη Ca: 40, P: 31, O: 16, F: 19, H: 1, S: 32

Υπόδειξη: Οι υπολογισμοί για το συνολικό κόστος να γίνουν για 1 tn τελικού προϊόντος (λίπασματος) σε κάθε μέθοδο.

6. Για τη βιομηχανική παραγωγή φωσφορικού λιπάσματος [$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$], υπάρχουν δύο μέθοδοι:

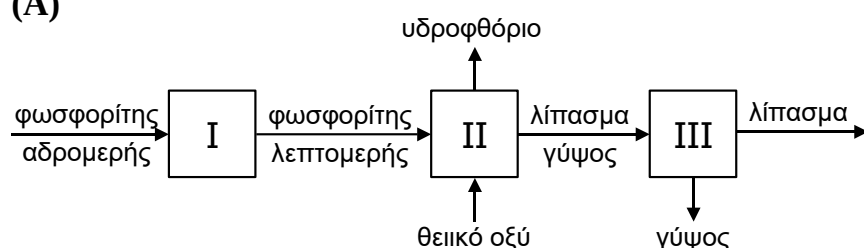
(A) Επίδραση θεικού οξέος σε αλεσμένο φωσφορίτη [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$], οπότε συμπράγεται μη οικονομικά εκμεταλλεύσιμος γύψος [CaSO_4], ο οποίος αποτίθεται πλησίον του εργοστασίου.

(B) Επίδραση φωσφορικού οξέος σε αλεσμένο φωσφορίτη.

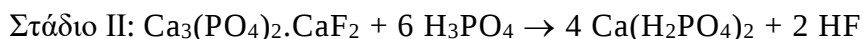
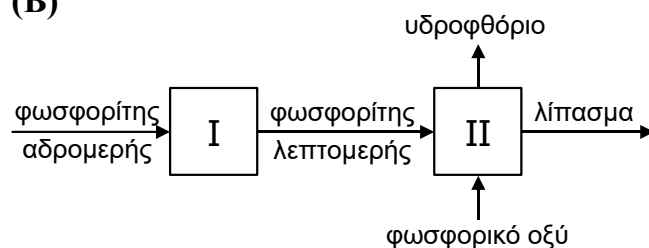
Οι δύο εναλλακτικές μέθοδοι παραγωγής φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.

(Στάδια: I: άλεση, II: μετατροπή με επίδραση οξέος, III: διαχωρισμός)

(A)



(B)



- Να προσδιορίσετε τη μέθοδο με το μικρότερο συνολικό κόστος, εκφραζόμενο σε ν.μ./kg παραγομένου λιπάσματος.
- Να προσδιορίσετε το κρίσιμο κόστος διαχωρισμού (στάδιο III), σε ν.μ./kg λιπάσματος, ώστε οι δύο μέθοδοι A και B να είναι οικονομικά ισοδύναμες, δηλαδή να παράγουν τελικό προϊόν με το ίδιο κόστος.

Δίνονται:

Ατομικά βάρη: Ca: 40, P: 31, O: 16, F: 19, H: 1, S: 32

Τιμές αγοράς: φωσφορίτης περιεκτικότητας 82%κ.β. σε $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ 10ν.μ./kg, θειικό οξύ 97%κ.β. H_2SO_4 20ν.μ./kg, φωσφορικό οξύ 68%κ.β. H_3PO_4 53ν.μ./kg.

Κόστη: διαχωρισμός μίγματος λιπάσματος-γύψου (στάδιο ΙΙ): 10ν.μ./kg λιπάσματος μεταφορά/απόθεση του γύψου που παράγεται στο στάδιο ΙΙ: 2ν.μ./kg γύψου

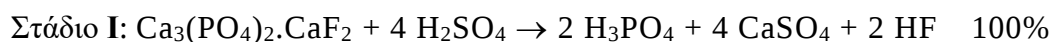
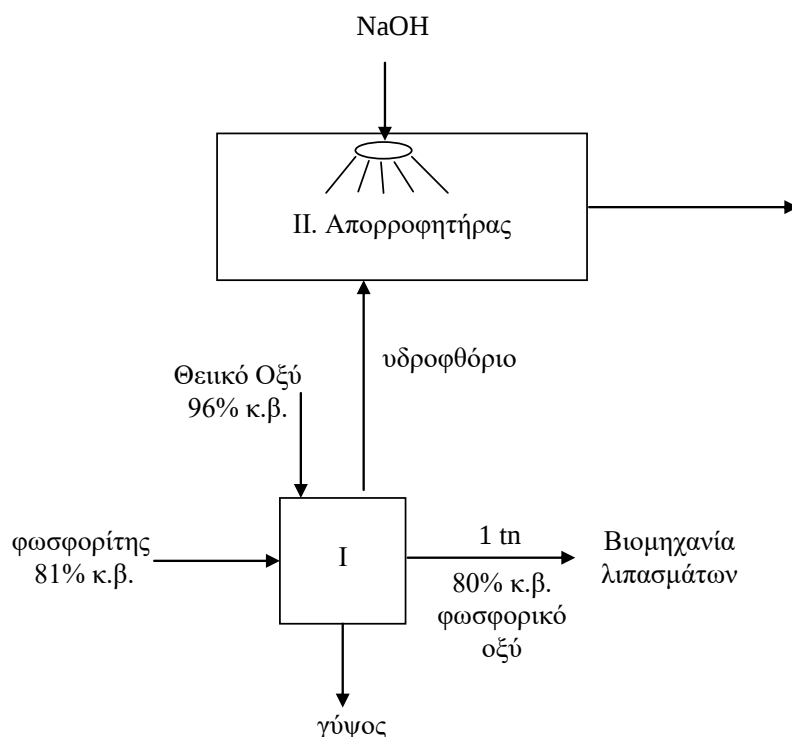
Οι λοιπές δαπάνες είναι ίδιες και για τις δύο μεθόδους.

Να υποθέσετε ότι στο στάδιο Ι οι αντιδράσεις έχουν απόδοση 100%.

Υπόδειξη: χρησιμοποιείτε ως βάση των υπολογισμών σας 1000kg παραγόμενου λιπάσματος.

7. Εργοστάσιο παραγωγής φωσφορικού οξέος εισάγει από το εξωτερικό φωσφορίτη καθαρότητας 81% κ.β. σε $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, τον οποίο επεξεργάζεται με περίσσεια θειικού οξέος (H_2SO_4) οπότε παράγεται υδατικό διάλυμα φωσφορικού οξέος περιεκτικότητας 80% κ.β. σε H_3PO_4 . Προκειμένου να αποτρέψουμε τη ρύπανση του περιβάλλοντος από υδροφθόριο (HF), το οποίο είναι επικίνδυνος ρύπος, μπορούμε να δεσμεύσουμε την εκλύομενη μάζα HF με απορρόφηση με NaOH.

Να προσδιορίσετε το μέγιστο ανεκτό κόστος απορρόφησης x σε ευρώ / tn NaOH (δηλ. το κόστος πρόληψης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης) ώστε να κρίνεται συμφέρουσα η παραγωγή φωσφορικού οξέος για λιπάσματα, υπό την προϋπόθεση ότι το κέρδος πρέπει να είναι τουλάχιστον 20% της τιμής πώλησης του τελικού προϊόντος.



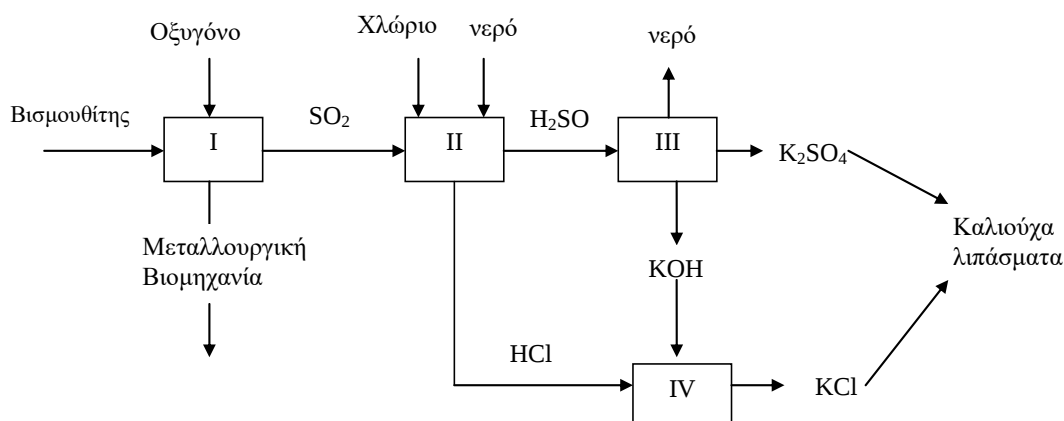
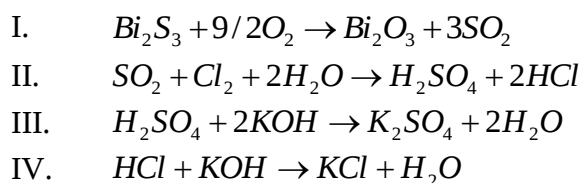
Δίνονται: Η τιμή αγοράς φωσφορίτη είναι 60 ευρώ / tn φωσφορίτη. Η τιμή αγοράς θειικού οξέος (96% κ.β. H_2SO_4) είναι 200 ευρώ / tn θειικού οξέος. Το κόστος της διεργασίας του σταδίου (Ι) είναι 35 ευρώ / tn προϊόντος (διάλυμα περιεκτικότητας 80%

κ.β. σε H_3PO_4). Η τιμή ισορροπίας στην αγορά στην οποία διατίθεται το προϊόν είναι 900 ευρώ / tn.

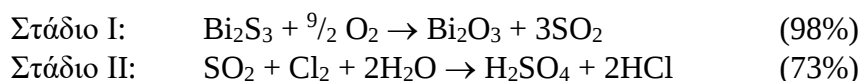
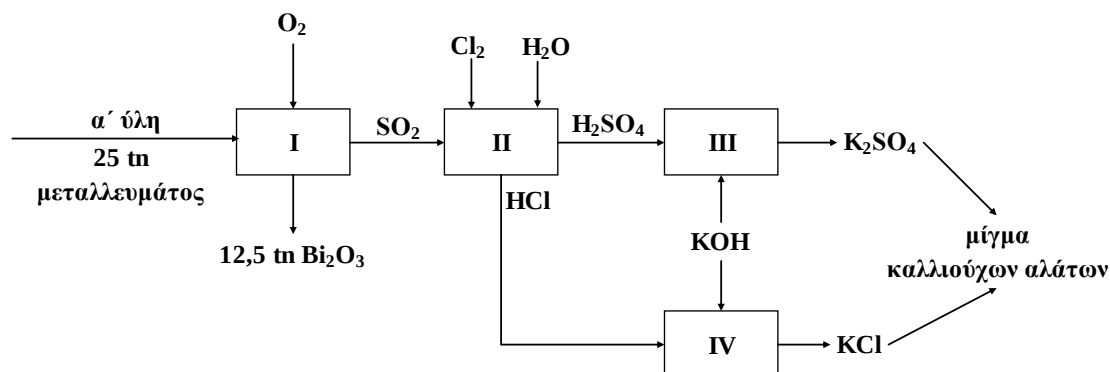
Ατομικά βάρη, Ca: 40, P: 31, O: 16, F: 19, H: 1, S: 32, Na: 23.

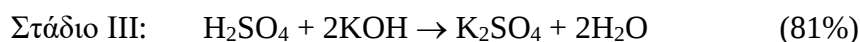
8. Ποσότητα 16tn μικτού μεταλλεύματος βισμούθιτη που περιέχει 80,3% κ.β. Bi_2S_3 χρησιμοποιείται για την παραγωγή Bi_2O_3 και καλιούχων αλάτων για μικτά λιπάσματα, σύμφωνα με την παρακάτω περιγραφόμενη διαδικασία. Να προσδιορίσετε την ελάχιστη απαιτούμενη ποσότητα KOH για την πλήρη αξιοποίηση του αρχικού μεταλλεύματος. AB: K=39, Cl=35,5, S=32, Bi=209, O=16, H=1.

Στάδια



9. Ποσότητα 25 tn μικτού μεταλλεύματος βισμούθιτη (Bi_2S_3) χρησιμοποιείται για την παραγωγή οξειδίου του βισμούθιου (Bi_2O_3) και καλιούχων αλάτων για λιπάσματα, σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα ροής.





Να προσδιορίσετε:

(α) Την % περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε βισμούθιτη, εάν από τους 25 tn μικτού μεταλλεύματος παράγονται 12,5 tn οξειδίου του βισμούθιου.

(β) Την μικτή ποσότητα (σε tn) καλλιούχων αλάτων που θα παραχθούν.

(γ) Την ποσότητα υδροχλωρικού οξέος (HCl) που θα απομείνει ανεκμετάλλευτη (και διαθέσιμη προς πώληση) εάν το εργοστάσιο προβεί σε παραγωγή ισομοριακού μίγματος καλιούχων αλάτων.

Δίνονται MB: Bi_2S_3 : 514, Bi_2O_3 : 466, SO_2 : 64, H_2SO_4 : 98, HCl: 36,5; KOH: 56, K_2SO_4 : 174, KCl: 74,5

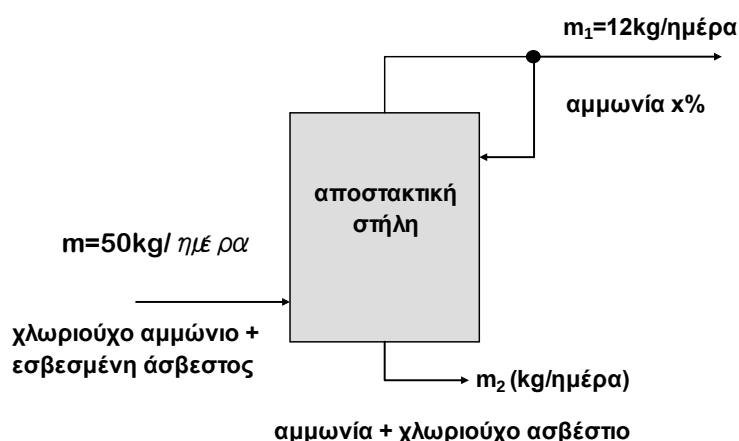
10. Μικρή μονάδα παραγωγής λιπασμάτων, παράγει αμμωνία με τη μέθοδο της θέρμανσης χλωριούχου αμμωνίου με εσβεσμένη άσβεστο. Η ξήρανση της παραγόμενης αμμωνίας επιτυγχάνεται με διαβίβαση μέσω πύργου ή σωλήνα ξήρανσης που περιέχει CaO .

Σε αποστακτική στήλη εισέρχεται ποσότητα 50 Kg/ημέρα μείγματος που αποτελείται από 72% κ.β. (m/m) χλωριούχο αμμώνιο και 28% κ.β. (m/m) εσβεσμένη άσβεστος και το αέριο προϊόν είναι 12kg/ημέρα. Μέρος της εκροής της κορυφής ανακυκλώνεται προκειμένου να αυξηθεί η περιεκτικότητα του προϊόντος σε αμμωνία.

Να προσδιορίσετε την % (m/m) περιεκτικότητα του προϊόντος σε αμμωνία και την % (m/m) περιεκτικότητα του πυθμένα σε αμμωνία με κριτήριο τη μεγιστοποίηση του κέρδους από την πώληση της αμμωνίας.

Δίνεται ότι η συνάρτηση εσόδων από την πώληση της αμμωνίας είναι $K_1 = -286x^2 + 593x - 228$ και η συνάρτηση εξόδων είναι $K_2 = 234x^2 - 354x + 188$ όπου $x\%$ ($0 < x < 1$) είναι η % (m/m) περιεκτικότητα του προϊόντος σε αμμωνία.

Δίνονται: AB: N=14, H=1, Cl=35,5.



Για το κέρδος K θα ισχύει:

$$K = \text{Εσοδα} - \text{Εξοδα} = -286x^2 + 593x - 228 - 234x^2 + 354x - 188 = -520x^2 + 947x - 416$$

Το κέρδος γίνεται μέγιστο όταν $dK/dx = 0$ ή $-1040x + 947 = 0$, $x = 0,9105$

Η περιεκτικότητα σε χλωριούχο αμμώνιο είναι 72% Επομένως

$$m_{\chi\lambda.\alpha\mu\mu\omega\nu} = 0,72 \cdot 50 = 36 \text{ kg}$$

Η περιεκτικότητα σε αμμωνία είναι 91,05% Επομένως

$$m_{\alpha\mu\mu\omega\nu} = 0,9105 \cdot 12 = 10,926 \text{ kg}$$

Το χλωριούχο αμμώνιο NH_4Cl προκύπτει από αμμωνία NH_3 και υδροχλώριο HCl

Στα 53,5 g NH_4Cl υπάρχουν 17g NH_3 και 36,5g HCl

Στα 100g NH_4Cl θα υπάρχουν $17 \cdot 100 / 53,5 = 31,775\%$

$$\text{Επομένως } m_{\text{NH}_3} = 0,31775 \cdot m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,31775 \cdot 36 = 11,44 \text{ kg}$$

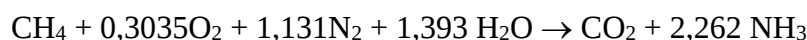
Άρα $11,44 - 10,926 = 0,513 \text{ kg}$ NH_3 που ανακυκλώνονται

Επομένως στα (50-38)kg υπάρχουν 0,513 kg NH_3

$$\text{Στα } 100\text{kg} \text{ θα υπάρχουν } 0,513 \cdot 100 / 12 = 4,275\%$$

11. Χημική βιομηχανία έχει μονάδα παραγωγής αμμωνίας (NH_3) με τη μέθοδο Haber-Bosh (σε πίεση 200 atm και θερμοκρασία 400 °C), χρησιμοποιώντας μεθάνιο (CH_4) ως πηγή υδρογόνου (H_2), το οποίο παράγεται με αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό (steam reforming) και απομάκρυνση του παραγόμενου μονοξειδίου του άνθρακα (CO) (water gas shift). Η μονάδα έχει ήδη συμφωνήσει για την προμήθεια 150 tn μεθανίου την ημέρα. Καθώς η βιομηχανία θέλει να εγκαταστήσει μονάδα κλασματικής απόσταξης του υγροποιημένου αέρα για την επιτόπια παραγωγή αζώτου, με απόδοση 75%, ποια πρέπει να είναι η δυναμικότητα της μονάδας (σε $\text{m}^3 \text{ N}_2/\text{ημέρα}$) ώστε να καλύπτονται οι ανάγκες της μονάδας σύνθεσης αμμωνίας;

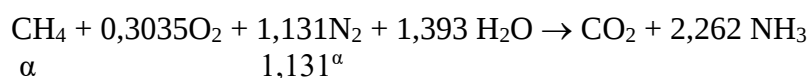
Η συνολική αντίδραση παραγωγής αμμωνίας (εμπειρική σχέση) είναι:



Υπενθυμίζεται ότι ισχύει ο νόμος των ιδανικών αερίων $PV=nRT$, όπου P η πίεση σε atm, V ο όγκος σε L, T η θερμοκρασία σε Kelvin ($^{\circ}\text{C} + 273$), n ο αριθμός moles και R = 0,082 (L x atm)/(mol x grad)

Δίνονται: Mr: $\text{CH}_4 = 16$, $\text{NH}_3 = 17$, $\text{N}_2 = 28$

Από την στοιχειομετρία θα ισχύει:



$$\text{Έστω } 150\text{tn } \text{CH}_4, \text{ θα ισχύει: } n_{\text{CH}_4} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{\text{Mr}} = \frac{150}{16} = 9,375 \text{ Mmoles} = \alpha$$

Επομένως θα απαιτούνται $1,131 \cdot 9,375 = 10,6 \text{ Mmoles } \text{N}_2$

Από κλασματική απόσταξη θα πρέπει να παραχθούν $10,6 / 0,75 = 14,14 \text{ Mmoles } \text{N}_2$

$$\begin{aligned} \text{Ισχύει } P \cdot V &= n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{14,14 \cdot 10^6 \cdot 0,082 \cdot (400 + 273)}{200} \Rightarrow \\ V &= 3,9 \cdot 10^6 \text{L} \quad \text{ή} \quad 3,9 \cdot 10^3 \text{m}^3 \end{aligned}$$

12. Κατά την παραγωγή αμμωνίας με τη μέθοδο Haber- Bosh (400 °C, 200 atm) και αρχικό μίγμα αερίων $N_2 - H_2$ σε αναλογία 1:3, η περιεκτικότητα του μίγματος ισορροπίας σε αμμωνία ήταν 36,3% v/v. Να υπολογισθεί η K_p για αυτές τις συνθήκες.

Θα ισχύει: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

Αρχικά 1 3

Αντιδρούν x 3x

Παράγονται 2x

Απομένουν 1-x 3-3x 2x

Συνολικά θα υπάρχουν $n=1-x+3-3x+2x=4-2x$ moles. Ισχύει επίσης:

$$p_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{n} p = \frac{2x}{(4-2x)} p$$

$$\text{Όμως } n_{NH_3} = 0,363 \cdot n \Rightarrow \frac{n_{NH_3}}{n} = 0,363 = \frac{2x}{(4-2x)} \Rightarrow x = 0,53$$

Άρα $p_{NH_3} = 0,363 \cdot 200 = 72,6 \text{ atm}$ και

$$p_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n} p = \frac{1-x}{(4-2x)} 200 = \frac{1-0,53}{(4-2 \cdot 0,53)} 200 = 31,97 \text{ atm}$$

$$p_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n} p = \frac{3(1-x)}{(4-2x)} 200 = \frac{3(1-0,53)}{(4-2 \cdot 0,53)} 200 = 95,92 \text{ atm}$$

$$\text{Επομένως } K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3} = \frac{72,6^2}{31,97 \cdot 95,92^3} = 1,84 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2}$$

13. Να κατασκευάσετε μοντέλο υπολογισμού της σταθεράς, K_p , μετατροπής αζώτου και υδρογόνου σε αμμωνία ($N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$) συναρτήσει της πίεσης και της αρχικής σύστασης του μίγματος αζώτου-υδρογόνου. Να εφαρμόσετε το μοντέλο στην περίπτωση αναλογίας αρχικού μίγματος N-H 1:3, πίεσης 200 atm και απόδοσης μετατροπής 15% .

Θα ισχύει $x=0,15n_{N_2}$ και $n_{H_2} = 3n_{N_2}$, $n_0 = n_{H_2} + n_{N_2} = 3n_{N_2} + n_{N_2} = 4n_{N_2}$
Επομένως

$$K_p = \frac{4x^2}{(n_{N_2} - x)(n_{H_2} - 3x)^3} \cdot \frac{(n_0 - 2x)^2}{P^2} \Rightarrow$$

$$K_p = \frac{4(0,15n_{N_2})^2}{(n_{N_2} - 0,15n_{N_2})(3n_{N_2} - 3 \cdot 0,15n_{N_2})^3} \cdot \frac{(4n_{N_2} - 2 \cdot 0,15n_{N_2})^2}{200^2} \Rightarrow$$

$$K_p = \frac{0,09n_{N_2}^2}{0,85n_{N_2} \cdot 16,58n_{N_2}^3} \cdot \frac{13,69n_{N_2}^2}{200^2} = 2,18 \cdot 10^{-6}$$

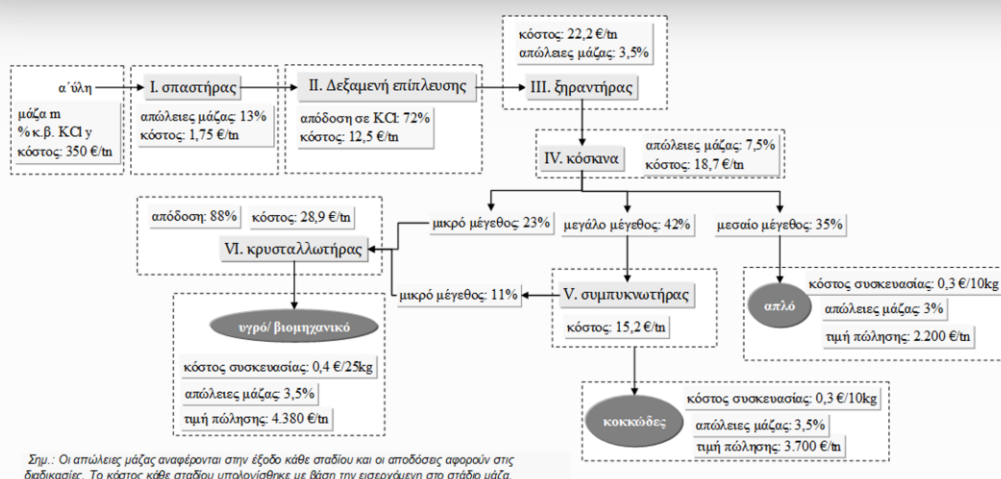
9. Λύσεις Ασκήσεων Λιπασμάτων

6.3 Εφαρμογές (1)

- Μονάδα παραγωγής καλιούχων λιπασμάτων, δυναμικότητας 150.000 tn ετησίως, χρησιμοποιεί ορυκτή ποτάσα περιεκτικότητας 38% σε χλωριούχο κάλιο (KCl) για την παραγωγή απλού και κοκκώδους λιπάσματος, καθώς και υγρού χλωριούχου καλίου για βιομηχανική χρήση.
- Να υπολογίσετε
 - το κέρδος της μονάδας ως % ποσοστό των ετήσιων εσόδων από την πώληση των προϊόντων αυτών
 - την απόδοση της μονάδας σε KCl (συνολικά) ως % ποσοστό του περιεχομένου στην α' ύλη

fppt.com

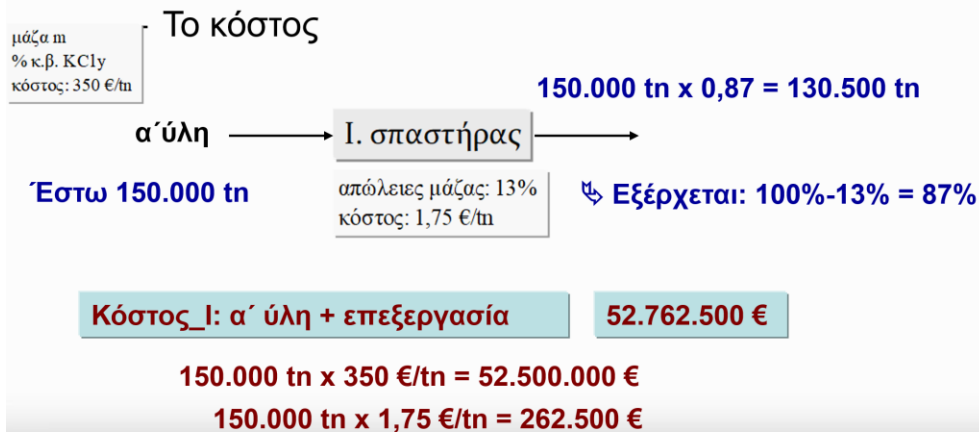
6.3 Εφαρμογές (1)



fppt.com

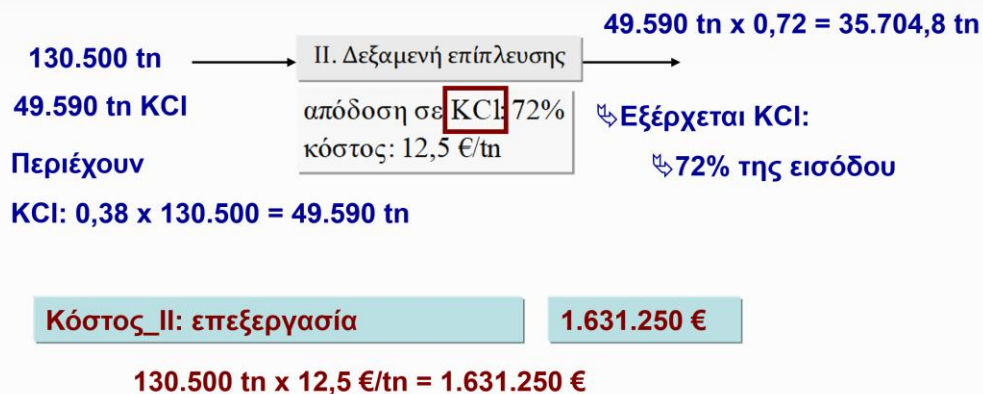
6.3 Εφαρμογές (1)

- Θα ασχοληθούμε με κάθε στάδιο ξεχωριστά και θα υπολογίσουμε
 - Τις ροές (είσοδος – έξοδος)



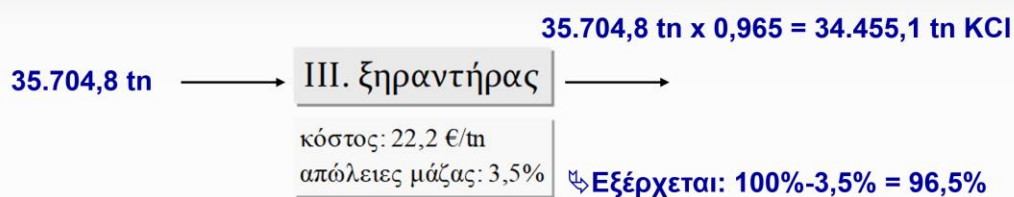
fppt.com

6.3 Εφαρμογές (1)



fppt.com

6.3 Εφαρμογές (1)



Κόστος_III: επεξεργασία

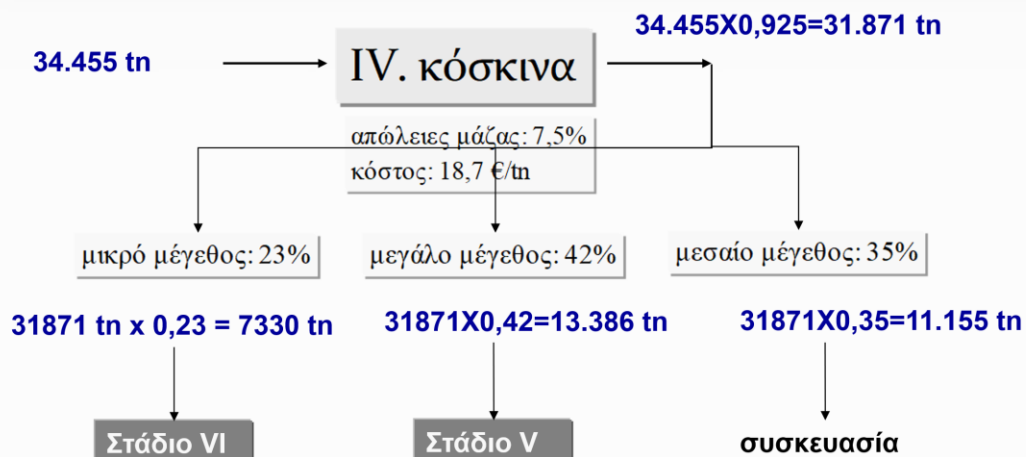
792.646,56 €

$$35.704,8 \text{ tn} \times 22,2 \text{ €/tn} = 792.646,56 \text{ €}$$

fppt.com

6.3 Εφαρμογές (1)

$\Rightarrow$ Εξέρχεται: 100%-7,5% = 92,5%

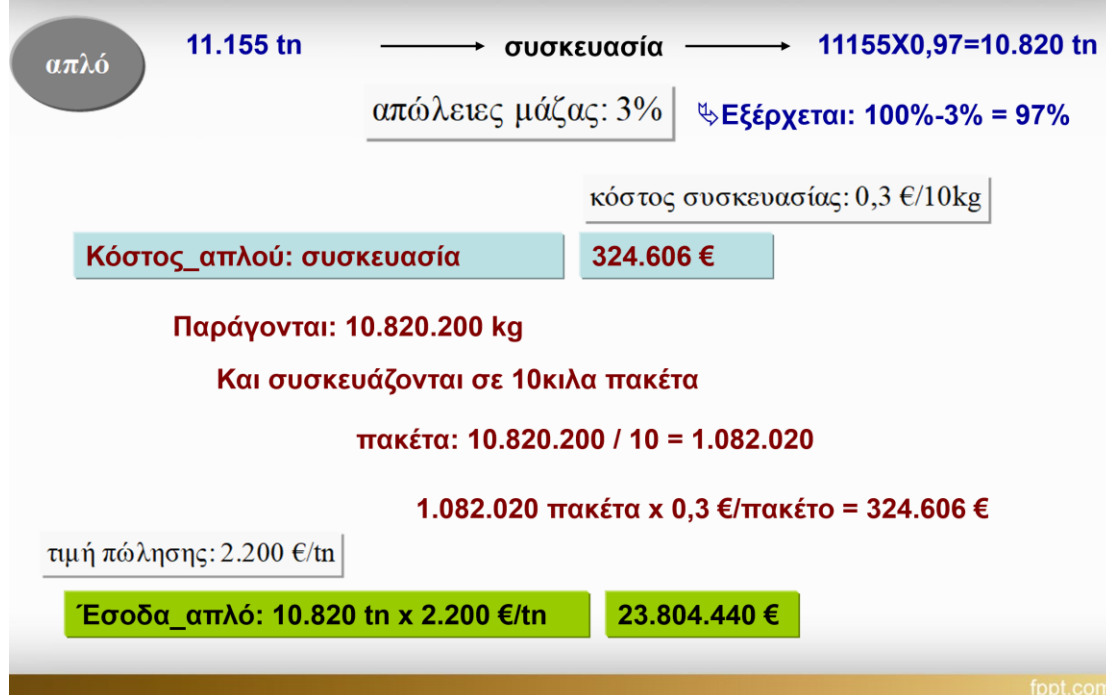


Κόστος_IV: επεξεργασία

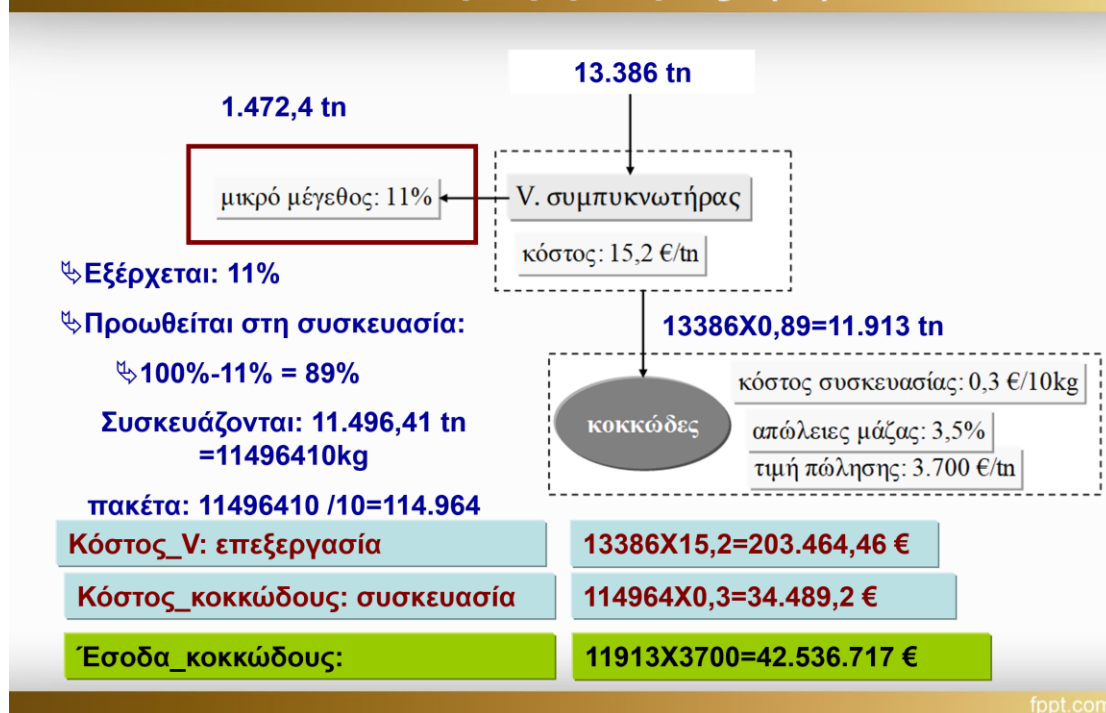
$$34.455 \text{ tn} \times 18,7 \text{ €/tn} = 644.310,97 \text{ €}$$

fppt.com

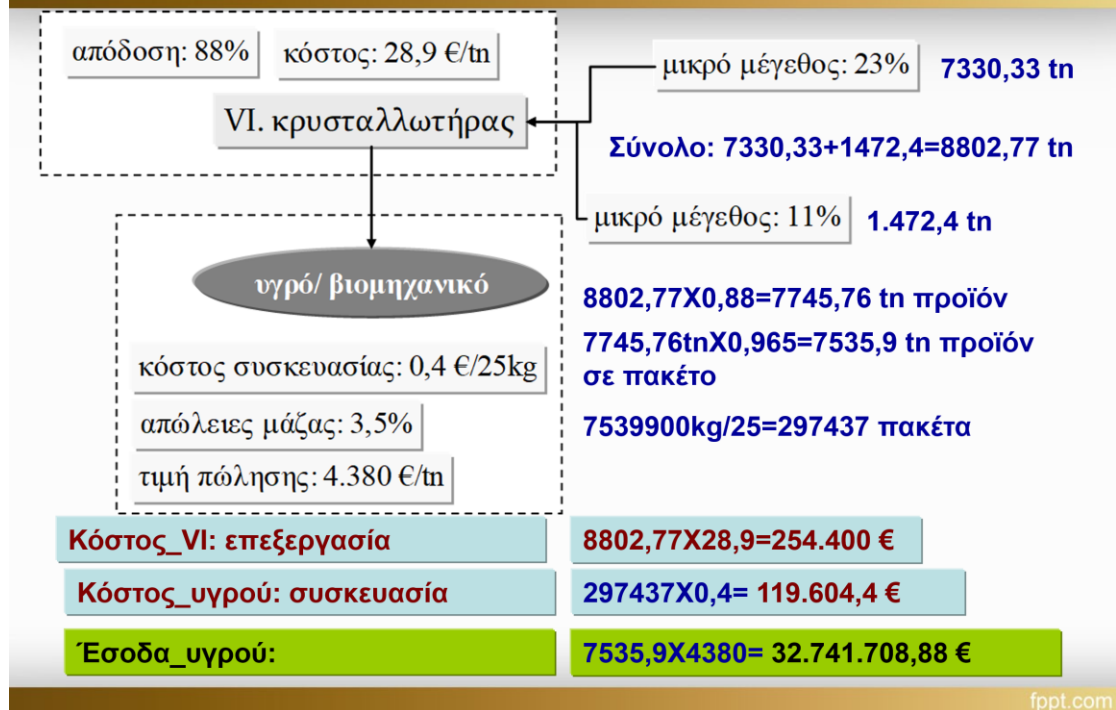
6.3 Εφαρμογές (1)



6.3 Εφαρμογές (1)



6.3 Εφαρμογές (1)



6.3 Εφαρμογές (1)

Κόστος_I: α' ύλη + επεξεργασία	52.762.500 €
Κόστος_II: επεξεργασία	1.631.250 €
Κόστος_III: επεξεργασία	792.646,56 €
Κόστος_IV: επεξεργασία	644.310,97 €
Κόστος_V: επεξεργασία	203.464,46 €
Κόστος_VI: επεξεργασία	254.400 €
Κόστος_απλού: συσκευασία	324.606 €
Κόστος_κοκκώδους: συσκευασία	34.489,2 €
Κόστος_υγρού: συσκευασία	119.604,4 €
	56.767.271,62 €

6.3 Εφαρμογές (1)

Έσοδα_απλό:	23.804.440 €
Έσοδα_κοκκώδους:	42.536.717 €
Έσοδα_υγρού:	32.741.708,88 €
	99.082.865,88 €

$$\text{Κέρδος} = 99.082.865,88 \text{ €} - 56.767.271,62 \text{ €} = 42.315.594,26 \text{ €}$$

(α) το κέρδος της μονάδας ως % ποσοστό των ετήσιων εσόδων από την πώληση των προϊόντων αυτών

$$\diamond 42.315.594,26 / 99.082.865,88 = 0,4271 \text{ ή } 42,71 \%$$

fppt.com

6.3 Εφαρμογές (1)

KCI που παρήχθη:

m_απλό:	10.820,2 tn
m_κοκκώδους:	11.496,4 tn
m_υγρού:	7.475,3 tn
	29.791,9 tn

KCI στην α'ύλη

$$150.000 \text{ tn} \times 0,38 = 57.000 \text{ tn}$$

(β) την απόδοση της μονάδας σε KCI (συνολικά) ως % ποσοστό του περιεχομένου στην α'ύλη

$$\diamond 29791,9 / 57000 = 0,5227 \text{ ή } 52,27 \%$$

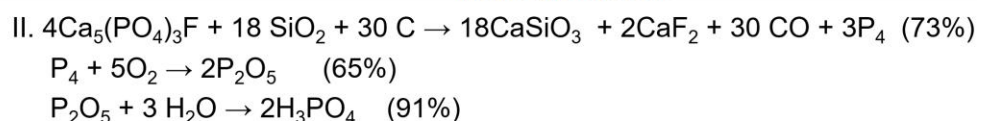
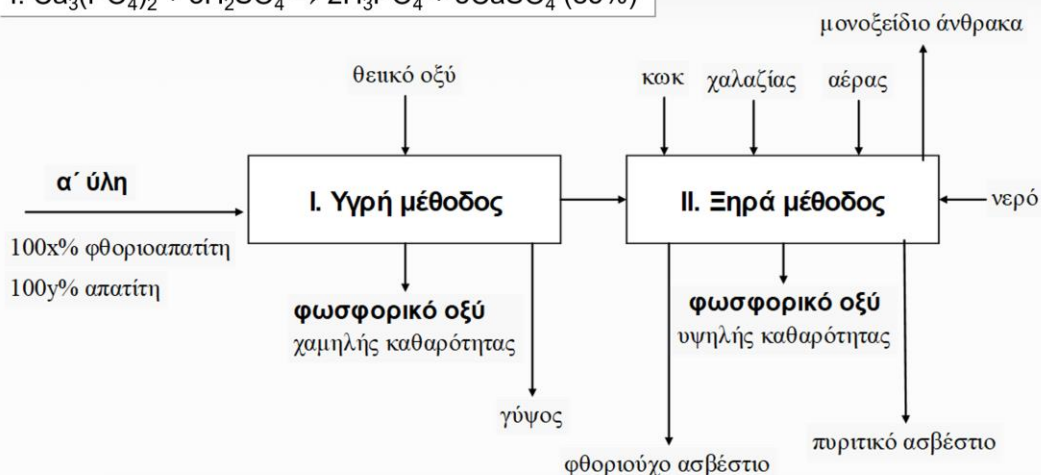
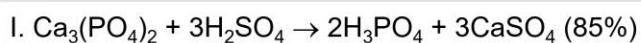
fppt.com

6.3 Εφαρμογές (2)

- Μονάδα παραγωγής φωσφορικών λιπασμάτων, χρησιμοποιεί αΰλη από μίκτο πέτρωμα φθοριοαπατίτη ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) και απατίτη ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) για την παραγωγή φωσφορικού οξέος (H_3PO_4) σύμφωνα με το διάγραμμα που ακολουθεί.
- Αν από 1200 tn αΰλης παράγονται 390 tn φωσφορικού οξέος (χαμηλής και υψηλής περιεκτικότητας) και 575 tn γύψου, να υπολογίσετε την % περιεκτικότητα της αΰλης σε φθοριοαπατίτη και απατίτη.

fppt.com

6.3 Εφαρμογές (2)



fppt.com

6.3 Εφαρμογές (2)

- Έστω οι περιεκτικότητες 100x% ΦΑ και 100y% Α

	Α' ύλη μάζας 1200 tn περιέχει	
	ΦΑ	Α
%	100x%	100y%
m	1200x	1200y
mMoles	$1200x/504 = 2,38x \text{ Mmol}$	$1200y/310 = 3,87y \text{ Mmol}$

fppt.com

6.3 Εφαρμογές (2)

Α' ύλη μάζας 1200 tn περιέχει

ΦΑ	2,38x Mmol
Α	3,87y Mmol



$$\begin{array}{ccc} 3,87y & 2 \cdot 0,85 \cdot 3,87y = & 3 \cdot 0,85 \cdot 3,87y = \\ & = 6,579y & = 9,87y \end{array}$$

Φωσφορικό οξύ: $6,579y \cdot 98 = 644,7y \text{ tn}$ $= 644,7 \cdot 0,428 =$

Γύψος: $9,87y \cdot 136 = 1342y \text{ tn}$ $= 276,0 \text{ tn}$

Γύψος: 575 tn

$575 = 1342y \Rightarrow y = 575/1342 = 0,428$

fppt.com

6.3 Εφαρμογές (2)

Α' ύλη μάζας 1200 tn περιέχει

ΦΑ

2,38x Mmol



2,38x

2,38x*3*0,73/4=



=1,303 x

1,303 x 1,303x*2*0,65=1,69 x



1,69 x

1,69x2*0,91=3,076 x

Φωσφορικό οξύ: 3,076 x * 98 = 301, 4 x tn

fppt.com

6.3 Εφαρμογές (2)

Φωσφορικό οξύ από Α: 276,0 tn

Φωσφορικό οξύ από ΦΑ: 301, 4 x tn

Σύνολο οξέος: 390 tn

$$276 + 301,4x = 390 \Rightarrow x = (390-276)/301,4=0,3782$$

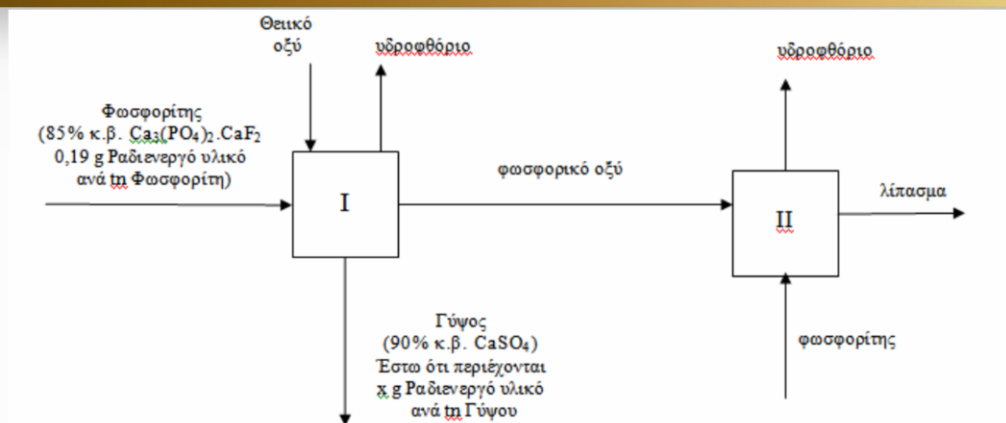
fppt.com

6.3 Εφαρμογές (3)

- Εργοστάσιο παραγωγής λιπασμάτων εισάγει από το εξωτερικό φωσφορίτη καθαρότητας 85% κ.β. σε $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, που περιέχει 0,19 g ραδιενεργό υλικό ανά τη φωσφορίτη (μικτή πρώτη ύλη), τον οποίο επεξεργάζεται με περίσσεια θειικού οξέος (H_2SO_4) οπότε παράγεται ως ενδιάμεσο προϊόν υδατικό διάλυμα φωσφορικού οξέος (H_3PO_4) και ως παραπροϊόν γύψος καθαρότητας 90% κ.β. σε CaSO_4 .
- Το 80% του ραδιενεργού υλικού του φωσφορίτη του Σταδίου Ι περνά στο παραπροϊόν (γύψο).

fppt.com

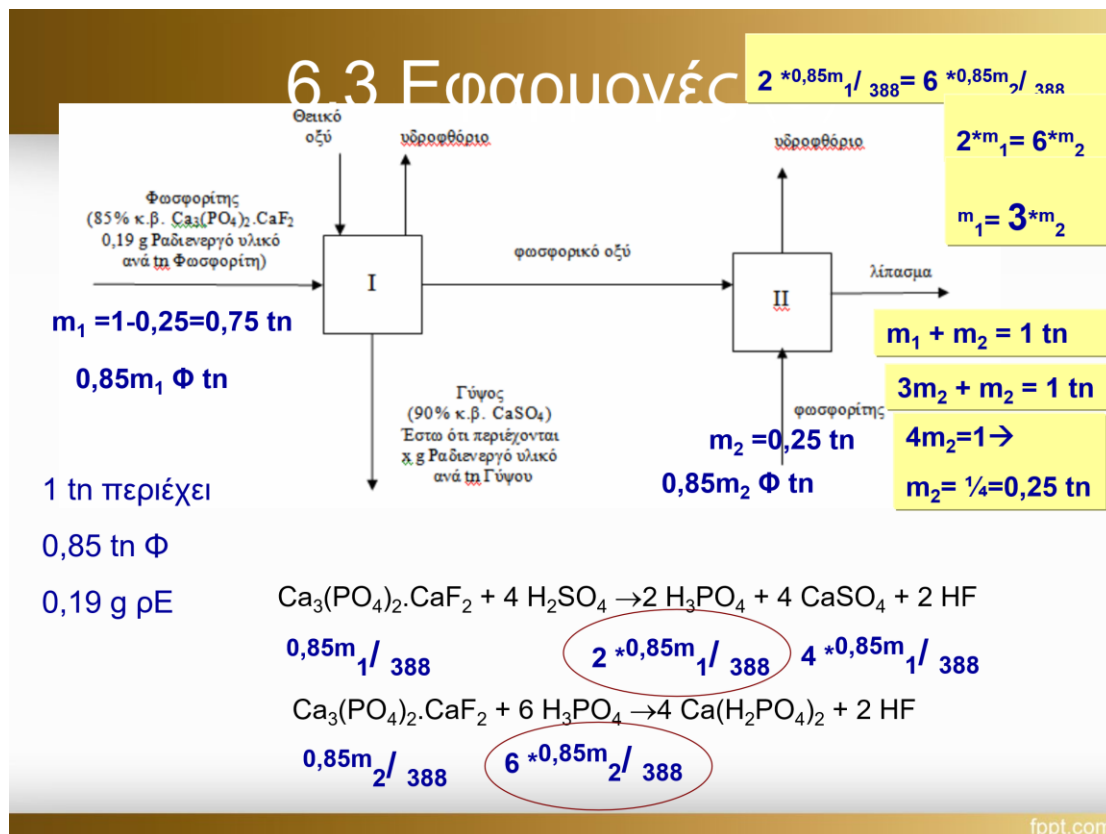
6.3 Εφαρμογές (3)



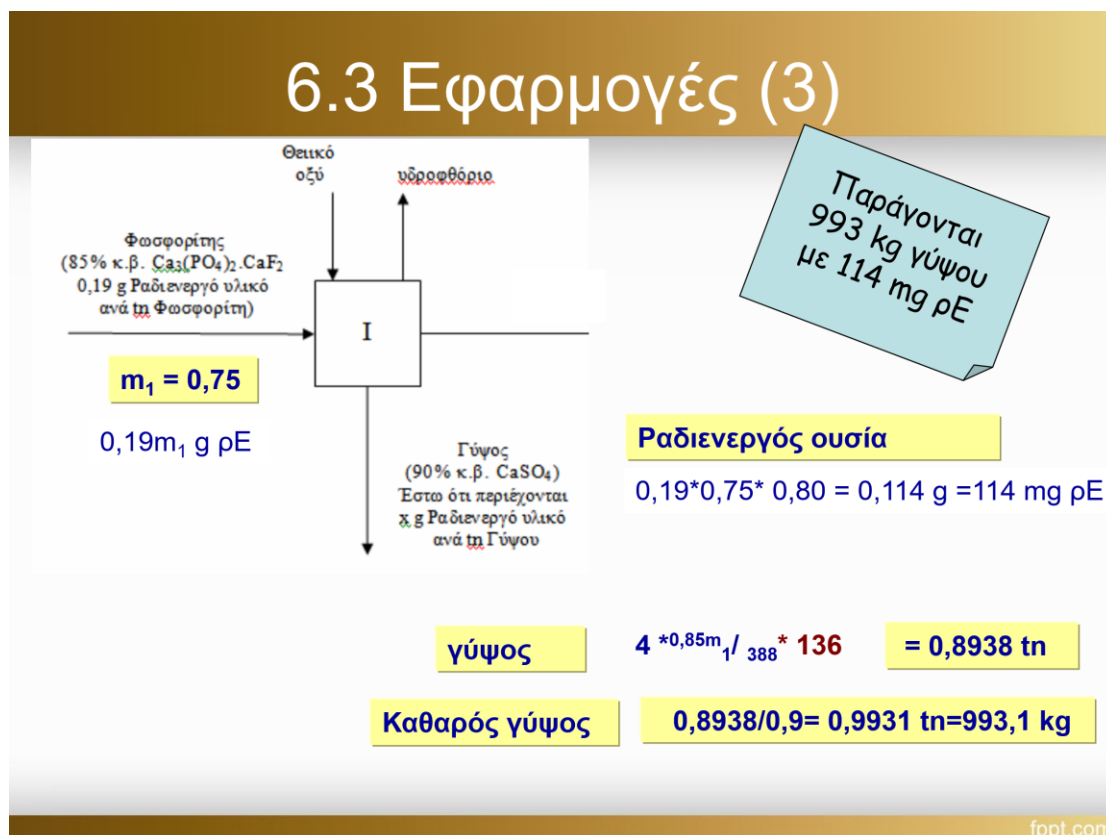
- Να υπολογίσετε τα mg ραδιενεργού υλικού που αποτίθενται ανά m^2 εδάφους στην περίπτωση που απορρίπτονται 38 kg γύψου ανά στρέμμα.
- Αν το όριο όπως υπολογίζεται από τα περιβαλλοντικά πρότυπα είναι $0,001 \text{ mg/m}^2$ μέχρι πόσο γύψο ανά στρέμμα μπορούμε να ρίξουμε σαν εδαφοβελτιωτικό (διόρθωση pH).

fppt.com

6.3 Εφαρμογές



6.3 Εφαρμογές (3)



6.3 Εφαρμογές (3)

Παράγονται
993 kg γύψου
με 114 mg ρΕ

- Διάθεση
 - Εδαφοκάλυψη: $993 \text{ kg} / 38 \text{ kg/ στρέμμα} = 26 \text{ στρέμματα}$
 - Μετατροπή σε m^2 : $26 \text{ στρέμματα} * 1000 \text{ m}^2/\text{στρέμμα} = 26.000 \text{ m}^2$
 - $\rho\text{E}/\text{m}^2 = 114 \text{ mg} / 26000 \text{ m}^2 = 0,004384 \text{ mg}/\text{m}^2 > 0,001 \text{ mg}/\text{m}^2$

Εκτός προτύπου

fppt.com

6.3 Εφαρμογές (3)

Παράγονται
988 kg γύψου
με 152 mg ρΕ

- Διάθεση κατά το πρότυπο
 - Εδαφική έκταση κάλυψης:
 - $\rho\text{E}/\text{m}^2 = 0,001 \Rightarrow 114 \text{ mg} / S \text{ m}^2 = 0,001 \Rightarrow S = 114.000 \text{ m}^2$
 - Μετατροπή σε στρέμματα: $114.000 \text{ m}^2 / 1000 \text{ m}^2/\text{στρέμμα} = 114 \text{ στρέμματα}$
 - Εδαφοκάλυψη: $993 \text{ kg} / x \text{ kg}/\text{στρέμμα} = 114 \text{ στρέμματα}$
 $\Rightarrow x = 8,71 \text{ kg} / \text{στρέμμα}$

fppt.com

10. Παραγωγή αερίων

Η χρήση ενώσεων σε αέρια μορφή είναι συνηθισμένη τόσο στην καθημερινότητα όσο και στη βιομηχανία, π.χ., χρήση φυσικού αερίου, καύση με οξυγόνο (αέρα), κλπ. Πέραν αυτών, υπάρχουν αρκετές χημικές ουσίες και στοιχεία σε αέρια μορφή που παράγονται βιομηχανικά, συσκευάζονται και χρησιμοποιούνται σε άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες. Κάποια αέρια παράγονται με εξειδικευμένη διαδικασία (π.χ., η αμμωνία) ή σαν παραπροϊόντα άλλων βιομηχανικών διαδικασιών.

Τα ατμοσφαιρικά αέρια περιλαμβάνουν το αργόν, το διοξείδιο του άνθρακα, το ήλιο, το άζωτο και το οξυγόνο, δηλ., αέριες ενώσεις ή στοιχεία τα οποία σε κανονικές συνθήκες αποτελούν μέρος της ατμόσφαιρας. Το αργόν, το οξυγόνο και το άζωτο παράγονται κυρίως μέσω διαχωρισμού του αέρα στα συστατικά που τον αποτελούν. Αυτό, γενικά, επιτυγχάνεται μειώνοντας τη θερμοκρασία του αέρα έως ότου κάθε συστατικό υγροποιηθεί και μπορεί να απομακρυνθεί.

Το διοξείδιο του άνθρακα παράγεται ως παραπροϊόν διαφόρων χημικών διεργασιών. Το ήλιο εμφανίζεται στη φύση μόνο στο φλοιό της γης, παγιδευμένο σε μη πορώδεις θύλακες βράχων, όπως εμφανίζεται και το πετρέλαιο. Αυτοί οι θύλακες ηλίου βρίσκονται μόνο σε ορισμένες περιοχές της γης με τις κατάλληλες γεωλογικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα το ήλιο να είναι ένα σπάνιο και ακριβό αέριο. Η πλειοψηφία των ατμοσφαιρικών αερίων ταξινομούνται ως μη δραστικά ή αδρανή, και μόνο τα οξειδωτικά αέρια, δηλαδή το οξυγόνο και το διοξείδιο του αζώτου, αντιδρούν εύκολα με άλλα στοιχεία. Αυτές και άλλες ιδιότητες των ατμοσφαιρικών αερίων αξιοποιούνται πλήρως στις βιομηχανικές διεργασίες.

Μίγματα των ευγενών στοιχείων (αργόν, ήλιου, κλπ.) χρησιμοποιούνται ως προστατευτικά αέρια στη βελτιστοποίηση της συγκόλλησης. Τα προστατευτικά αέρια δεν συμβάλλουν μόνο στην προστασία της τελικής συγκόλλησης από τις επιδράσεις του οξυγόνου και του αζώτου που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα, επιδρούν επίσης θετικά στις ιδιότητες του μετάλλου συγκόλλησης όπως η αντοχή, η αντίσταση στη διάβρωση και η σκληρότητα. Επιπλέον, βελτιστοποιούν το σχήμα και το μέγεθος του κορδονιού συγκόλλησης, τη συγκόλληση πορώδους υλικού καθώς και τη σύντηξη της συγκόλλησης.

Αρκετά αέρια μίγματα χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ηλεκτρονικών. Οι απαιτήσεις που πρέπει να πληρούν τα αέρια που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ηλεκτρονικών είναι από τις αυστηρότερες που υπάρχουν. Τα αέρια συσκευάζονται συνήθως σε υγροποιημένη μορφή ή παράγονται *in situ* δηλ., στο χώρο χρήσης με ειδικό εξοπλισμό (γεννήτριες αερίων).

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) σε μορφή νιφάδων, γνωστό και ως ξηρός πάγος, είναι ένα πολύ αποτελεσματικό και εύχρηστο μέσο ψύξης. Συσκευάζεται συνήθως σε φιάλες ψεκασμού με ειδικά σχεδιασμένα ακροφύσια. Το υγρό διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε νιφάδες στερεού διοξειδίου του άνθρακα στους -79°C , οπότε αφήνεται να διασταλεί σε ατμοσφαιρική πίεση. Όταν έρχονται σε στενή επαφή με κάποιο τρόφιμο, οι νιφάδες διοξειδίου του άνθρακα προκαλούν έντονη ψύξη.

Η κρυογονική κατάψυξη τροφίμων με υγρό άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα είναι μια καθιερωμένη πρακτική η οποία βασίζεται στις εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες των αερίων αυτών (-196°C ή -320°F , στην περίπτωση του αζώτου) καθώς έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα.

Τα κύρια αέρια που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές συσκευασίας τροποποιημένης ατμόσφαιρας είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το άζωτο και το

οξυγόνο. Τα αέρια αυτά χρησιμοποιούνται μεμονωμένα ή σε συνδυασμό. Κατά την επιλογή του αερίου ή του συνδυασμού αερίων πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι ιδιότητες των αερίων και η αλληλεπίδρασή τους με τα συστατικά των τροφίμων, π.χ. η διαλυτότητά τους στα συγκεκριμένα τρόφιμα.

Τα αέρια που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα πρέπει να συμμορφώνονται με τους αντίστοιχους κανονισμούς, για παράδειγμα με την οδηγία 96/77/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για τα πρόσθετα τροφίμων σε χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και με τις οδηγίες της Υπηρεσίας Τροφίμων και Φαρμάκων (FDA) των ΗΠΑ.

10.1. Τεχνολογία Υδρογόνου

Οι κυριότερες εμπορικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου είναι: (α) η αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό, κυρίως φυσικού αερίου (κόστος 5€/GJ), (β) η μερική οξειδωση – αεριοποίηση βαρέων υδρογονανθράκων ή κάρβουνου (13 €/GJ) και (γ) η ηλεκτρόλυση του νερού (12 €/GJ).

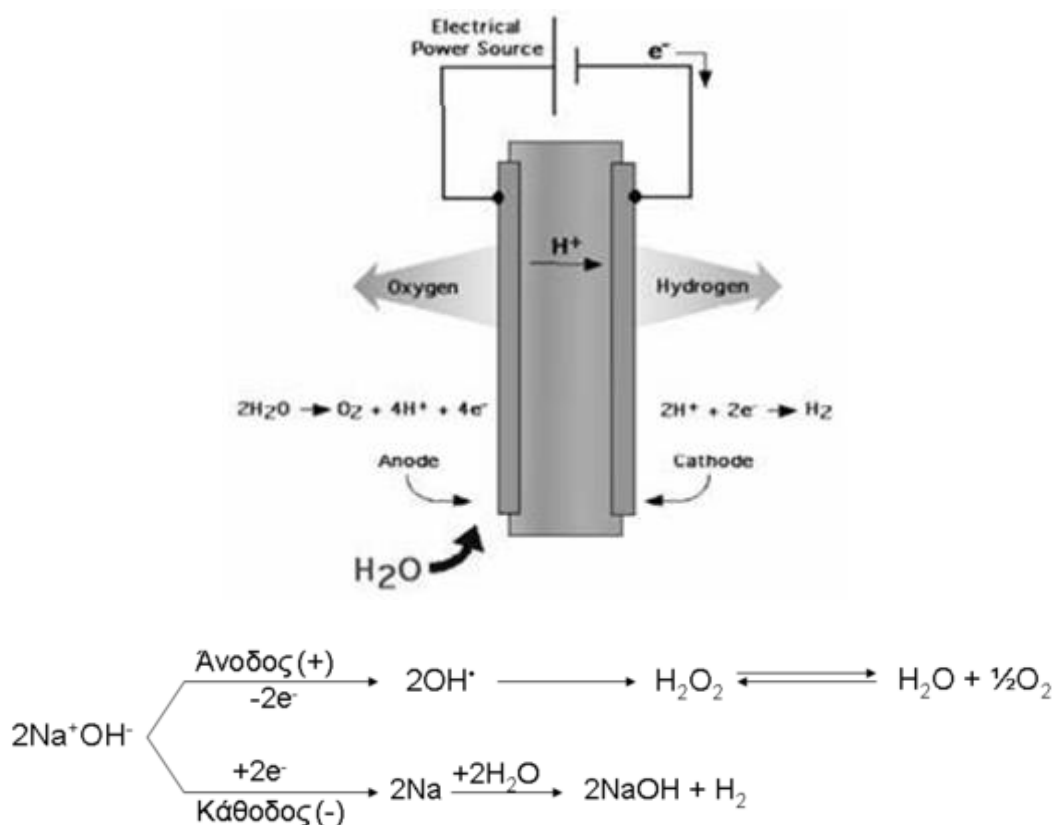
Για την παραγωγή υδρογόνου από αναμόρφωση υδρογονανθράκων, καταναλώνεται περίπου το 20-30% του υδρογονάνθρακα για την παραγωγή της ενέργειας που απαιτείται για τη διαδικασία και εκλύονται συνεπώς αέρια του «θερμοκηπίου».



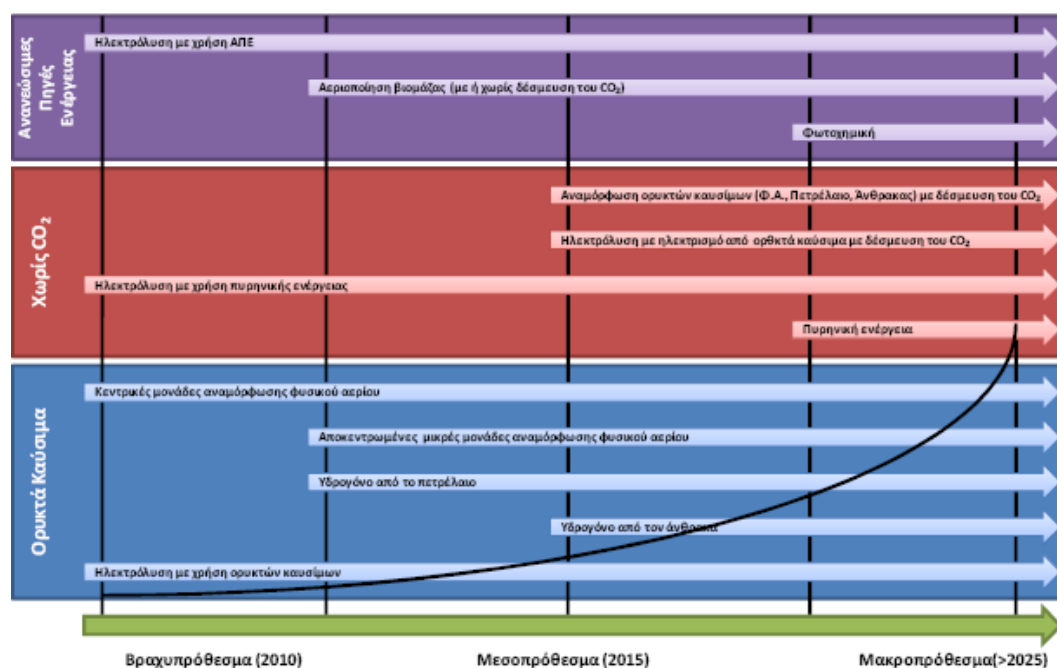
Η αναμόρφωση του μονοξειδίου του άνθρακα γίνεται με καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες (~ 500 °C). Το πρόβλημα της ρύπανσης υφίσταται και στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης, εφόσον η ηλεκτρική ενέργεια προέρχεται από ορυκτά καύσιμα (Σχ. 7-1). Όταν όμως η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, τότε κατά τη παραγωγή του υδρογόνου δεν εκλύονται ρύποι.

Γενικά, όλες οι πιθανές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου μπορούν να ταξινομηθούν σε βραχυ- (2010), μέσο- (2010–2020) και μακρο-πρόθεσμες (2020–2030) τεχνολογίες (Σχ. 7-2). Ανάλογα με την κλίμακα της εφαρμογής, οι διεργασίες παραγωγής υδρογόνου χαρακτηρίζονται ως κατανεμημένες (π.χ. μικρές εγκαταστάσεις σε σταθμούς ανεφοδιασμού, η παραγωγική ικανότητα των οποίων κυμαίνεται από 100 έως 1500 kg H₂ ανά ημέρα) και κεντροποιημένες (μεγάλες εγκαταστάσεις όπου η δυναμικότητα προσεγγίζει τα 50000 kg H₂ ανά ημέρα).

Αυτή τη στιγμή, το H₂ παράγεται κατά ένα μεγάλο μέρος από τα ορυκτά καύσιμα (48% από το φυσικό αέριο, 30% από τα απαέρια πετροχημικών/χημικών διεργασιών, 18% από τον άνθρακα και το υπόλοιπο από την ηλεκτρόλυση). Εντούτοις, η χρήση του H₂ για ενεργειακές εφαρμογές απαιτεί αποδοτικότερες χαμηλού κόστους διεργασίες, με ουσιαστικά μηδενικές εκπομπές CO₂. Η αποκεντρωμένη παραγωγή είναι η καλύτερη επιλογή για την ενίσχυση της αγοράς δεδομένου ότι ελαχιστοποιεί τις ανάγκες για την εγκατάσταση υποδομών διανομής, αφού τόσο η μεταφορά όσο και η αποθήκευση του υδρογόνου με τα σημερινά δεδομένα θεωρείται οικονομικά ασύμφορη. Όμως είναι λιγότερο αποδοτική από τη μεγάλης κλίμακας κεντροποιημένη παραγωγή και καθιστά τις τεχνικές παραγωγής από ορυκτά καύσιμα μη εφαρμόσιμες στην πράξη.



Σχήμα 10-1. Παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτρόλυση νερού. Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι αργός και χρησιμοποιείται καταλύτης (Pt).

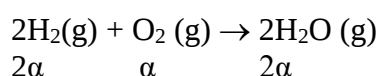


Σχήμα 10-2. Βραχυ-, Μέσο-, και Μακροπρόθεσμες τεχνολογίες παραγωγής H_2 .

10.2. Εφαρμογές

1. Η καύση του υδρογόνου με το οξυγόνο για την παραγωγή υδρατμών ($2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$) είναι εξαιρετικά έντονη και εξώθερμη. Επειδή απελευθερώνονται μεγάλα ποσά ενέργειας για μια δεδομένη μάζα υδρογόνου ή οξυγόνου, η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται από τη NASA για να τροφοδοτήσει τη διαστημικά οχήματα. Οι μηχανικοί της NASA υπολογίζουν την ποσότητα της κάθε α' ύλης που απαιτείται για την πτήση έτσι ώστε να μην υπάρξει περίσσεια καυσίμου σε τροχιά. Να υπολογίστε (α) την ποσότητα (σε tn) του υδρογόνου που πρέπει να μεταφέρει κάθε όχημα για κάθε tn οξυγόνου που φέρει και (β) τη χωρητικότητα (σε m^3) των δεξαμενών οξυγόνου και υδρογόνου, αν η ποσότητα οξυγόνου είναι 2,7 tn. Δίνονται: πυκνότητα οξυγόνου $1,43 \text{ kg/m}^3$, πυκνότητα υδρογόνου $0,09 \text{ kg/m}^3$. AB: O = 16, H = 1.

Θα ισχύει:



α) Έστω 1tn O_2 Θα ισχύει $n_{\text{O}_2} = \frac{1}{32} = 0,03125 \text{ Mmoles} = \alpha$
και $n_{\text{H}_2} = 2 \cdot \alpha = 2 \cdot 0,03125 = 0,0625 \text{ Mmoles H}_2$ και
 $m_{\text{H}_2} = 0,0625 \cdot 2 = 0,125 \text{ tn H}_2/\text{tn O}_2$

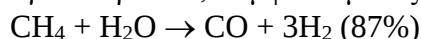
β) Εφόσον $m_{\text{O}_2} = 2,7 \text{ tn} = 2700 \text{ kg}$ και $d_{\text{O}_2} = 1,43 \text{ kg/m}^3 \Rightarrow d_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{V_{\text{O}_2}} \Rightarrow V_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{d_{\text{O}_2}} \Rightarrow$
 $V_{\text{O}_2} = \frac{2700}{1,43} = 1888,11 \text{ m}^3$

Και $n_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{Mr} = \frac{2,7}{32} = 0,084 \text{ Mmoles} = \alpha$
Θα αντιδρούν με $2\alpha = 2 \cdot \alpha = 2 \cdot 0,084 = 0,168 \text{ Mmoles H}_2$ και
 $m_{\text{H}_2} = 0,168 \cdot 2 = 0,336 \text{ tn}$ ή 336 kg
Επίσης $d_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{V_{\text{H}_2}} \Rightarrow V_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{d_{\text{H}_2}} \Rightarrow V_{\text{H}_2} = \frac{336}{0,09} = 3733,33 \text{ m}^3$

Άλλος τρόπος: Εφόσον από α ερώτημα 1tn O_2 αντιδρά με 0,125tn H_2
οι 2,7 tn θα αντιδρούν με 0,336 tn H_2

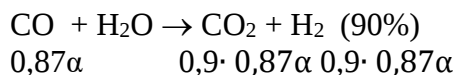
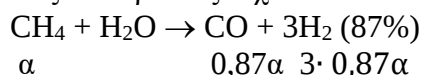
και $V_{\text{O}_2} = \frac{2700}{1,43}$ $V_{\text{H}_2} = \frac{336}{0,09}$ ομοίως με πριν

2. Μονάδα εισάγει μεθάνιο (CH_4) για την παραγωγή υδρογόνου από αναμόρφωση υδρογονανθράκων, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Το 28,4% της ποσότητας του μεθανίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή της απαιτούμενης ενέργειας. Εάν η μονάδα εισάγει 150 tn μεθανίου (CH_4)/ημέρα, μπορεί να ανταποκριθεί σε παραγγελία 52 tn υδρογόνου/ημέρα; Εάν όχι, πόσο πρέπει να μειωθεί το ποσοστό της α' ύλης που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας (και πιθανόν να αντικατασταθεί από άλλο μέσο) προκειμένου να μπορέσει η εταιρεία να αναλάβει το συμβόλαιο παροχής υδρογόνου; Δίνονται: AB: C=12, H=1

Από τις αντιδράσεις ισχύει:



α) Έστω 150tn CH_4 . Εφόσον χρησιμοποιείται το 28,4% θα χρησιμοποιούνται

0,284 · 150 = 42,6 tn για παραγωγή ενέργειας και 150-42,6=107,4 tn για παραγωγή H_2

$$\text{Επομένως } n_{\text{CH}_4} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{Mr} = \frac{107,4}{16} = 6,7125 \text{ Mmoles} = \alpha$$

Από την στοιχειομετρία προκύπτει ότι παράγονται $0,87 \cdot 6,7125 = 5,84 \text{ Mmoles CO}$ και $3 \cdot 0,87 \cdot 6,7125 = 17,52 \text{ Mmoles H}_2$.

Επιπλέον παράγονται $0,9 \cdot 0,87 \cdot 6,7125 = 5,256 \text{ Mmoles H}_2$

Άρα συνολικά παράγονται $17,52 + 5,256 = 22,776 \text{ Mmoles H}_2$ και

$$m_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \cdot Mr = 22,776 \cdot 2 = 45,55 \text{ tn H}_2 < 52 \text{ tn} \text{ επομένως δεν επαρκεί}$$

β) Συνολικά παράγονται $3 \cdot 0,87\alpha + 0,9 \cdot 0,87\alpha = 2,61\alpha + 0,783\alpha = 3,393\alpha \text{ Mmoles H}_2$

Θα πρέπει $m_{\text{H}_2} \geq 52 \text{tn}$

$$\text{Έστω } m_{\text{H}_2} = 52 \text{tn} \Rightarrow m_{\text{H}_2} = 3,393 \cdot \alpha \cdot 2 = 52 \Rightarrow \alpha = 7,66 \text{ Mmoles H}_2$$

Άρα $n_{\text{CH}_4} = \alpha = 7,66 \text{ Mmoles}$ και $m_{\text{CH}_4} = 7,66 \cdot 16 = 122,6 \text{ tn}$

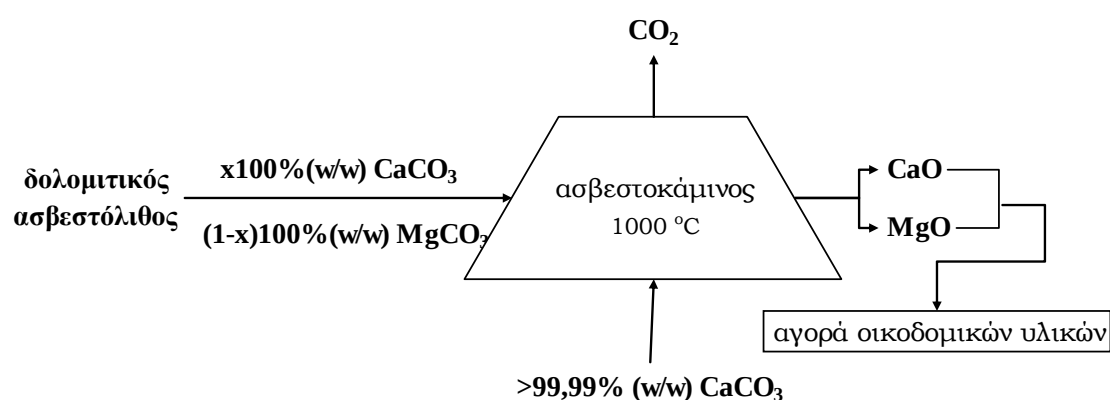
Επομένως προς παραγωγή ενέργειας θα πρέπει να χρησιμοποιούνται

150-122,6 = 27,4tn και

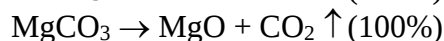
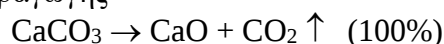
$$m_{\alpha\text{νλ}\eta\varsigma} = x \cdot m_{\text{CH}_4} \Rightarrow x = \frac{m_{\alpha'\text{νλ}\eta\varsigma}}{m_{\text{CH}_4}} = \frac{27,4}{150} = 0,1826 \text{ ή } 18,26\%$$

11. Επαναληπτικά Θέματα

Θέμα 1. Βιομηχανική μονάδα παραγωγής ασβέστη για οικοδομική χρήση προμηθεύεται πρώτη ύλη, η οποία είναι δολομιτικός ασβεστόλιθος περιεκτικότητας $x100\%$ (w/w) ($0 < x < 1$) σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) και $(1-x)100\%$ (w/w) ($0 < x < 1$) σε ανθρακικό μαγνήσιο (MgCO_3). Προκειμένου να εμπλουτίσει το τελικό προϊόν σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και να αυξήσει τα έσοδά του, καθώς η τιμή πώλησης διαμορφώνεται από την περιεκτικότητα του τελικού προϊόντος σε CaO , η μονάδα προμηθεύεται ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) αναλυτικής κλάσης ($>99,99\%$ καθαρότητα). Η διαδικασία εμπλουτισμού ρυθμίσθηκε ώστε για κάθε kg ανθρακικού ασβεστίου που περιέχεται στο δολομιτικό ασβεστόλιθο προστίθεται 1 kg ανθρακικού ασβεστίου αναλυτικής κλάσης.



Στάδια παραγωγής



- (i) Ποια είναι η περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε ανθρακικό ασβέστιο εάν η μάζα του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) που εκλύεται από την επεξεργασία 1 tn δολομιτικού ασβεστόλιθου και της συμπληρωματικής ποσότητας ανθρακικού ασβεστίου αναλυτικής κλάσης είναι 0,670 tn;
- (ii) Ποιο είναι το % ποσοστό αύξησης της έκλυσης διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) που προκύπτει από τον εμπλουτισμό;

Δίνονται: MB: $\text{CaCO}_3=100$, $\text{CaO}=56$, $\text{CO}_2=44$, $\text{MgCO}_3=84$, $\text{MgO}=40$

(i) Ο 1 tn α' ύλης περιέχει

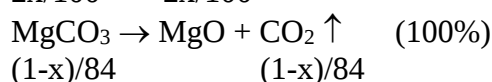
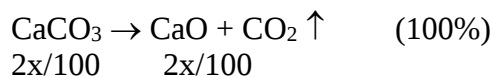
$m = 1\text{tn}$	CaCO_3	MgCO_3
m (tn)	x	1-x
MB	100	84
Mmoles	$x/100$	$(1-x)/84$

Προστίθεται

	CaCO_3
m (tn)	x
MB	100
Mmoles	$x/100$

Συνολικά

	CaCO ₃	MgCO ₃
m (tn)	2x	1-x
MB	100	84
Mmoles	2x/100	(1-x)/84



CO₂

	CO ₂
Mmoles	(2x/100)+[(1-x)/84]=0,0081x+0,0119
MB	44
m (Kg)	0,3564x+0,5236=0,670

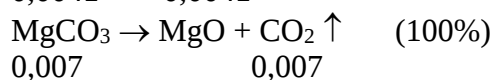
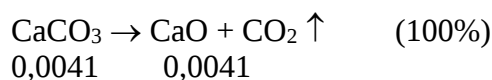
$$\Rightarrow x=0,41 \text{ ή } 41\%$$

(ii) Με εμπλουτισμό: 0,670 tn

Χωρίς εμπλουτισμό

Ο 1 tn α' ύλης περιέχει

$m = 1 \text{ tn}$	CaCO ₃	MgCO ₃
m (tn)	0,41	0,59
MB	100	84
Mmoles	0,0041	0,007



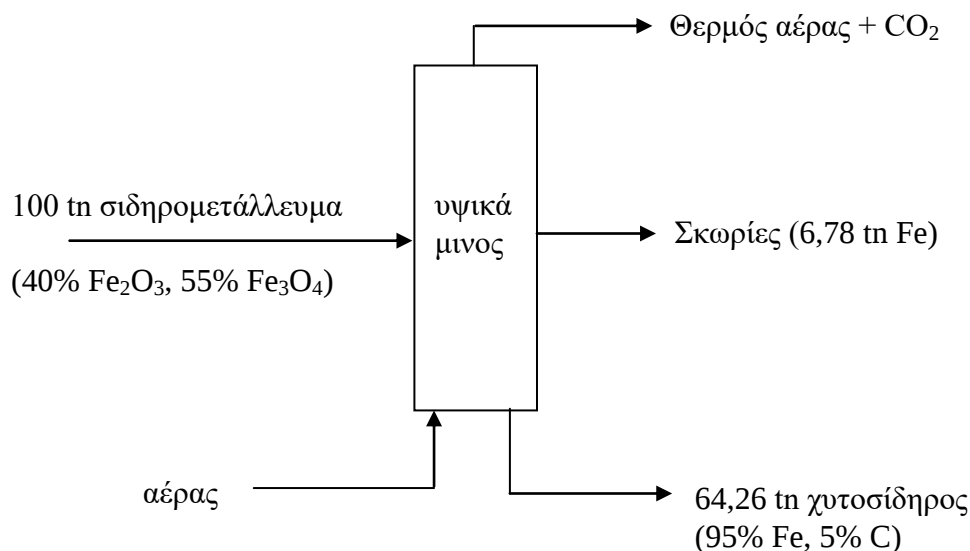
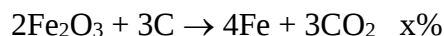
CO₂

	CO ₂
Mmoles	0,0041+0,007 = 0,0111
MB	44
m (Kg)	0,4884

$$\text{Αύξηση CO}_2 \uparrow \text{ κατά } (0,670-0,4884)/0,4884=0,37 \text{ ή } 37\%$$

Θέμα 2. Εμπλουτισμένο σιδηρομετάλλευμα υπό μορφή σφαιριδίων που περιέχει 40% Fe₂O₃ και 55% Fe₃O₄ εισάγεται σε ψυικάμινο. Η ποσότητα χυτοσιδήρου (95% Fe, 5% C) που παράγεται από 100 tn σιδηρομεταλλεύματος είναι 64,26 tn, ενώ οι σκωρίες περιέχουν 6,78 tn σιδήρου (Fe) που περιέχεται στις ποσότητες των πρώτων υλών που δεν αντέδρασαν. Να υπολογισθεί η απόδοση x% και y% των παρακάτω αντιδράσεων

που λαμβάνουν χώρα στην υψικάμινο, εάν η αναγωγή του μαγνητίτη (Fe_3O_4) έχει απόδοση 20% μεγαλύτερη από την απόδοση αναγωγής του αιματίτη (Fe_2O_3).



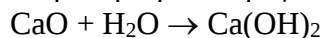
Δίνονται: $\underline{\text{AB}}$: Fe=56, O=16, MB: $\text{Fe}_2\text{O}_3=160$, $\text{Fe}_3\text{O}_4=232$

Θέμα 3. Να προσδιορίσετε την μέγιστη ποσότητα καθαρού διχρωμικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) σε tn, που είναι δυνατόν να παραχθεί ως τελικό προϊόν, σύμφωνα με την πλήρως καθετοποιημένη διαδικασία που φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα ροής υλικών, όταν διαθέτουμε στις αποθηκευτικές δεξαμενές 16 m^3 διαλύματος αμμωνίας περιεκτικότητας 25% κατ' όγκον (w/v) σε NH_3 .

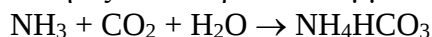
I. Θερμική Διάσπαση Ασβεστόλιθου



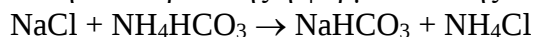
II. Με επίδραση νερού παράγεται γάλα ασβέστη



III. Σύνθεση όξινου ανθρακικού αμμωνίου



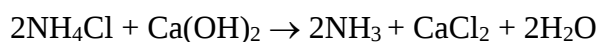
IV. Σύνθεση διτανθρακικής ή φαρμακευτικής σόδας (baking powder)



V. Διάσπαση της διτανθρακικής σε ανθρακική σόδα



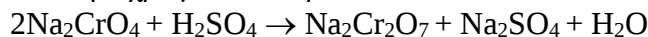
VI. Χρησιμοποίηση των παραπροϊόντων για την παραγωγή αμμωνίας που ανακυκλώνεται.

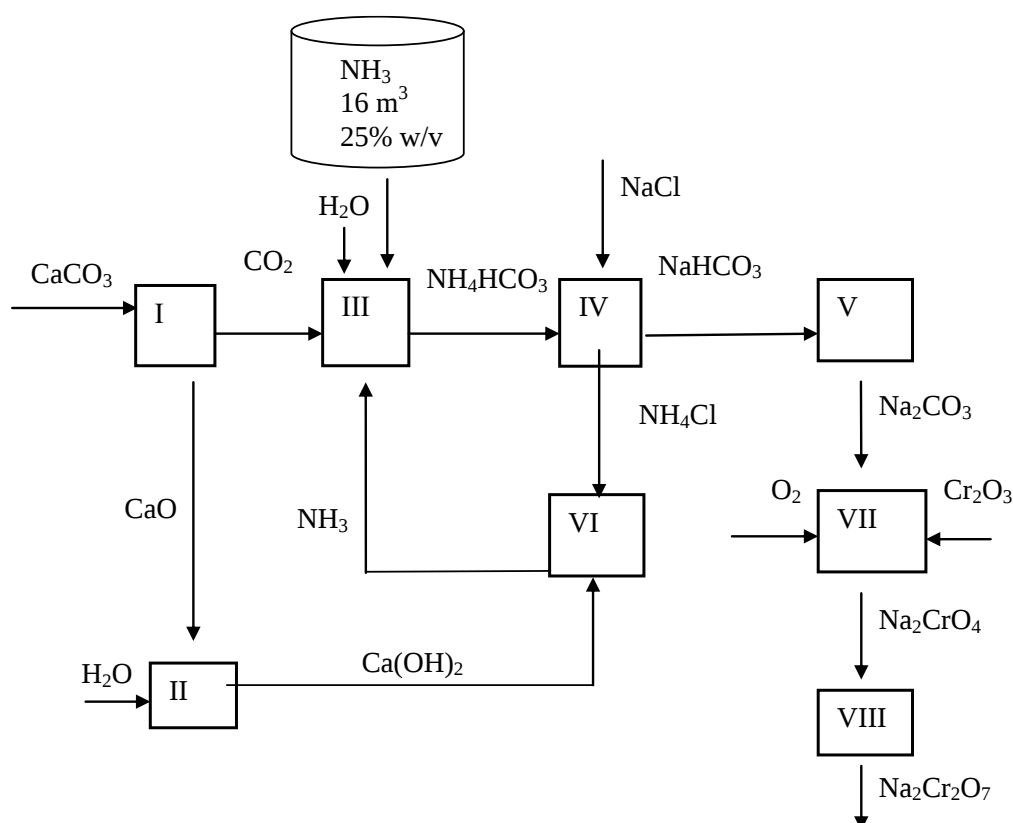


VII. Σύνθεση χρωμικού νατρίου



VIII. Σύνθεση διχρωμικού νατρίου

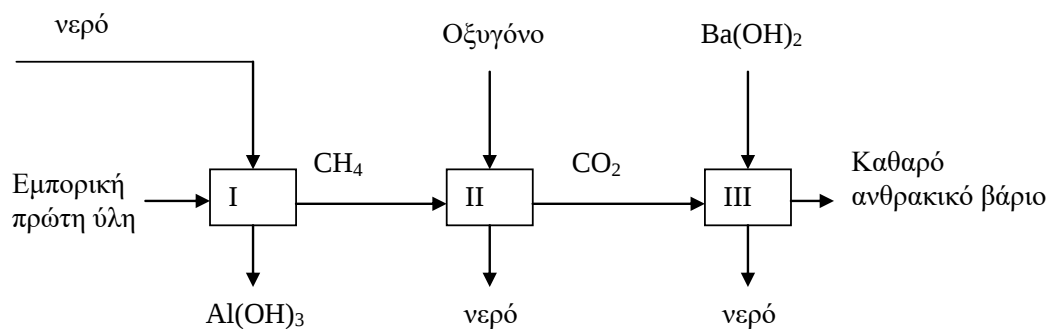




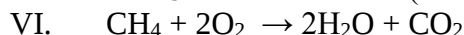
Η απόδοση κάθε μιας από τις οκτώ μετατροπές (I έως VIII) είναι 89%. Όλες οι απαιτούμενες πρώτες ύλες ευρίσκονται σε περίσσεια.

AB: Ca=40, C=12, O=16, Na=23, Cl=35,5, Cr=52, H=1, N=14.

Θέμα 4. Για την συμπαραγωγή μεθανίου (CH_4), υδροξείδιο του Αργίλιου ($\text{Al}(\text{OH})_3$) και ανθρακικού βαρίου (BaCO_3), χρησιμοποιείται εμπορική πρώτη ύλη που περιέχει ανθρακαργίλιο (Al_4C_3) και ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία τριών σταδίων. Αν για κάθε 10 tn εμπορικής (μικτής) πρώτης ύλης παράγονται 4 tn καθαρού προϊόντος, να προσδιορίσετε την τιμή αγοράς p της πρώτης ύλης από τη διεθνή αγορά, η οποία δίνεται από τη σχέση $p = x^2 + 0,01x$, όπου x ($0 < x < 100$) η %κ.β. περιεκτικότητα της εμπορικής πρώτης ύλης σε Al_4C_3 .

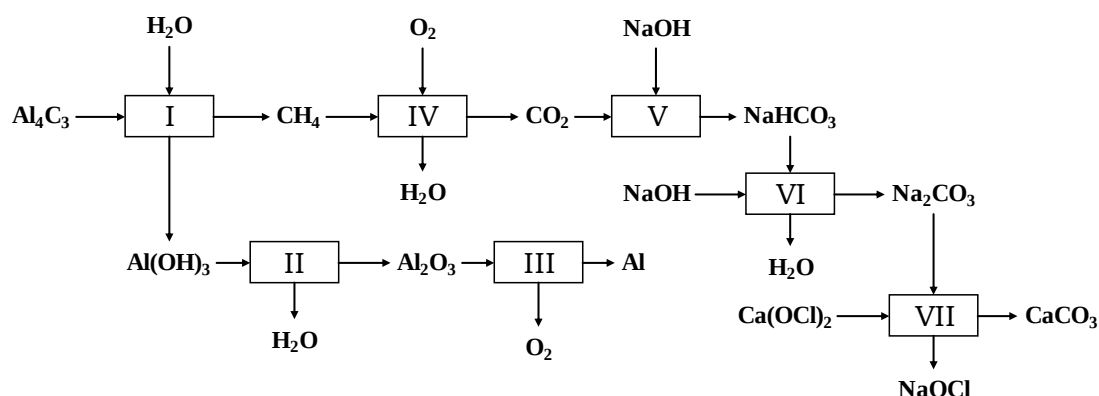


Στάδια

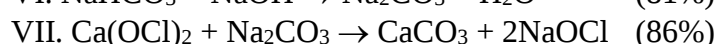
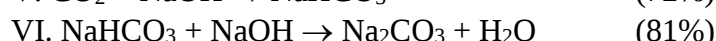
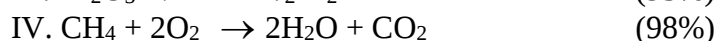
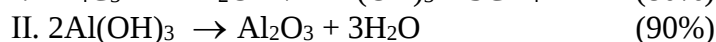
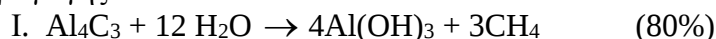


AB: Al = 27, C = 12, Ba = 137, O = 16, H = 1.

Θέμα 5. Για την καθετοποίηση της παραγωγής από ανθρακαργίλιο (Al_4C_3) σχεδιάζεται η επέκταση των δραστηριοτήτων υπάρχουσας βιομηχανικής μονάδας παραγωγής λευκαντικού υποχλωριώδους νατρίου (NaOCl) ώστε να συμπαράγεται αλουμίνα (Al_2O_3) και αλουμίνιο (Al).



Στάδια παραγωγής



- Ποια είναι η απόδοση της μονάδας ως προς (α) το υποχλωριώδες νάτριο (NaOCl) και (β) το αλουμίνιο (Al);
- Ποιες είναι οι αναμενόμενες ποσότητες (σε tn) τελικών προϊόντων (Al και NaOCl) που θα παράγονται μηνιαίως εάν η μονάδα λειτουργήσει στη δυναμικότητά της των 100.000 tn α' ύλης, περιεκτικότητας 67% σε Al_4C_3 ;
- Ποιο ποσοστό των αναγκών του σταδίου IV σε οξυγόνο (O_2) μπορεί να μπορεί να καλύψει το στάδιο III;
- Ποιο ποσοστό των αναγκών του σταδίου I σε νερό (H_2O) μπορεί να καλυφθεί ενδο-εργοστασιακά με ανακύκλωση εάν η απόδοση της ανακύκλωσης είναι 75%;
- Ποιο ποσοστό των ενεργειακών αναγκών του σταδίου III (3500 kWh/tn Al_2O_3) μπορεί να καλύψει η εκλύομενη από την καύση θερμική ενέργεια στο στάδιο IV (0,22 KWh/mol CH_4);

Υπενθυμίζεται ότι η απόδοση, α, συστήματος χημικών αντιδράσεων είναι ο λόγος της ποσότητας της ουσίας που παράγεται προς την ποσότητα της ουσίας που θα παραγόταν

θεωρητικά εάν όλες οι αντιδράσεις του συστήματος ήταν ποσοτικές (δηλ., 100%):

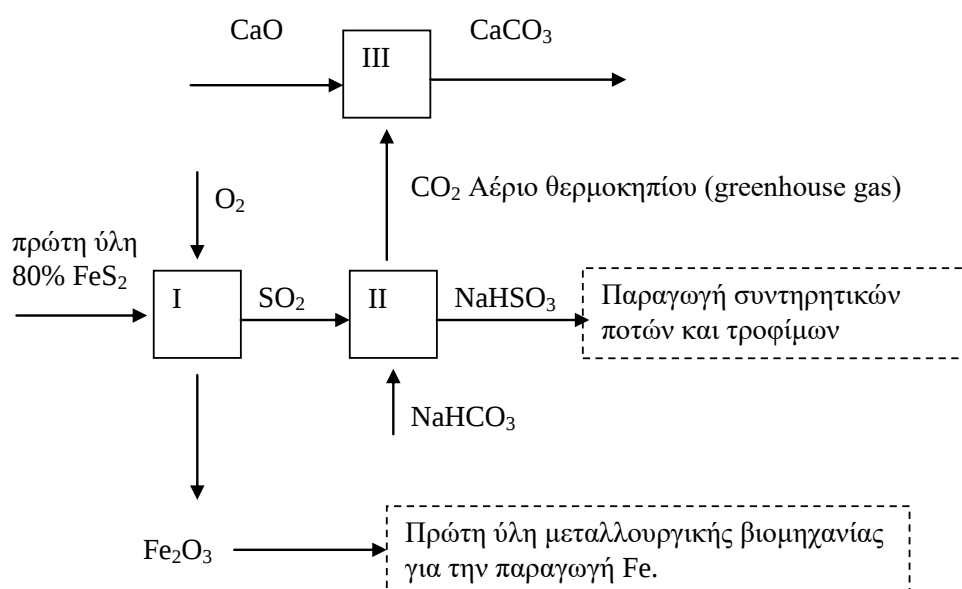
$$a = 100 \times \frac{\text{μάζα ή moles προϊόντος που παράγεται}}{\text{μάζα ή moles προϊόντος που θα μπορούσε να παραχθεί θεωρητικά}}$$

Υπόδειξη - (i): Θεωρώντας ότι εισέρχονται στο σύστημα x moles Al_4C_3 , να υπολογίσετε τα moles των τελικών προϊόντων που παράγονται βάσει των αποδόσεων των αντιδράσεων και, στη συνέχεια, τα moles των τελικών προϊόντων εάν όλες οι αντιδράσεις είχαν απόδοση 100%. (iii): Θεωρώντας ότι εισέρχονται στο σύστημα x moles Al_4C_3 , να υπολογίσετε πόσα moles οξυγόνου απαιτούνται για το στάδιο IV και πόσα moles οξυγόνου παράγονται στο στάδιο III.

Δίνονται: AB: $\text{Al} = 27$. MB: $\text{Al}_4\text{C}_3 = 144$, $\text{NaOCl} = 74,5$

Θέμα 6. Μια βιομηχανική μεταλλουργική μονάδα επεξεργάζεται μετάλλευμα που περιέχει σιδηροπυρίτη περιεκτικότητας 80% κατά βάρος σε FeS_2 . Στο στάδιο I, κατά το οποίο μετατρέπεται το θειούχο μετάλλευμα σε οξείδιο, εκλύεται διοξείδιο του θείου (SO_2). Στο στάδιο II απορροφάται / δεσμεύεται ο επικίνδυνος ρύπος SO_2 και μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το οποίο είναι από τα κύρια αέρια του θερμοκηπίου που συμβάλλουν στην πλανητική θέρμανση (greenhouse effect – global warming). Στο στάδιο III απορροφάται / δεσμεύεται ο ρύπος CO_2 και μετατρέπεται σε CaCO_3 . Να υπολογίσετε το κόστος πρόληψης της επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας σε ευρώ ανά tn πρώτης ύλης. Τιμή αγοράς CaO 835 ευρώ/tn, κόστος λειτουργίας της διεργασίας απορρόφησης του CaO προς CaCO_3 (στάδιο III) 60 ευρώ ανά tn CaO .

Σημειώνεται ότι δείκτες σαν αυτόν είναι εξαιρετικά σημαντικοί για την άσκηση περιβαλλοντικής πολιτικής τόσο στην Ελλάδα όσο και διεθνώς. Με σκοπό τον συντονισμό της διεθνούς συνεργασίας, είχε συγκληθεί στο τέλος του 2009 παγκόσμια συνάντηση κορυφής (summit) στην Κοπεγχάγη, προκειμένου να αναθεωρηθεί το πρωτόκολλο του Κυότο, αλλά αναβλήθηκε η λήψη τελικής απόφασης για το τέλος του τρέχοντος έτους.



Στάδια	απόδοση
I. Μετατροπή του θειούχου μεταλλεύματος σε μίγμα οξειδίων $2\text{FeS}_2 + 11/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$	85%
II. Απορρόφηση / δέσμευση SO_2 (επικίνδυνου ρύπου) $\text{SO}_2 + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{NaHSO}_3 + \text{CO}_2$	93%
III. Απορρόφηση / δέσμευση CO_2 (αέριο θερμοκηπίου) $\text{CO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3$	90%

Δίνονται: Ατομικά βάρη: S=32, Fe=56, Ca=40, C=12, O=16, H=1.

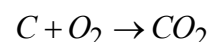
Θέμα 7. Χυτοσίδηρος (μαντέμι) περιεκτικότητας 5% σε C και 95 % σε Fe μετατρέπεται (με καύση μέρους του C σε περιβάλλον καθαρού οξυγόνου) σε απλό χάλυβα περιεκτικότητας 2% σε C και 98 % σε Fe και στη συνέχεια συντήκεται (δηλ. λιώνεται / υγροποιείται μαζί) με σιδηρονικέλιο, που αγοράζουμε από δυο προμηθευτές, Α και Β. Ο πρώτος προμηθευτής (δηλ. ο Α) διαθέτει σιδηρονικέλιο περιεκτικότητας 35% σε Ni και 65% Fe, προς 1600 ευρώ/tn. Ο δεύτερος προμηθευτής (δηλ. ο Β) διαθέτει σιδηρονικέλιο περιεκτικότητας 25% σε Ni και 75% Fe, προς 1400 ευρώ/tn.

Να υπολογίσετε την ποσότητα σιδηρονικελίου που πρέπει να αγοράσουμε από κάθε προμηθευτή, ώστε να παράξουμε 10000 tn νικελιούχου χάλυβα με περιεκτικότητα 14% Ni, 1% C, 85% Fe.

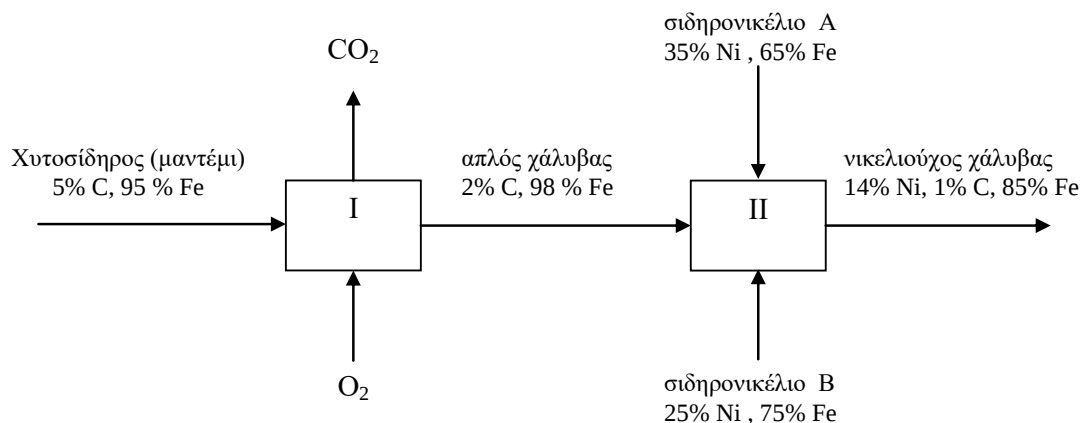
Επίσης, να υπολογίσετε το οικονομικό κόστος του παραγόμενου βιομηχανικού προϊόντος (σε ευρώ/tn) αν η τιμή αγοράς χυτοσιδήρου και οξυγόνου είναι 800 ευρώ/tn και 1300 ευρώ/tn, αντίστοιχα, και το κόστος βιομηχανικής μετατροπής στα στάδια I και II 180 ευρώ και 120 ευρώ ανά tn παραγόμενου στο κάθε συγκεκριμένο στάδιο προϊόντος.

Τέλος, να υπολογίσετε το περιβαλλοντικό κόστος (επιβάρυνση), εκφράζοντας αυτό σε tn CO_2 ανά tn παραγόμενου προϊόντος.

Στάδιο I: Μετατροπή χυτοσιδήρου σε απλό χάλυβα



Στάδιο II: Μετατροπή απλού χάλυβα σε νικελιούχο χάλυβα



Δίνονται: Ατομικά Βάρη C=12, O=16

Θέμα 8. Κατά το σχεδιασμό καθετοποιημένης βιομηχανικής μονάδας θεικού οξέος και λιπασμάτων, εξετάζονται δύο λύσεις για την παραγωγή του ενδιαμέσου προϊόντος SO_2 . Σύμφωνα με τη μέθοδο Α, χρησιμοποιείται μέταλλευμα σιδηροπυρίτη περιεκτικότητας 56% κ.β. σε FeS_2 με τιμή αγοράς 20 ευρώ/tn. Το κόστος βιομηχανοποίησης των Σταδίων Α1 και Α2 είναι 100 ευρώ/tn παραγόμενου (μη

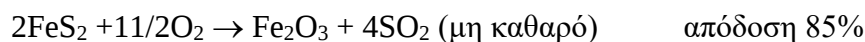
καθαρού) SO₂ και 140 ευρώ/tn καθαρού SO₂, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τη μέθοδο B, χρησιμοποιείται καθαρό H₂S (υδρόθειο, προερχόμενο από την αποθείωση του πετρελαίου, διεργασία απαραίτητη για συμμόρφωση με την περιβαλλοντική νομοθεσία) με τιμή αγοράς 200 ευρώ/tn. Το κόστος βιομηχανοποίησης του Σταδίου B1 είναι 120 ευρώ/tn παραγόμενου SO₂. Και στις δυο μεθόδους, η τιμή αγοράς O₂ είναι 300 ευρώ/tn.

(α) Να αποφασίσετε ποια μέθοδο θα υιοθετήσετε, ώστε να έχετε ελαχιστοποίηση του κόστους (οικονομικό κριτήριο) λαμβάνοντας υπόψη τις σημειούμενες αποδόσεις που έχουν ήδη μεγιστοποιηθεί (τεχνικό κριτήριο), με σωστή χρήση της υπάρχουσας τεχνολογίας.

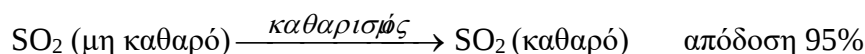
(β) Να υπολογίσετε την τιμή αγοράς μεταλλεύματος σιδηροπυρίτη, για την οποίαν οι δύο μέθοδοι γίνονται εξίσου συμφέρουσες. Εναλλακτικά, αν αυτό δεν καθίσταται εφικτό, πόσο % πρέπει να μειωθεί το κόστος βιομηχανοποίησης του σταδίου A2 (με την υιοθέτηση νέας τεχνολογίας καθαρισμού), ώστε να επιτευχθεί η εξίσωση του κόστους του παραγόμενου καθαρού SO₂ με τις δύο μεθόδους A και B;

Μέθοδος A

Στάδιο A1



Στάδιο A2



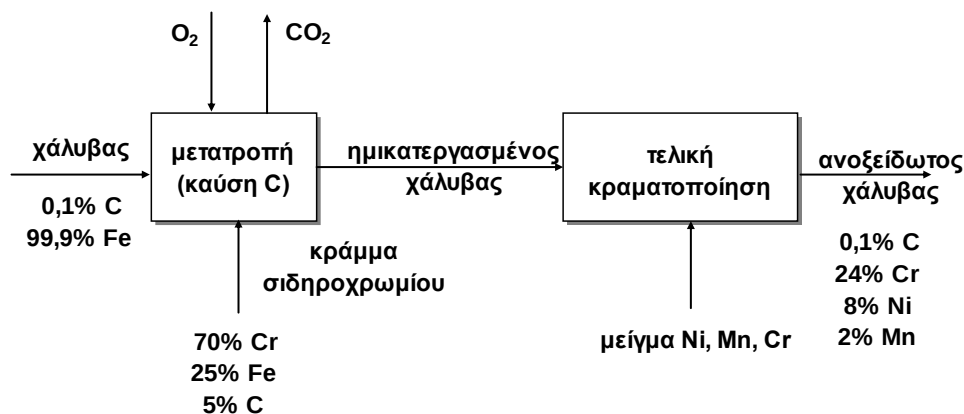
Μέθοδος B

Στάδιο B1



Δίνονται: Ατομικά βάρη: S=32, Fe=56, O=16, H=1.

Θέμα 9. Ένα χαλυβουργείο παράγει 10 tn/h ανοξείδωτο χάλυβα (0,1% C, 24% Cr, 8% Ni, 2% Mn) από αρχικές πρώτες ύλες: απλό χάλυβα από ανακύκλωση (0,1C, 99,9% Fe) και κράμα σιδηροχρωμίου (70% Cr, 25% Fe, 5% C) προερχόμενο από μεταλλουργική μονάδα επεξεργασίας σιδηροχρωμίτη. Η κραματοποίηση απαιτεί επιπλέον 140 kg μείγματος Ni, Mn και Cr για κάθε τόνο παραγόμενου ανοξείδωτου χάλυβα.



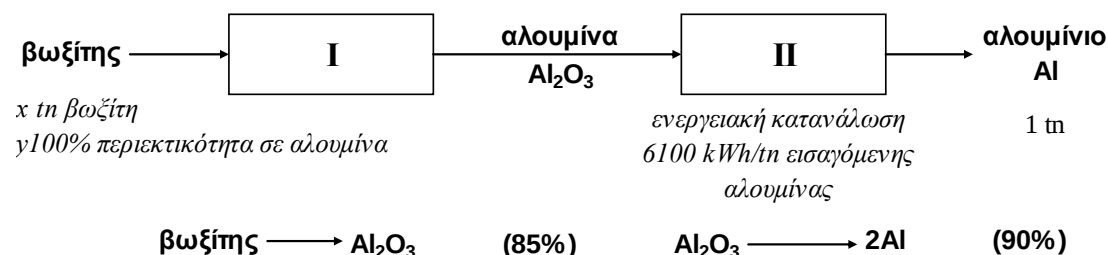
(α) Να υπολογίσετε τις απαιτήσεις της μονάδας αυτής σε καθαρό οξυγόνο ανά 24ωρο λειτουργίας, με δεδομένο ότι η αντίδραση $C+O_2 \rightarrow CO_2$ έχει απόδοση 100%. Οι συστάσεις είναι κατά βάρος.

(β) Το οξυγόνο που χρησιμοποιείται στο χαλυβουργείο προκύπτει από υγροποίηση και διαχωρισμό του αέρα (79% N_2 και 21% O_2 κ.ο.). Η διεργασία διαχωρισμού κοστίζει 0,02 €/m³ αέρα σε Κ.Σ. Ένα εργοστάσιο παραγωγής λιπασμάτων χρησιμοποιεί άζωτο για την παραγωγή $(NH_4)_2SO_4$. Το χαλυβουργείο αναλαμβάνει την προμήθεια αζώτου με μια πρόσθετη επιβάρυνση 50% στο κόστος διαχωρισμού του αέρα. Να προσδιορίζεται την ετήσια δαπάνη για την προμήθεια N_2 , αν η ωριαία παραγωγή είναι 1 tn $(NH_4)_2SO_4$ και το εργοστάσιο λειτουργεί 7000 h/έτος. Δίνονται οι αντιδράσεις:



Δίνονται τα ατομικά βάρη: N=14, H=1, S=32, O=16. Ο ειδικός όγκος ιδανικού αερίου σε ΚΣ είναι 22,4 L/mole ή 22,4 m³/kmole.

Θέμα 10. Σχεδιάζεται η ίδρυση εργοστασίου καθετοποιημένης παραγωγής αλουμινίου από βωξίτη, σύμφωνα με την παρακάτω παραγωγική διαδικασία:



(1) Εάν το βιομηχανικό κόστος επεξεργασίας στο στάδιο II (πλην ενέργειας) είναι 15 €/tn εισαγόμενης αλουμίνας και η τιμή αγοράς ηλεκτρικής ενέργειας είναι 0,095 €/kWh, ποιο είναι το κόστος του Σταδίου II για την παραγωγή 1 tn αλουμινίου;

(2) Εάν η τιμή πώλησης του αλουμινίου είναι 1547 €/tn, πόσο πρέπει να είναι το συνολικό κόστος του Σταδίου I προκειμένου η μονάδα να έχει κέρδος 12% (επί του συνολικού κόστους παραγωγής);

(3) Εάν το κόστος του σταδίου I περιλαμβάνει την αγορά της πρώτης ύλης (x tn βωξίτη με y 100% περιεκτικότητα σε αλουμίνα) και το βιομηχανικό κόστος του σταδίου (10 €/tn βωξίτη), να επιλέξετε τον πιο κατάλληλο προμηθευτή, από τους 4 συνεργαζόμενους με τη μονάδα προμηθευτές που παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα, προκειμένου η μονάδα να διασφαλίσει το κέρδος 12%.

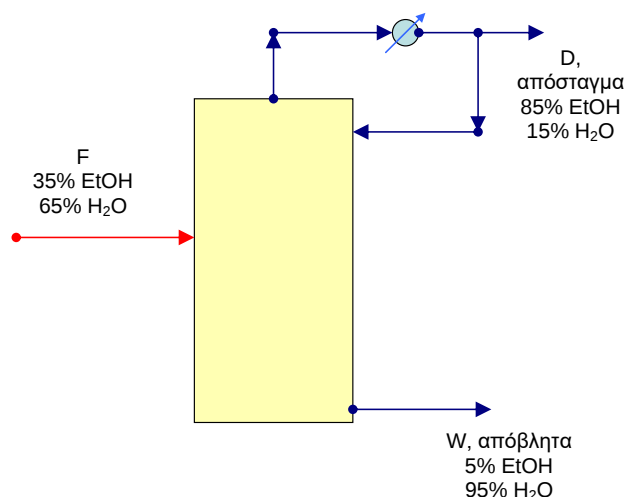
Προμηθευτής	Περιεκτικότητα βωξίτη σε αλουμίνα y	Τιμή (€/tn) z
A	0,75	48
B	0,63	41
Γ	0,59	21

Δ	0,43	20
----------	------	----

Δίνονται: $\underline{AB}$: $Al=27$ $\underline{MB}$: $Al_2O_3=102$

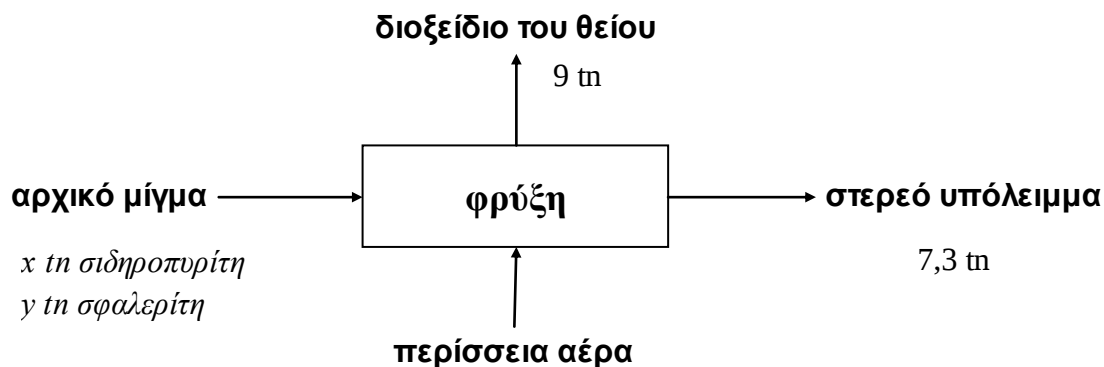
Υποδείξεις: (1) Θεωρείστε 1 tn παραγόμενου αλουμινίου και υπολογίστε τη απαιτούμενη αλουμίνα στην είσοδο του σταδίου II. Στην συνέχεια υπολογίστε το κόστος παραγωγής (κόστος ενέργειας + βιομηχανικό κόστος του σταδίου). (2) Υπολογίστε το συνολικό κόστος παραγωγής ώστε, βάσει των εσόδων, να υπάρχει κέρδος 12%. Στη συνέχεια αφαιρέστε το κόστος του σταδίου II για να υπολογίσετε το επιτρεπόμενο κόστος του σταδίου I. (3) Υπολογίστε την απαιτούμενη ποσότητα αλουμίνας στο βωξίτη προκειμένου να παραχθεί 1 tn αλουμινίου. Εάν θέσετε x τη μάζα του βωξίτη, y την περιεκτικότητα του βωξίτη σε αλουμίνα (ως κλάσμα της μονάδας) και z την τιμή αγοράς του βωξίτη, διαμορφώστε τη σχέση του κόστους του σταδίου I: $K_I = f(y, z)$, το οποίο θα ισούται με αυτό που υπολογίσατε στο υποερώτημα (2). Στη συνέχεια επιλέξτε τον προμηθευτή που θα επαληθεύει τη σχέση.

Θέμα 11. Στο Σχήμα δίνεται μια τυπική αποστακτική στήλη καθώς και όλα τα γνωστά στοιχεία για κάθε ρεύμα. Υπολογίστε το βάρος του αποστάγματος (kg) ανά kg τροφοδοσίας και ανά kg αποβλήτων.

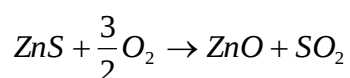


Θέμα 12. Μίγμα σιδηροπυρίτη (FeS_2) και σφαλερίτη (ZnS) φρύσσεται με περίσσεια αέρα οπότε μένει στερεό υπόλειμμα 7,3 tn και εκλύονται 9 tn διοξειδίου του θείου (SO_2) στα καυσαέρια.

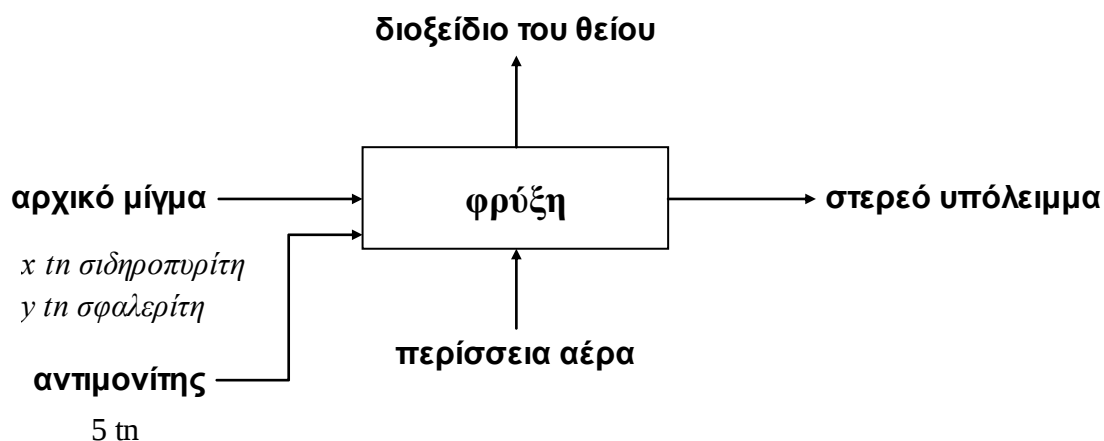
(1) Να υπολογίσετε το βάρος, σε tn, του αρχικού μίγματος και την περιεκτικότητά του σε σιδηροπυρίτη (FeS_2) και σφαλερίτη (ZnS).



Δίνονται οι αντιδράσεις: $2FeS_2 + \frac{11}{2}O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2$



(2) Να υπολογίσετε την % αύξηση στις εκπομπές διοξειδίου του θείου (SO_2) εάν το αρχικό μίγμα εμπλουτιστεί με 5 tn αντιμονίτη (Sb_2S_3).

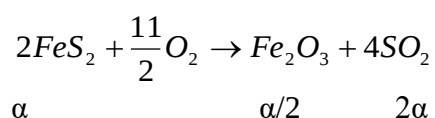


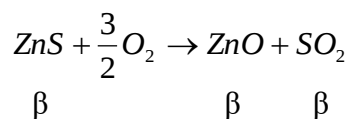
Δίνονται οι αντιδράσεις: $Sb_2S_3 + \frac{9}{2}O_2 \rightarrow Sb_2O_3 + 3SO_2$

Δίνονται: ΜΒ: $FeS_2=120$. $Fe_2O_3=160$. $ZnS=97,4$. $ZnO=81,4$. $Sb_2S_3=339,5$. $Sb_2O_3=291,5$. $SO_2=64$.

ΛΥΣΗ

(1) Έστω ότι το αρχικό μίγμα περιέχει x tn FeS_2 και y tn ZnS . Διαιρώντας με τα αντίστοιχα Μr των ενώσεων, προκύπτουν τα Mmoles του συστήματος.





Στερεό υπόλειμμα:

$$\frac{a}{2} \cdot 160 + \beta \cdot 81,4 = 7,3 \quad (\text{εξ.1})$$

Καυσαέρια:

$$(2\alpha + \beta) \cdot 64 = 9 \quad (\text{εξ.2})$$

Από (εξ.1), (εξ.2): $\alpha = 0,05$ Mmoles και $\beta = 0,04$ Mmoles

Επομένως $x = \alpha \cdot 120 = 0,05 \cdot 120 = 6$ tn και $y = \beta \cdot 97,4 = 0,04 \cdot 97,4 = 3,9$ tn ZnS

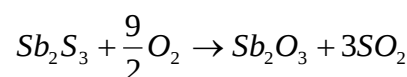
Σύνολο εισερχόμενης μάζας $x+y = 9,9$ tn

Στους 9,9 tn υπάρχουν 6 tn FeS₂ και 3,9 tn ZnS

Στους 100 tn θα υπάρχουν $6 \cdot 100/9,9 = 60,60$ tn FeS₂ και $3,9 \cdot 100/9,9 = 39,39$ tn ZnS

Επομένως οι περιεκτικότητες είναι: FeS₂ 60,6% και ZnS 39,39%

(2) Το SO₂ του τρέχοντος συστήματος είναι 9 tn. Από την προσθήκη του αντιμονίτη (5/339,5 = 0,0147 Mmoles), θα προκύψουν:

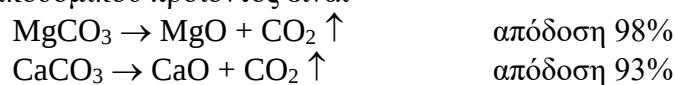


$$0,0147 \quad \quad \quad 3 \times 0,0147 = 0,0441 \text{ Mmoles}$$

Η προστιθέμενη μάζα διοξειδίου του θείου είναι $0,0441 \times 64 = 2,82$ tn. Το σύνολο εκπομπών ανέρχεται σε 11,82 tn. Επομένως η αύξηση των εκπομπών θα είναι:

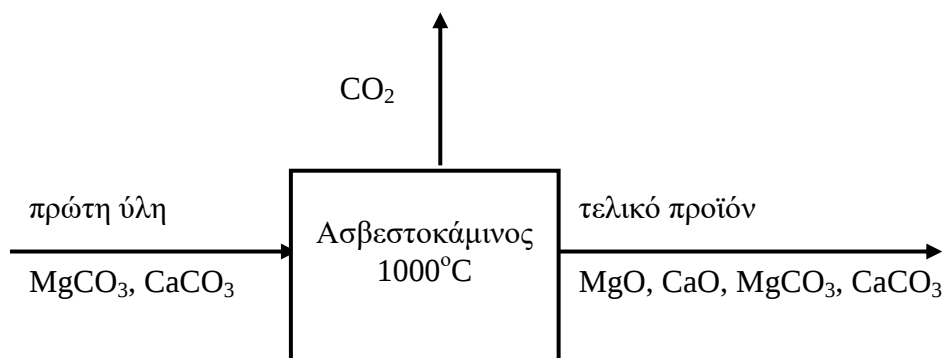
$$\% \uparrow = \frac{11,82 - 9}{9} = 31,4\%$$

Θέμα 13. Ποσότητα δολομιτικού ασβεστόλιθου (πρώτη ύλη) που περιέχει MgCO₃ και CaCO₃ πυρώνεται σε ασβεστοκάμινο στους 1000°C. Οι αντίστοιχες αντιδράσεις για την παραγωγή οικοδομικού προϊόντος είναι



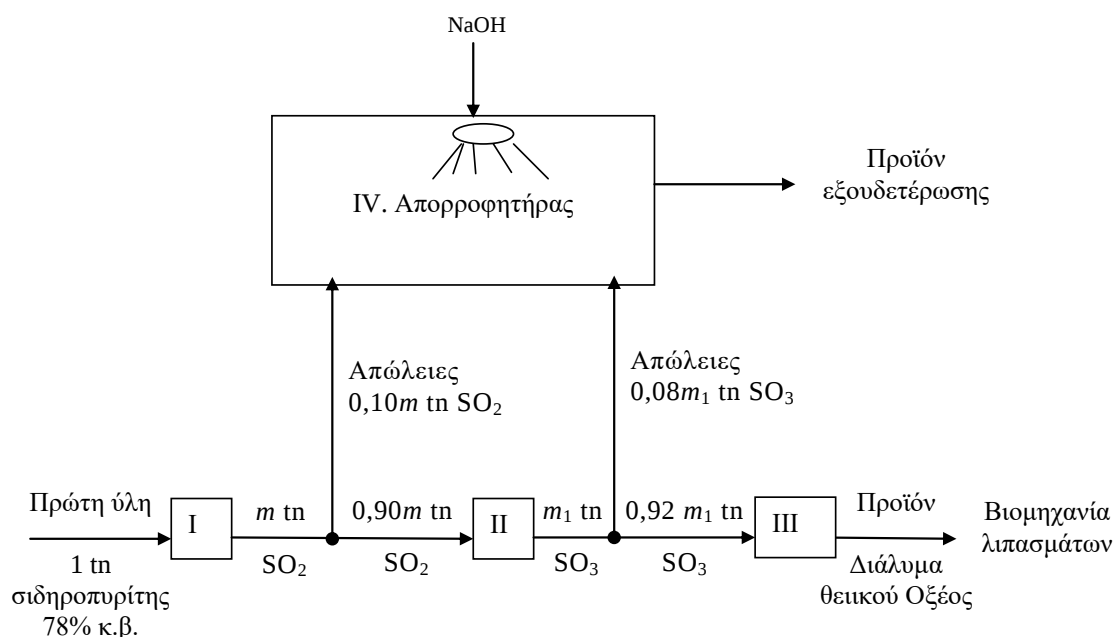
Το τελικό προϊόν, συνολικής μάζας 54,5 tn, περιέχει MgO και CaO καθώς και την υπολειπόμενη ποσότητα MgCO₃ και CaCO₃ (δηλ., αυτή που δεν αντέδρασε). Η ποσότητα των αερίων που διαφεύγουν είναι 45,5 tn.

Να προσδιορίσετε τη συνολική μάζα και τη %κ.β. περιεκτικότητα της πρώτης ύλης.

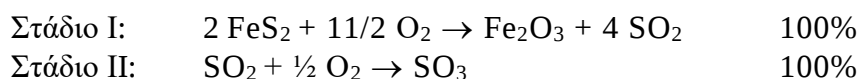


Δίνονται: MB: MgCO_3 :84, CaCO_3 :100, MgO :40, CaO :56, CO_2 :44

Θέμα 14. Εργοστάσιο παραγωγής θεικού οξέος επεξεργάζεται πρώτη ύλη περιεκτικότητας 78% κ.β. σε σιδηροπυρίτη (FeS_2) οπότε παράγεται υδατικό διάλυμα θεικού οξέος (H_2SO_4). Προκειμένου να αποτρέψουμε τη ρύπανση του περιβάλλοντος από διοξείδιο και τριοξείδιο του θείου (SO_2 και SO_3), τα οποία είναι επικίνδυνοι αέριοι ρύποι, μπορούμε να δεσμεύσουμε τις εκλυόμενες λόγω απωλειών μάζες SO_2 και SO_3 με απορρόφηση με NaOH . Να προσδιορίσετε το συνολικό κόστος απορρόφησης σε ευρώ / tn χρησιμοποιούμενης πρώτης ύλης, (δηλ. το κόστος πρόληψης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης).



Δίνονται: Τιμή αγοράς NaOH 180 ευρώ/tn. Βιομηχανικό κόστος σταδίου IV (απορρόφησης), περιλαμβανομένων των αποσβέσεων, 60 ευρώ/tn S (όπου η μάζα S προέρχεται από τους δύο απορροφούμενους ρύπους, δηλ. SO_2 και SO_3), χωρίς να περιλαμβάνεται το κόστος αγοράς NaOH . AB: Fe: 56, O: 16, H: 1, S: 32, Na: 23.



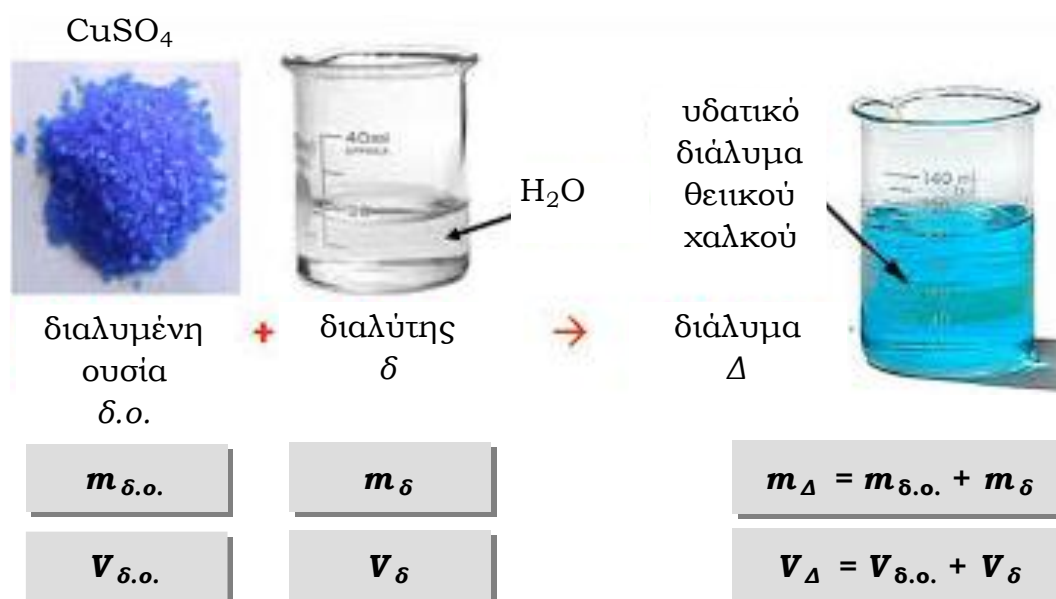
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΙ ΚΛΑΔΟΙ

Στάδιο III:	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	100%
Στάδιο IV:	$\text{SO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	100%
	$\text{SO}_3 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	100%

12. Παράρτημα

12.1. Διαλύματα και Εκφράσεις Περιεκτικότητας

Ως *διάλυμα* χαρακτηρίζεται οποιοδήποτε ομοιογενές μίγμα δύο ή περισσότερων ουσιών. Δηλαδή το μίγμα εκείνο στο οποίο μια χημική ουσία είναι πλήρως διαλυμένη μέσα σε μια άλλη. Το χαρακτηριστικό του διαλύματος σε σχέση με το αιώρημα είναι ότι η σύστασή του είναι ακριβώς η ίδια σε οποιοδήποτε σημείο του. Παρότι συχνά η έννοια του διαλύματος συνδέεται με την υγρή κατάσταση της ύλης, υπάρχουν και στερεά ή αέρια διαλύματα, π.χ., ο ορείχαλκος αποτελεί στερεό διάλυμα χαλκού και ψευδαργύρου, ή ο αέρας που αποτελεί αέριο διάλυμα κυρίως οξυγόνου, αζώτου.



Σχήμα 12-1. Κύρια χαρακτηριστικά των διαλυμάτων.

Κάθε διάλυμα (Δ) αποτελείται από το μέσο διασποράς, που καλείται διαλύτης ή διαλυτικό μέσο (δ), και από την ουσία που διαλύεται σε αυτό και λέγεται διαλυμένη ουσία ($\delta.o.$) (Σχ. 8-1). Η ικανότητα που μπορεί να έχει μια ουσία να διαλύεται μέσα σε άλλη, ανεξαρτήτως κατάστασης (στερεό, υγρό, αέριο), λέγεται διαλυτότητα. Η διαλυμένη ουσία διασπάται σε πλήθος μικροσκοπικών σωματιδίων όπως είναι τα ιόντα και τα μόρια που αναμιγνύονται πλήρως με τα σωματίδια του διαλύτη. Τόσο οι διαλυμένες ουσίες όσο και εκείνες των διαλυτών μπορεί να είναι είτε στερεά, υγρά ή αέρια σώματα.

12.1.1. Εκφράσεις περιεκτικότητας

Οι εκφράσεις περιεκτικότητας και συγκέντρωσης δηλώνουν αριθμητικά την ποσότητα (σε g, ή mL ή moles) της διαλυμένης ουσίας σε ορισμένη μάζα (g ή Kg) ή ορισμένο όγκο (mL ή L) διαλύματος ή διαλύτη. Οι εκφράσεις αυτές χρησιμοποιούνται ευρύτατα για υδατικά (ή μη) διαλύματα και διαφέρουν μεταξύ τους στο ότι η *περιεκτικότητα* αφορά σε μάζα ή όγκο διαλυμένης ουσίας ενώ η *συγκέντρωση* σε moles διαλυμένης ουσίας. Σημειώνεται ότι οι εκφράσεις αυτές αναφέρονται στις διαλυμένες ουσίες τη στιγμή που διαλύονται στο διαλύτη και πριν συμβεί, ίσως, κάποια χημική αντίδραση μεταξύ τους ή με το διαλύτη.

Στις εκφράσεις περιεκτικότητας χρησιμοποιούνται οι μονάδες μάζας ή όγκου του Διεθνούς Συστήματος Μονάδων (SI), υπερ- και υπο-πολλαπλάσια αυτών: τόνος

(tn), χιλιόγραμμα (kg) και γραμμάρια (g), κυβικό μέτρο (m^3), λίτρο (L ή dm^3) και χιλιοστόλιτρο (mL ή cm^3). Στις εκφράσεις συγκέντρωσης χρησιμοποιούνται τα moles ή Mmoles ($= 10^6$ moles), η μοριακότητα ή κανονικότητα, καθώς και οποιαδήποτε έκφραση δηλώνει μάζα στη μονάδα του όγκου.

Οι συνηθέστερες εκφράσεις σύστασης διαλυμάτων περιλαμβάνουν την περιεκτικότητα κατά βάρος ή κατ'όγκο.

12.1.1.1. Επί τοις εκατό βάρος κατά βάρος (% m/m ή % κ.β.)

Η έκφραση αυτή δηλώνει τα g μιας χημικής ουσίας που είναι διαλυμένα σε 100 g διαλύματος¹⁰. Αυτό δεν σημαίνει φυσικά ότι οι ποσότητες θα αφορούν πάντα σε 100 g διαλύματος. Αν όμως γίνει αναγωγή της ποσότητας της διαλυμένης ουσίας σε 100 g διαλύματος, τότε η % m/m περιεκτικότητα θα είναι όση έχει δηλωθεί. Η % m/m περιεκτικότητα χρησιμοποιείται συνήθως σε διαλύματα στερεών σε υγρά ή στερεών σε στερεά (κράματα) επειδή τα στερεά περιγράφονται επιτυχέστερα με τη μάζα τους.

Παράδειγμα 1. Υδατικό διάλυμα ζάχαρης 5 % m/m σημαίνει ότι σε 100 g διαλύματος είναι διαλυμένα 5 g ζάχαρης (τα υπόλοιπα 95 g είναι νερό). Σε 300 g αυτού του διαλύματος, υπάρχουν $3 \times 5 = 15$ g ζάχαρης.

Παράδειγμα 2. Αν παρασκευασθεί διάλυμα διαλύοντας 10 kg αλατιού σε 190 kg νερού, τότε το διάλυμα (που έχει μάζα $190 + 10 = 200$ kg) θα έχει περιεκτικότητα : $100 \times 10 / 200 = 5$ % m/m.

Παράδειγμα 3. Για να παρασκευασθεί ένα διάλυμα γλυκόζης 2 % m/m αρκεί να διαλυθούν 2 g γλυκόζης σε 98 g νερού (ή 4 g γλυκόζης σε 196 g νερού ή 8 g γλυκόζης σε 392 g νερού κλπ.)

12.1.1.2. Επί τοις εκατό βάρος κατ' όγκο (% m/v ή % κ.ό.)

Η έκφραση αυτή δηλώνει τα g μιας χημικής ουσίας που είναι διαλυμένα σε 100 mL διαλύματος. Όταν διαλύεται μικρή ποσότητα στερεής ουσίας σε ένα διαλύτη (π.χ. νερό) για τη δημιουργία αραιού διαλύματος, ο αρχικός όγκος του διαλύτη δε μεταβάλλεται αισθητά και δεχόμαστε ότι αυτός θα είναι και ο όγκος του διαλύματος που θα προκύψει. Αν, όμως, το διάλυμα δεν είναι πολύ αραιό, πρέπει να λάβουμε υπόψη και τη μεταβολή του όγκου. Η % m/v περιεκτικότητα χρησιμοποιείται κυρίως για να περιγράψει διαλύματα στερεών σε υγρά.

Παράδειγμα 4. Διάλυμα ζάχαρης 2 % m/v σημαίνει ότι σε 100 mL διαλύματος είναι διαλυμένα 2 g ζάχαρης. Σε 500 mL διαλύματος υπάρχουν διαλυμένα 10 g ζάχαρης.

Παράδειγμα 5. Αν παρασκευασθεί ένα διάλυμα διαλύοντας 3 g αλατιού σε 300 mL νερού, τότε το διάλυμα (που θα έχει όγκο 300 mL) θα έχει περιεκτικότητα : $100 \times 3 / 300 = 1$ % m/v.

Παράδειγμα 6. Για να παρασκευασθεί ένα διάλυμα γλυκόζης 2 % m/v αρκεί να διαλύσουμε 2 g γλυκόζης σε 100 mL νερού (ή 4 g γλυκόζης σε 200 mL νερού, ή 8 g γλυκόζης σε 400 mL νερού, κλπ.)

Εάν d η πυκνότητα του διαλύματος (σε g/mL), οι εκφράσεις (% m/m) και (% m/v) συνδέονται μεταξύ τους με τη σχέση:

¹⁰ Η % κ.β. περιεκτικότητα αναφέρονταν παλαιότερα ως % w/w. Καθώς, όμως, το βάρος (weight) είναι διανυσματικό μέγεθος (δύναμη) εξαρτώμενη από την επιτάχυνση της βαρύτητας, επικράτησε τελικά η μάζα (mass). Πάντως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και οι δύο εκφράσεις.

$$(\% m/v) = d(\% m/m) \quad (8-1)$$

12.1.1.3. Επί τοις εκατό όγκο κατ' όγκο (% v/v ή % κ.ό. ή % vol) ή αλκοολικοί βαθμοί (°)

Η έκφραση αυτή δηλώνει τα mL μιας χημικής ουσίας που είναι διαλυμένα σε 100 mL διαλύματος. Όταν διαλύεται μια υγρή ουσία σε ένα διαλύτη, ο όγκος του τελικού διαλύματος είναι το άθροισμα των όγκων διαλύτη και διαλυμένης παρόλο που πιθανόν να παρατηρούνται κάποιες μικρομεταβολές (όπως π.χ. συστολή όγκου) λόγω δυνάμεων που ασκούνται μεταξύ των μορίων της διαλυμένης και του διαλύτη. Η % v/v περιεκτικότητα χρησιμοποιείται κυρίως στα αλκοολούχα ποτά, οπότε αναφέρεται στην ποσότητα διαλυμένης αιθανόλης, και στα αέρια μίγματα.

Παράδειγμα 7. Υδατικό διάλυμα οиноπνεύματος 30 % v/v σημαίνει ότι σε 100 mL διαλύματος είναι διαλυμένα 30 mL οиноπνεύματος.

Παράδειγμα 8. Αν παρασκευασθεί ένα διάλυμα διαλύοντας 20 mL μεθανόλης σε 200 mL νερού, τότε το διάλυμα (που θα έχει όγκο $200 + 20 = 220$ mL) θα έχει περιεκτικότητα : $100 \times 20 / 220 = 9,1$ % v/v.

Παράδειγμα 9. Ο αέρας έχει περιεκτικότητα περίπου 78 % v/v σε άζωτο και 21 % v/v σε οξυγόνο.

Παράδειγμα 10. Αν μια μύρα έχει περιεκτικότητα 5 % vol, τότε υπάρχουν 5 mL οиноπνεύματος σε 100 mL μύρας.

Παράδειγμα 11. Όταν ένα ούισκι είναι 40°, τότε περιέχει 40 mL οиноπνεύματος σε 100 mL ποτού.

Παράδειγμα 12. Για να παρασκευασθεί ένα υδατικό διάλυμα 10 % v/v αρκεί να διαλύσουμε 10 mL ουσίας σε 90 mL νερού (ή 20 mL ουσίας σε 180 mL νερού κλπ.).

12.1.2. Εκφράσεις συγκέντρωσης

12.1.2.1. Μοριακή κατ' όγκο συγκέντρωση ή Molarity ή συγκέντρωση

Η molarity ή (απλά) συγκέντρωση, C , δηλώνει τον αριθμό των moles μιας διαλυμένης ουσίας ανά λίτρο διαλύματος. Οι μονάδες mol/L συμβολίζονται ως M . Για παράδειγμα, διάλυμα που περιέχει 0,01 moles HNO_3 ανά λίτρο συμβολίζεται ως $C = 0,01$ M ή $[\text{HNO}_3] = 0,01$ M . Παρόλο που η έννοια *molarity* είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη έκφραση περιεκτικότητας ή συγκέντρωσης, έχει ορισμένα μειονεκτήματα. Ενώ η μάζα της διαλυμένης ουσίας μετρείται με μεγάλη ακρίβεια, ο όγκος του διαλύματος δε μπορεί να μετρηθεί με ανάλογη ακρίβεια. Επιπλέον, εξαιτίας της θερμικής διαστολής, οι ογκομετρικές φιάλες αλλά και τα ίδια τα διαλύματα μεταβάλλουν τον όγκο τους με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, χωρίς προσθήκη ή αφαίρεση μάζας.

Αν διαλυθούν m γραμμάρια μιας χημικής ένωσης σχετικής μοριακής μάζας M_r σε V L διαλύματος, η συγκέντρωση C του διαλύματος υπολογίζεται από τη σχέση:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M_r} \times \frac{1}{V} \quad (8-2)$$

όπου n ο αριθμός των moles που προκύπτουν.

Παράδειγμα 13. Εάν 120 g γλυκόζης ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), $M_r = 180$, διαλυθούν σε 3 L νερού, το προκύπτει διάλυμα θα έχει συγκέντρωση $C = 120 \text{ g} / (180 \times 3 \text{ L}) = 0,22$ M .

Παράδειγμα 14. Για να παρασκευασθούν 2,5 L διαλύματος HNO_3 ($M_r = 63$) συγκέντρωσης 0,5 M αρκεί να διαλυθούν $m = C \times M_r \times V$ ή $0,5 \times 63 \times 2,5 = 78,75$ g.

Παράδειγμα 15. Αν σε 300 mL διαλύματος περιέχονται 6 g NaOH ($M_r = 40$), η συγκέντρωσή του είναι $C = \frac{m}{M_r} \times \frac{1}{V} = \frac{6g}{40} \times \frac{1}{0,3L} = 0,5$.

12.1.2.2. Άλλες εκφράσεις συγκέντρωσης

Μια άλλη έκφραση που χρησιμοποιείται συχνά είναι η μοριακότητα κατά βάρος (m, Molality), η οποία εκφράζει τα moles της διαλυμένης ουσίας που περιέχονται σε 1000 g διαλύτη.

Η κανονικότητα (N, Normality) χρησιμοποιείται για να εκφράσει τη συγκέντρωση ενός υδατικού διαλύματος, τα συστατικά του οποίου συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Η κανονικότητα δηλώνει τα γραμμοϊσοδύναμα (g-eq) μιας χημικής ένωσης ή ενός ιόντος που είναι διαλυμένα σε ένα λίτρο διαλύματος. Οι μονάδες που χρησιμοποιούνται είναι g-eq/L ή απλά N. Για παράδειγμα, διάλυμα 0,1 N είναι το διάλυμα που περιέχει 0,1 g-eq από το διαλυμένο σώμα ή ιόν σε 1 L διαλύματος. Η κανονικότητα συνδέεται με τη μοριακότητα με τη σχέση $N = c \times C$, όπου c καθαρός αριθμός που δηλώνει τον αριθμό των πρωτονίων που συμμετέχουν σε μια αντίδραση. Η κανονικότητα χρησιμοποιείται ευρέως στην περιβαλλοντική μετρολογία και στην παραγωγή φαρμάκων.

Όταν τα διαλύματα είναι πολύ αραιά τότε έχουμε τις παρακάτω εκφράσεις περιεκτικότητας:

- *ppm (parts per million)*: εκφράζει τα μέρη (μάζα ή όγκο) της διαλυμένης ουσίας που περιέχονται σε 1 εκατομμύριο (10^6) μέρη (μάζα ή όγκο) διαλύματος.
- *ppb (parts per billion)*: εκφράζει τα μέρη (μάζα ή όγκο) της διαλυμένης ουσίας που περιέχονται σε 1 δισεκατομμύριο (10^9) μέρη (μάζα ή όγκο) διαλύματος.

Παράδειγμα 16. Σύμφωνα με την νομοθεσία, τα όρια συγκέντρωσης του ρυπαντή NO_2 ($M_r = 46$) είναι $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, για $P=1\text{atm}$ και $T=20^\circ\text{C}$. Να εκφραστούν τα όρια αυτά σε ppm. Δίνονται: $R = 0,082 (L \times \text{atm})/(\text{mol} \times K)$.

Λύση

Σε αέρια διαλύματα, η έκφραση ppm δηλώνει αναλογία όγκων, δηλ., όγκοι διαλυμένης ουσίας σε 10^6 όγκους αέρα. Οι συγκεντρώσεις που δίνονται είναι, περιεκτικότητες μάζας κατ'όγκον και πρέπει να μετατραπούν σε περιεκτικότητες όγκου κατ'όγκον. Από την (8-1) προκύπτει ότι οι δύο εκφράσεις συνδέονται μέσω της πυκνότητας d .

Για την περίπτωση του NO_2 , από την καταστατική εξίσωση των αερίων $PV = nRT$ προκύπτει ότι:

$$PV = \frac{m}{M_r} RT \Rightarrow P = \frac{m}{V} \times \frac{RT}{M_r} = d \times \frac{RT}{M_r} \Rightarrow d = \frac{P \times M_r}{RT} =$$

$$\frac{1\text{atm} \times 46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0,082 \frac{\text{L} \times \text{atm}}{\text{mol} \times K} \times (20 + 273)K} = 1,91 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Τα όρια του NO₂ είναι $200 \times 10^{-6} \text{ g/m}^3$, δηλ., σε 1 m^3 αέρα υπάρχουν $200 \times 10^{-6} \text{ g}$. Χρησιμοποιώντας την τιμή της πυκνότητας, θα βρούμε το όγκο που καταλαμβάνει η συγκεκριμένη μάζα:

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{d} = \frac{200 \times 10^{-6} \text{ g}}{1,91 \frac{\text{g}}{\text{L}}} = 1,047 \times 10^{-4} \text{ L} = 1,047 \times 10^{-7} \text{ m}^3$$

Επομένως, σε 1 m^3 αέρα υπάρχουν $1,047 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ NO₂. Στα 10^6 m^3 αέρα θα υπάρχουν $(1,047 \times 10^{-7}) \times 10^6 = 0,1047 \text{ ppm}$.

12.1.3. Αραίωση και συμπύκνωση διαλύματος

Όταν ένα διάλυμα αραιώνεται, η συγκέντρωσή του μειώνεται διότι η διαλυμένη ουσία βρίσκεται σε μεγαλύτερο όγκο. Η αραίωση ενός διαλύματος επιτυγχάνεται συνήθως με προσθήκη καθαρού διαλύτη και η συγκέντρωσή του μπορεί να υπολογισθεί από τη σχέση :

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad (8-3)$$

όπου : C_1 = η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος (M), V_1 = ο όγκος του αρχικού διαλύματος (L), C_2 = η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος (M), V_2 = ο όγκος του τελικού διαλύματος (L). Ισχύει : $V_2 = V_1 + V$ όπου V ο όγκος του διαλύτη που προστέθηκε για να επιτευχθεί η αραίωση.

Παράδειγμα 17. Εάν 700 ml (V_1) διαλύματος περιέχουν 10 M (C_1) μιας ουσίας Α και προστεθούν 900 ml (V) διαλύτη, τότε η νέα συγκέντρωση (C_2) θα είναι:

$$C_2 = \frac{C_1 \times V_1}{V_2} = \frac{C_1 \times V_1}{V_1 + V} = \frac{10\text{M} \times 0,7\text{L}}{(0,7 + 0,9)\text{L}} = \frac{10\text{M} \times 0,7\text{L}}{1,6\text{L}} = 4,375\text{M}.$$

Παράδειγμα 18¹¹. Εάν διαλυθούν 10 ml (V_1) διαλύματος HNO₃ συγκέντρωσης 3 mg/L (C_1) σε 7 L νερού (V_2) η συγκέντρωση του νέου διαλύματος θα είναι:

$$C_2 = \frac{C_1 \times V_1}{V_2} = \frac{3 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 10\text{ml} \times \frac{1\text{L}}{1000\text{ml}}}{7\text{L}} = 4,286 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 4,286 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}.$$

Στην περίπτωση που οι αρχική συγκέντρωση του διαλύματος δίδεται ως % περιεκτικότητα, η νέα συγκέντρωση ευρίσκεται μέσω απλού ισοζυγίου μάζας.

Παράδειγμα 19. Εάν 1 L διαλύματος περιέχει 10 g μιας ουσίας Α, τότε η % m/v περιεκτικότητά του θα είναι $(10/1000) \times 100 = 1\% \text{ m/v}$. Εάν προστεθούν 500 ml νερού, τότε ο όγκος του διαλύματος αυξάνεται στα $1000+500 = 1500 \text{ ml}$ τα οποία θα περιέχουν 10 g της ουσίας Α. Η νέα περιεκτικότητα θα είναι: $(10/1500) \times 100 = 0,667\% \text{ m/v}$. Δηλαδή, το διάλυμα αραιώθηκε.

Παράδειγμα 20. Πόσα ml νερού πρέπει να προστεθούν σε 250 ml διαλύματος HCl 20 % m/v για να προκύψει διάλυμα 15 % m/v;

¹¹ Στην περίπτωση αραίωσης διαλυμάτων, όταν ο όγκος του διαλύτη είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από τον όγκο του προστιθέμενου διαλύματος, τότε δεν συνυπολογίζεται ο όγκος του προστιθέμενου διαλύτη στον τελικό όγκο του αραιωμένου διαλύματος. Στο παράδειγμα, προστίθενται 0,01 L σε 7 L διαλύτη. Εάν θέσουμε τελικό όγκο 7,01 L, η νέα συγκέντρωση υπολογίζεται στα 4,279 mg/L. Εάν θεωρήσουμε ως τελικό όγκο τα 7 L έχουμε πολύ μικρό σφάλμα εκτίμησης (0,16%).

Στα 250 ml του διαλύματος περιέχονται $(20/100) \times 250 = 50 \text{ g HCl}$ τα πρέπει να διαλυθούν σε μεγαλύτερο όγκο προκειμένου να προκύψει αραιότερο διάλυμα. Η νέα περιεκτικότητα θα πρέπει να είναι 15% m/v, δηλ., στα 100 ml του διαλύματος πρέπει να υπάρχουν 15 g HCl. Επομένως, τα 50 g HCl θα πρέπει να αραιωθούν σε $\frac{50}{15/100} = 333,33 \text{ ml}$. Δηλ., πρέπει να προστεθούν $333,33 - 250 = 83,33 \text{ ml}$.

Όταν ένα διάλυμα συμπυκνώνεται, η συγκέντρωσή του αυξάνεται διότι η διαλυμένη ουσία βρίσκεται σε μικρότερο όγκο. Η συμπύκνωση ενός διαλύματος επιτυγχάνεται συνήθως με εξάτμιση διαλύτη και η συγκέντρωσή του μπορεί να υπολογισθεί από την σχέση (8-3). Ισχύει : $V_2 = V_1 - V$ όπου V ο όγκος του διαλύτη που αφαιρέθηκε. Αν η συμπύκνωση πραγματοποιείται με προσθήκη διαλυμένης ουσίας, τότε για να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση του συμπυκνωμένου διαλύματος χρησιμοποιούμε τη σχέση : $C = n/V$, όπου n είναι τα συνολικά moles δηλ. αυτά που υπήρχαν αρχικά και αυτά που προστέθηκαν.

Παράδειγμα 21. Εάν 1 L διαλύματος περιέχει 10 g μιας ουσίας A, τότε η % m/v περιεκτικότητά του θα είναι $(10/1000) \times 100 = 1\% \text{ m/v}$. Εάν εξατμισθούν 300 ml διαλύματος, τότε ο όγκος του διαλύματος μειώνεται στα $1000-300 = 700 \text{ ml}$, τα οποία θα περιέχουν 10 g της ουσίας A. Η νέα περιεκτικότητα θα είναι: $(10/700) \times 100 = 1,43\% \text{ m/v}$. Δηλαδή, το διάλυμα συμπυκνώθηκε.

Παράδειγμα 22. 400 g διαλύματος NaOH περιεκτικότητας 22 % m/m θερμαίνονται και εξατμίζονται 80 g νερού. Ποια είναι η % m/m περιεκτικότητα του νέου διαλύματος;

Λύση

Τα 400 g διαλύματος περιέχουν $400 \times 0,22 = 88 \text{ g NaOH}$ και $400 - 88 = 312 \text{ g}$ νερού. Εάν εξατμισθούν 80 g νερού, τότε η μάζα του διαλύτη μειώνεται στα $312 - 80 = 232 \text{ g}$ τα οποία αναμιγνύονται με 88 g NaOH ώστε να προκύψει διάλυμα συνολικής μάζας $232 + 88 = 320 \text{ g}$. Οπότε η νέα περιεκτικότητα του διαλύματος είναι $(88/320) \times 100 = 27,5\% \text{ m/m}$.

12.1.4. Ανάμιξη διαλυμάτων

Όταν ανακατεύονται διαλύματα της ίδιας ουσίας με συγκεντρώσεις C_1, C_2, C_3 κλπ. και όγκους V_1, V_2, V_3 κλπ. αντίστοιχα, τότε το τελικό διάλυμα θα έχει όγκο V που θα είναι το άθροισμα των όγκων των αρχικών διαλυμάτων και συγκέντρωση C . Τα προηγούμενα μεγέθη συνδέονται με τη σχέση :

$$(C_1 \times V_1) + (C_2 \times V_2) + (C_3 \times V_3) + \dots + (C_n \times V_n) = C \times V \quad (8-4)$$

Ισχύει : $V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_n$.

Παράδειγμα 23. Με ποιά αναλογία όγκων πρέπει να αναμειχθούν 20 % m/v NaOH και 10 % m/v NaOH ώστε να προκύψει διάλυμα 12 % m/v;

Λύση

	Διάλυμα Α	Διάλυμα Β	Διάλυμα ΑΒ
Όγκοι Δ	V_1	V_2	$V = V_1 + V_2$
% m/V	20%	10%	12%
m δ.ο.	$20\%V_1 = 0,2V_1$	$10\%V_2 = 0,1V_2$	$12\%V = 0,12(V_1 + V_2)$

$$\text{Ισχύει: } 0,2V_1 + 0,1V_2 = 0,12(V_1 + V_2) \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{4}$$

Παράδειγμα 24. Αναμειγνύονται 25 ml διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 10 mg/L με 100 ml διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 25 mg/L. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση του νέου διαλύματος.

Λύση (α)

	Διάλυμα Α	Διάλυμα Β	Διάλυμα ΑΒ
Όγκοι Δ (ml)	25	100	100+25=125
C (mg/L)	10	25	
m δ.ο. (mg)	$10 \frac{\text{mg}}{1000\text{ml}} \times 25\text{ml} = 0,25$	2,5	0,25+2,5=2,75
C (mg/L)			$(2,75/125) \times 1000 = 22$

Λύση (β)

$$C_1V_1 + C_2V_2 = CV \Rightarrow C = \frac{C_1V_1 + C_2V_2}{V} = \frac{\left(10 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 25\text{ml}\right) + \left(25 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 100\text{ml}\right)}{(100+25)}$$

$$= 22 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Παράδειγμα 25. Αναμειγνύονται 2,5 m³ διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 10 mg/L με 2,5 m³ διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 25 mg/L. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση του νέου διαλύματος (σε mg/L).

Λύση

$$C = \frac{C_1V_1 + C_2V_2}{V} =$$

$$\frac{\left(10 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{1000\text{L}}{\text{m}^3} \times 2,5\text{m}^3\right) + \left(25 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{1000\text{L}}{\text{m}^3} \times 2,5\text{m}^3\right)}{2,5\text{m}^3 + 2,5\text{m}^3} = 17500 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

$$17500 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \times \frac{1\text{m}^3}{1000\text{L}} = 17,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

12.1.5. Εφαρμογές

1. Πόσα g ζάχαρης πρέπει να διαλυθούν σε 250 ml νερού, ώστε το τελικό διάλυμα να έχει περιεκτικότητα 10% m/v; Θεωρείστε ότι η προσθήκη της ζάχαρης δεν μεταβάλλει τον όγκο του διαλύματος.
2. 10 g NaOH διαλύονται σε 70 g νερού. Να ευρεθεί η % m/m περιεκτικότητα του τελικού διαλύματος.
3. 500 g υδατικού διαλύματος περιέχουν 5% κ.β. (m/m) ουσία Α. Ποιά είναι η σύσταση του διαλύματος;
4. Σε 500 g υδατικού διαλύματος περιέχονται 5% κ.β. (m/m) ουσίας Α. Προσθέτω 75 g ουσίας Α. Ποιά είναι η νέα περιεκτικότητα;

5. 500 ml διαλύματος περιέχουν 5% κ.ο. (m/v) ουσία Α. Η πυκνότητα του διαλύματος είναι 1,4g/mL. Ποιός είναι ο όγκος του νερού;
6. 500 ml διαλύματος περιέχουν 5% κ.ο. (v/v) ουσία Α. Η πυκνότητα του διαλύματος είναι 1,4g/mL. Ποιά είναι η μάζα της ουσίας Α;
7. Διάλυμα NaOH έχει περιεκτικότητα 20% m/m και πυκνότητα 1,25 g/ml. Να ευρεθεί η % m/v περιεκτικότητα.
8. Σε 500 g νερού διαλύθηκαν 300 g H₂SO₄ και σχηματίσθηκαν 750 ml διαλύματος. Να υπολογισθούν: (α) η μάζα και η πυκνότητα του διαλύματος και (β) οι περιεκτικότητες % m/m και % m/v του διαλύματος.
9. Σύμφωνα με την νομοθεσία, τα όρια συγκέντρωσης των ρυπαντών SO₂ και O₃ είναι 250 μg/m³ και 200 μg/m³, αντίστοιχα, για P=1atm και T=20 °C. Να εκφραστούν τα όρια αυτά σε ppm. Δίνονται: Mr: SO₂ = 64, O₃ = 48. $R = 0,082 (L \times atm)/(mol \times K)$
10. Διάλυμα H₂SO₄ περιεκτικότητας 38 % m/m και πυκνότητας 1,29 g/ml. Να υπολογισθεί η ποσότητα του νερού που πρέπει να προστεθεί προκειμένου η περιεκτικότητα του διαλύματος να γίνει 20 % m/v.
11. Ένα βαρέλι χωρητικότητας 100 L περιέχει κρασί 4°. Να υπολογισθούν οι αλκοολικοί βαθμοί του εναπομείναντος διαλύματος εάν καταναλωθούν 10 L κρασιού (α) χωρίς να αναπληρωθούν, (β) αναπληρωθούν με 10 L κρασιού από άλλο βαρέλι περιεκτικότητας 6° (γ) αναπληρωθούν με πόσα ml 10 L νερού.
12. Το θαλασσίνο νερό περιέχει 20% m/v χλωριούχο νάτριο (NaCl). Από 700 m³ θαλασσίνο νερό παράγουμε με εξάτμιση 250 m³ απεσταγμένο νερό. (α) Ποια είναι η περιεκτικότητα του διαλύματος που απομένει; (β) Ποιά θα είναι η περιεκτικότητα του διαλύματος εάν το νερό που εξατμίστηκε αντικατασταθεί με νέο θαλασσίνο;
13. Η φαρμακοβιομηχανία Α παρασκευάζει μια παρτίδα 700 m³ φυσιολογικό ορό 0,9% m/v. Τα αποτελέσματα του ποιοτικού ελέγχου κατά τη διάρκεια της παραγωγής έδειξαν ότι η συγκέντρωση του NaCl είναι 0,12 M. Οπότε εξατμίσθηκαν 250 m³ από το διάλυμα και επαναλήφθηκε ο έλεγχος. (α) Ποια η συγκέντρωση του διαλύματος που απομένει; (β) Πόσος όγκος διαλύματος απεσταγμένου νερού πρέπει να προστεθεί στο υπάρχον διάλυμα προκειμένου η συγκέντρωσή του να είναι η σωστή; Δίνονται: Mr: Cl = 35,5, Na = 23.
14. Ένα διάλυμα ανθρακικού ασβεστίου έχει πυκνότητα 1,1 g/ml και περιεκτικότητα 20 % m/m. 400 ml αυτού του διαλύματος, αναμειγνύονται με 200 ml άλλου διαλύματος ανθρακικού ασβεστίου πυκνότητας 1,5 g/ml και περιεκτικότητας 30 % m/m. (α) Ποια είναι η % m/v περιεκτικότητα του διαλύματος που προκύπτει; (β) Αν αυτό το διάλυμα το εξατμίσουμε μέχρις ότου η περιεκτικότητά του σε ανθρακικό ασβέστιο γίνει η διπλάσια, πόσα ml νερού θα έχουν εξατμιστεί;

12.2. Στοιχειομετρικοί Υπολογισμοί στις Χημικές Αντιδράσεις

Στοιχειομετρικοί είναι οι υπολογισμοί που γίνονται βάσει των ποσοτικών πληροφοριών που παρέχονται από το μοντέλο του χημικού συστήματος. Εάν είναι γνωστή η ποσότητα μιας ουσίας, αντιδρώντος ή προϊόντος, που συμμετέχει στην αντίδραση, τότε είναι δυνατός ο υπολογισμός των ποσοτήτων όλων των υπόλοιπων ουσιών.

Σε μια χημική εξίσωση (μοντέλο χημικού συστήματος) οι συντελεστές των ουσιών καλούνται στοιχειομετρικοί (Σχήμα 8-2) και εκφράζουν:

- Την αναλογία των moles των ουσιών που συμμετέχουν στη χημική αντίδραση.
- Την αναλογία όγκων των αερίων ουσιών που συμμετέχουν στη χημική αντίδραση, εφ' όσον οι όγκοι μετρήθηκαν στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.
- Την αναλογία μορίων των ουσιών που συμμετέχουν στη χημική αντίδραση.

Όταν ένα ή περισσότερα αντιδρώντα βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία τότε μπορούν να αντιδράσουν πλήρως και να μετατραπούν σε προϊόντα. Εάν κάποιο αντιδρών βρίσκεται σε περίσσεια, δηλ., σε ποσότητα μεγαλύτερη της απαιτούμενης στοιχειομετρικής αναλογίας, τότε η ποσότητα που δεν θα αντιδράσει θα συλλεγεί μαζί με τα προϊόντα της αντίδρασης.

	CH_4	+	2O_2	$\rightarrow$	CO_2	+	$2\text{H}_2\text{O}$	
	1 mol		2 mol		1 mol		2 mol	αναλογία moles
	1 $V_{(P,T)}$		2 $V_{(P,T)}$		1 $V_{(P,T)}$		2 $V_{(P,T)}$	αναλογία όγκων
	1 μόριο		2 μόρια		1 μόριο		2 μόρια	αναλογία μορίων
μάζες	m_{CH_4}							
moles	$\frac{m_{\text{CH}_4}}{M_r(\text{CH}_4)}$		$2 \times \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_r(\text{CH}_4)}$		$\frac{m_{\text{CH}_4}}{M_r(\text{CH}_4)}$		$2 \times \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_r(\text{CH}_4)}$	
μάζες	$2 \times \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_r(\text{CH}_4)} \times M_r(\text{O}_2)$ $\frac{m_{\text{CH}_4}}{M_r(\text{CH}_4)} \times M_r(\text{CO}_2)$ $2 \times \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_r(\text{CH}_4)} \times M_r(\text{H}_2\text{O})$							

Σχήμα 12-2. Στοιχειομετρική αναλογία στην καύση του μεθανίου.

Σε ένα χημικό σύστημα, οι στοιχειομετρικοί υπολογισμοί βασίζονται στο αντιδρών που βρίσκεται σε στοιχειομετρική αναλογία, σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία (Σχήμα 8-2):

- Μετατρέπουμε τη μάζα του αντιδρώντος σε moles μέσω του M_r .
- Γράφουμε την αναλογία moles των υπόλοιπων αντιδρώντων και των προϊόντων.
- Μετατρέπουμε τα moles σε μάζες μέσω των αντίστοιχων M_r .

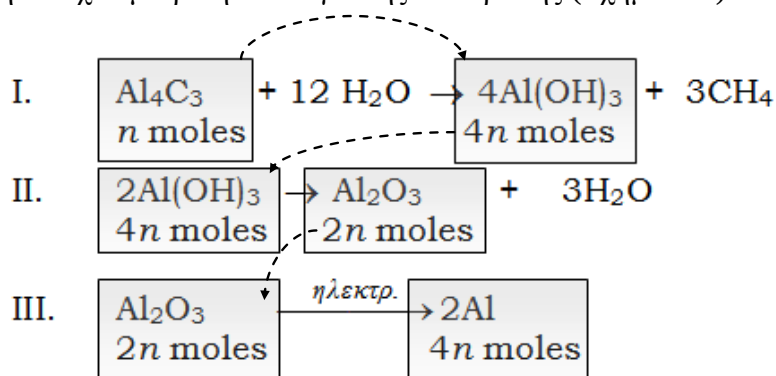
Για παράδειγμα, έστω η παρακάτω αντίδραση παραγωγής υδροχλωρικού οξέος: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$. Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία, 1 mol υδρογόνου αντιδρά με 1 mol χλωρίου και παράγονται 2 moles υδροχλωρικού οξέος. Εάν αντιδράσουν 2 moles υδρογόνου, απαιτούνται 2 moles χλωρίου και παράγονται 4 moles υδροχλωρικού οξέος.

Το ατομικό βάρος του χλωρίου είναι 35,5. Εάν η μάζα του χλωρίου που είναι διαθέσιμη είναι 71 tn, τότε ο αριθμός των moles του χλωρίου είναι: $(71 \times 10^6 \text{ g}) / (35,5 \times 2) = 1 \times 10^6 \text{ moles}$ ή 1 Mmol (mega-mol). Βάσει της διαθεσιμότητας του χλωρίου, απαιτούνται 1 Mmol υδρογόνου και παράγονται 2 Mmol υδροχλωρικού οξέος.

Εάν η μάζα του χλωρίου που είναι διαθέσιμη είναι 71 kg, τότε ο αριθμός των moles του χλωρίου είναι: $(71 \times 10^3 \text{ g}) / (35,5 \times 2) = 1 \times 10^3 \text{ moles}$ ή 1 Kmol (kilo-mol). Βάσει της διαθεσιμότητας του χλωρίου, απαιτούνται 1 Kmol υδρογόνου και παράγονται 2 Kmol υδροχλωρικού οξέος.

Τόσο το υδρογόνο, όσο και το χλώριο είναι αέρια, ενώ το προϊόν είναι σε υγρή φάση. Τα αέρια μετρώνται, συνήθως, βάσει όγκου. Σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (ΚΣ) 1 mol αερίου καταλαμβάνει όγκο ίσο με 22,4 L. Υπό άλλες συνθήκες, ισχύει η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων.

Σε στοιχειομετρικούς υπολογισμούς με διαδοχικές αντιδράσεις, δηλ., το προϊόν της μιας αντίδρασης συμμετέχει ως αντιδρών στην επόμενη αντίδραση, τότε ο αριθμός των moles μιας ουσίας που παράγεται σε μια αντίδραση είναι ίσος με τον αριθμό των moles της ίδιας ουσίας που συμμετέχει ως αντιδρών στην επόμενη αντίδραση. Βάσει αυτού, καταρτίζεται η στοιχειομετρική αναλογία της αντίδρασης (Σχήμα 8-3).



Σχήμα 12-3. Παραγωγή αλουμινίου από ανθρακαργίλιο.

12.2.1. Εφαρμογές

1. Για την πλήρη επεξεργασία ποσότητας x tn εμπλουτισμένου μεταλλεύματος μαγγανίου (Mn) που περιέχει 98% κ.β. MnO_2 και 2% κ.β. H_2O απαιτούνται 15 m^3 διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (HCl) πυκνότητας 1,19 g/mL και περιεκτικότητας 37% κ.β. Να προσδιορίσετε την ποσότητα x του μεταλλεύματος και τον όγκο y (σε m^3 , σε κανονικές συνθήκες) του αερίου προϊόντος που εκλύεται κατά την αντίδραση: $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ (Mr: HCl=36,5, MnO_2 =87)
2. Ο όγκος του αερίου μίγματος όζοντος και οξυγόνου (O_3 και O_2) που παράγει βιομηχανικός οξονιστήρας είναι κατά 5% μικρότερος του αρχικού όγκου του καθαρού οξυγόνου που διατίθεται ως πρώτη ύλη. Να προσδιορίσετε την απόδοση της μετατροπής του οξυγόνου σε όζον ($3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$).

12.3. Ισοζύγια Μάζας

Η εφαρμογή του νόμου διατήρησης της μάζας στην επίλυση προβλημάτων της βιομηχανίας είναι γνωστή σαν προσδιορισμός των ισοζυγίων μάζας. Ένα αναλυτικό ισοζύγιο μάζας είναι απόλυτα απαραίτητο για τον σωστό σχεδιασμό και την αποτελεσματική λειτουργία βιομηχανικής μονάδας, γιατί δίνει πληροφορίες: (α) για τις απαιτήσεις σε υλικά, πρώτες ύλες, και για τον όγκο παραγωγής, στοιχεία που είναι απαραίτητα για τον προσδιορισμό του κόστους παραγωγής, (β) για την ανακύκλωση

παραπροϊόντων και το μέγεθος των εγκαταστάσεων επεξεργασίας αποβλήτων, (γ) για τον προσδιορισμό ή έλεγχο της απόδοσης μιας γραμμής παραγωγής ή ολόκληρου του εργοστασίου, (δ) για τον προσδιορισμό των προδιαγραφών αγοράς μηχανολογικού εξοπλισμού και κατασκευής αποθηκευτικών χώρων, (ε) πληροφορίες που είναι απαραίτητες για τον προσδιορισμό των ισοζυγίων ενέργειας.

Τα ισοζύγια μάζας στηρίζονται στην αρχή ότι η ύλη δεν μπορεί να δημιουργηθεί από το μηδέν, ούτε και να καταστραφεί ολοσχερώς. *Ισοζύγιο μάζας* είναι ο ισολογισμός των ποσοτήτων μάζας που υφίστανται αλλαγές ή διέρχονται μέσα από ένα σύστημα. Με βάση την αρχή αυτή η ροή πρώτων υλών, προϊόντων και παραπροϊόντων που συμμετέχουν σε μια επεξεργασία περιγράφεται από την εξίσωση:

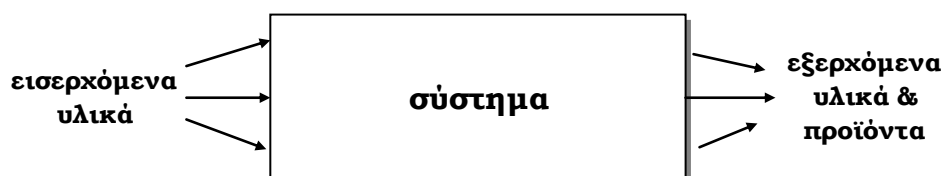
$$\text{Συγκέντρωση} = \text{Είσοδος} - \text{Έξοδος} + \text{Παραγωγή} - \text{Κατανάλωση} \quad (8-5)$$

η οποία απλουστεύεται ανάλογα με το πρόβλημα. Για παράδειγμα, αν δε συμβαίνει χημική αντίδραση, οι δυο τελευταίοι όροι παραλείπονται, και αν το σύστημα λειτουργεί σε σταθερή κατάσταση, τότε το αριστερό σκέλος ισούται με 0, οπότε:

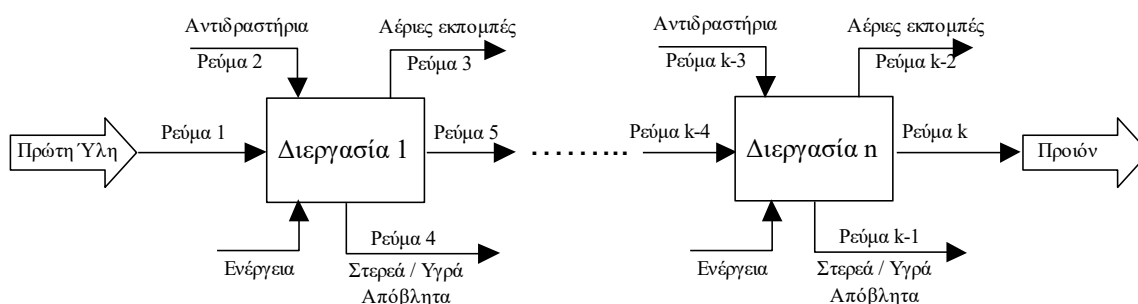
$$\text{Είσοδος} = \text{Έξοδος} \quad (8-6)$$

Αν η συσσώρευση δεν είναι μηδέν, τότε η συγκέντρωση υλικών στο σύστημα αλλάζει με τον χρόνο, οπότε έχουμε επεξεργασία υπό ασταθή κατάσταση. Φάση ασταθούς κατάστασης έχουμε συνήθως κατά την έναρξη λειτουργίας μιας συνεχούς επεξεργασίας, που αντιστοιχεί στη περίοδο ρύθμισης, αλλά καταλήγει τελικά στη σταθερή κατάσταση μετά τη σταθεροποίηση των συνθηκών επεξεργασίας.

Στα ισοζύγια χρησιμοποιείται συχνά ο όρος σύστημα (Σχήμα 8-4), που αναφέρεται σε οτιδήποτε μπορεί να περιορισθεί με την χρήση ορίων (γραμμών), όπως, π.χ., σε ένα διάγραμμα ροής (Σχήμα 8-5).



Σχήμα 12-4. Σχηματικό διάγραμμα της εισόδου και εξόδου ενός παραγωγικού συστήματος.



Σχήμα 12-5. Τυπική παραγωγική διαδικασία.

12.3.1. Εφαρμογή ισοζυγίων μάζας

Για την δημιουργία ενός ισοζυγίου μάζας απαιτούνται:

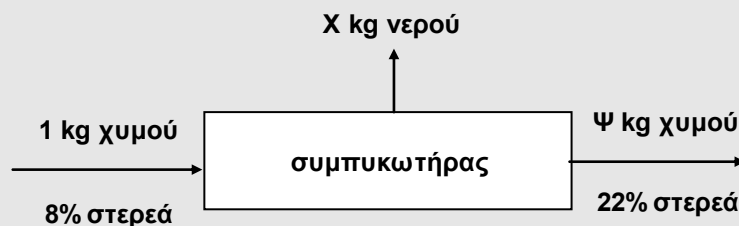
- Επιλογή του συστήματος, στο οποίο αναφέρεται το ισοζύγιο: Αυτό απαιτεί τον καθορισμό συμβατικών ορίων, τα οποία επιλέγονται με τρόπο ώστε να συναντούν μόνο τις διαδρομές εκείνων των υλικών που παρουσιάζουν

ενδιαφέρον στο ισοζύγιο μάζας. Οτιδήποτε βρίσκεται έξω από τα όρια θεωρείται ότι βρίσκεται έξω από το σύστημα. Για την σωστή επιλογή και οριοθέτηση του συστήματος πρέπει να είναι γνωστό οτιδήποτε επηρεάζει αποφασιστικά την κατανομή των διαφόρων υλικών (πρώτων υλών, προϊόντων, κλπ.) κατά την πορεία της επεξεργασίας. Ακόμη για την επίλυση του ισοζυγίου είναι απαραίτητη η κατασκευή ενός διαγράμματος ροής που περιγράφει την επεξεργασία που περιλαμβάνει το σύστημα.

- Επιλογή μιας βάσης υπολογισμού: Συχνά σαν βάση χρησιμοποιείται ορισμένο βάρος ενός υλικού που εισέρχεται ή εξέρχεται του συστήματος, ή κάποια χρονική περίοδος λειτουργίας της επεξεργασίας (π.χ. 1 ώρα). Κατά την επιλογή της βάσης καταβάλλεται προσπάθεια να ευρεθεί ένα συστατικό (υλικό), που εισάγεται στο σύστημα μόνο από μια διαδρομή (ρεύμα) και εξέρχεται από το σύστημα πάλι μόνο από μια διαδρομή. Αν υπάρχει τέτοιο συστατικό, αυτό επιλέγεται σαν βάση και όλα τα αποτελέσματα υπολογίζονται αναφορικά με την βάση αυτή. Σε περίπτωση απουσίας ενός τέτοιου συστατικού, σαν βάση επιλέγεται το συστατικό που εμφανίζεται στις λιγότερες διαδρομές (ρεύματα) που περιέχονται στο σύστημα.

Για την επίλυση ενός ισοζυγίου μάζας, απαιτείται συνήθως η δημιουργία συστήματος εξισώσεων. Για κάθε άγνωστη ποσότητα που πρέπει να προσδιορισθεί, είναι απαραίτητη η δημιουργία μιας ανεξάρτητης εξίσωσης που περιέχει τον άγνωστο αυτό. Κατά κανόνα το σύστημα εξισώσεων που πρέπει να λυθεί περιλαμβάνει την εξίσωση ισοζυγίου μάζας για το σύνολο των υλικών που μπαίνουν ή βγαίνουν από το σύστημα (ολικό ισοζύγιο) και μια εξίσωση για κάθε ένα (χωριστά) συστατικό, που μπαίνει ή βγαίνει από το σύστημα. Με άλλα λόγια οι εξισώσεις του ισοζυγίου μάζας αποτελούν μαθηματικές διατυπώσεις των εκφράσεων της αρχής διατήρησης της μάζας.

Παράδειγμα 1. Σε ένα συμπυκνωτήρα τροφοδοτείται χυμός με 8% στερεά που συμπυκνώνεται προς χυμό με 22% στερεά συστατικά. Πόσο νερό πρέπει να εξατμισθεί (από το εισερχόμενο) για να πραγματοποιηθεί η συμπύκνωση αυτή;



Λύση

Το σχήμα περιγράφει το ισοζύγιο μάζας στον συμπυκνωτήρα χυμού. Στην περίπτωση αυτή δεν μπαίνει πρόβλημα επιλογής και οριοθέτησης του συστήματος, αφού πρόκειται για μια φάση επεξεργασίας. Αντίθετα, πρέπει να γίνει επιλογή της βάσης για τους υπολογισμούς. Υπάρχουν τέσσερις δυνατότητες επιλογής: (α) το νερό, (β) τα στερεά του χυμού, (γ) ο

ακατέργαστος χυμός (με 8% στερεά) και (δ) ο συμπυκνωμένος χυμός (με 22% στερεά).

Η πρώτη επιλογή αποκλείεται, γιατί το νερό περιέχεται σε δύο ρεύματα που βγαίνουν από το σύστημα: εξατμιζόμενο νερό & συμπυκνωμένος χυμός. Τα στερεά του χυμού δεν προσφέρουν ευκολόχρηστη βάση, αφού τα αποτελέσματα θα πρέπει να εκφραστούν σαν Kg εξατμιζόμενου νερού ανά Kg στερεών που εισέρχονται στο σύστημα και θα απαιτηθεί ένας πρόσθετος υπολογισμός για τον προσδιορισμό του εξατμιζόμενου νερού σαν συνάρτηση της μάζας του εισερχόμενου (ασυμπύκνωτου) ή του εξερχόμενου (συμπυκνωμένου) χυμού.

Τόσο ο ακατέργαστος χυμός, όσο και ο συμπυκνωμένος προσφέρουν μια εξίσου κατάλληλη βάση. Λαμβάνουμε λοιπόν σαν βάση το 1 Kg χυμού με 8% στερεά και ονομάζουμε X τα Kg νερού, που πρέπει να εξατμισθεί και Ψ τα Kg του παραγόμενου συμπυκνωμένου χυμού. Δημιουργούμε τις εξισώσεις που αναφέρονται στο ισοζύγιο μάζας :

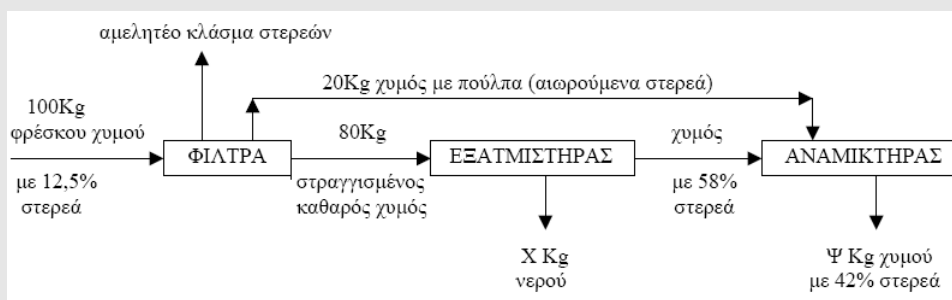
$$\text{Ολικό ισοζύγιο μάζας : } X + \Psi = 1 \quad (1)$$

$$\text{Ισοζύγιο μάζας για τα στερεά συστατικά : } 1 \times 0,08 = \Psi \times 0,22 \quad (2)$$

$$\text{Ισοζύγιο μάζας για το νερό : } 1 \times 0,92 = \Psi \times 0,78 + X \quad (3)$$

Η λύση του συστήματος των εξισώσεων (1) και (2) δίνει: $X = 0,636$ Kg εξατμιζόμενου νερού / Kg εισερχόμενου χυμού, και $\Psi = 0,364$ Kg νέου χυμού με 22% στερεά / Kg εισερχόμενου χυμού.

Παράδειγμα 2. Για την αποφυγή απώλειας αρωματικών συστατικών κατά την συμπύκνωση πορτοκαλοχυμού με εξατμίση γίνεται συμπύκνωση του αραιού χυμού μέχρι περιεκτικότητας 58% σε στερεά σε εξατμιστήρες κενού και ακολουθεί ανάμιξη αυτού με φρέσκο (ασυμπύκνωτο) χυμό για παραγωγή μίγματος με 42 % στερεά. Αναλυτικότερα, όπως φαίνεται στο σχήμα, ο φρέσκος χυμός με 12,5 % στερεά περνά από ειδικά φίλτρα (finishers), όπου χωρίζεται σε στραγγισμένο καθαρό χυμό, σε χυμό με αιωρούμενα στερεά (πούλπα-pulp) και άλλα κλάσματα που θεωρούνται αμελητέας ποσότητας. Από τον φρέσκο χυμό, που τροφοδοτεί τα φίλτρα, το 80 % κατά βάρος περνά στους εξατμιστήρες κενού, ενώ το υπόλοιπο 20%, που δεν περνά στους εξατμιστήρες (χυμός με πούλπα), χρησιμοποιείται για αραιώση του συμπυκνωμένου χυμού (53% στερεά) μέχρι επίτευξης της τελικής επιθυμητής περιεκτικότητας του χυμού σε στερεά (42%). Ζητείται να υπολογισθούν: (α) το βάρος του εξατμιζόμενου νερού ανά 100 Kg φρέσκου χυμού που τροφοδοτείται στο σύστημα, (β) η περιεκτικότητα σε στερεά των ρευμάτων που βγαίνουν από τα φίλτρα και (γ) η αναλογία βάρους συμπυκνωμένου προς ασυμπύκνωτο χυμό στο τελικό προϊόν.



Λύση

(α) Προσδιορισμός της ποσότητας του εξατμιζόμενου νερού: Επιλέγεται ένα σύστημα τέτοιο, ώστε τα όρια του να κόβουν μόνον ρεύματα που περιέχουν νερό και που μπαίνουν και βγαίνουν από το σύστημα. Σαν βάση υπολογισμού λαμβάνονται τα 100 Kg φρέσκου χυμού. Έστω X τα Kg εξατμιζόμενου νερού και Ψ τα Kg του προϊόντος (τελικός χυμός). Τότε με εφαρμογή του ισοζυγίου μάζας προκύπτουν οι εξισώσεις :

$$\text{Ολικό ισοζύγιο μάζας του συστήματος: } 100 = X + \Psi$$

$$\text{Ισοζύγιο μάζας στερεών: } 100 \times 0,125 = \Psi \times 0,42$$

Με επίλυση του συστήματος των παραπάνω δύο εξισώσεων προκύπτει: $\Psi = 29,8$ Kg τελικού προϊόντος (χυμού με 42% στερεά) και $X = 70,2$ Kg εξατμιζόμενου νερού / 100 Kg φρέσκου χυμού.

(β) Προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε στερεά κάθε ρεύματος (κλάσματος), που φεύγει από τα φίλτρα.



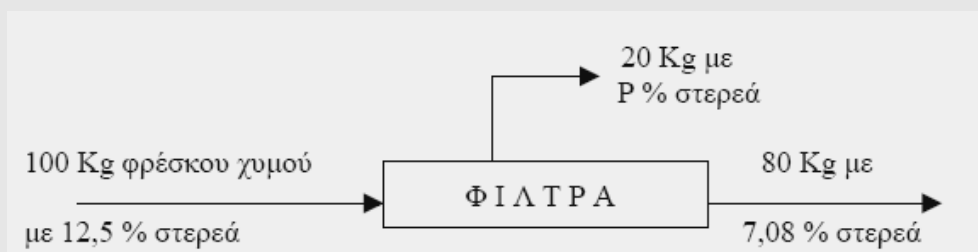
Θεωρώντας τον εξατμιστήρα σαν ένα σύστημα, έστω M% η ζητούμενη περιεκτικότητα σε στερεά του εξερχόμενου ρεύματος από τα φίλτρα που τροφοδοτεί τον εξατμιστήρα. Αν Z Kg συμπυκνωμένου χυμού με 58 % στερεά παράγονται από τον εξατμιστήρα, από το ισοζύγιο μάζας προκύπτουν οι εξισώσεις:

$$\text{Ολικό ισοζύγιο μάζας : } 80 = Z + 70,2$$

$$\text{Ισοζύγιο μάζας στερεών: } 80 \times M / 100 = Z \times 0,58$$

Με επίλυση του συστήματος των δύο παραπάνω εξισώσεων προκύπτει: $Z = 9,8$ Kg χυμού με 58 % στερεά και $M = 7,08$ % στερεά.

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας στερεών (έστω P %) στο κλάσμα των 20 Kg πούλπας, που φεύγει από τα φίλτρα, εξετάζεται το ισοζύγιο μάζας, που παριστάνεται στο παρακάτω σχήμα.

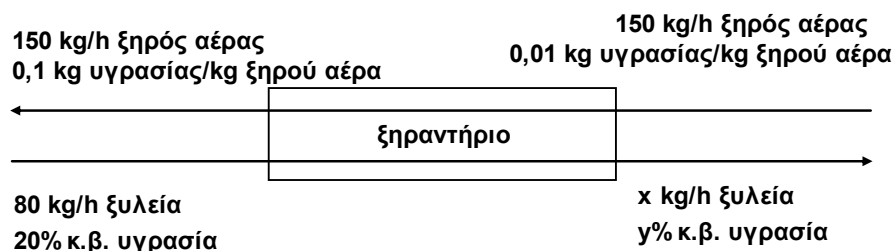


Εφαρμόζεται το ισοζύγιο μάζας πάνω στα στερεά οπότε $100 \times 0,125 = 80 \times 0,0708 + 20 \times P/100$, οπότε $P = 34,2$ % στερεά στο κλάσμα των 20 Kg.

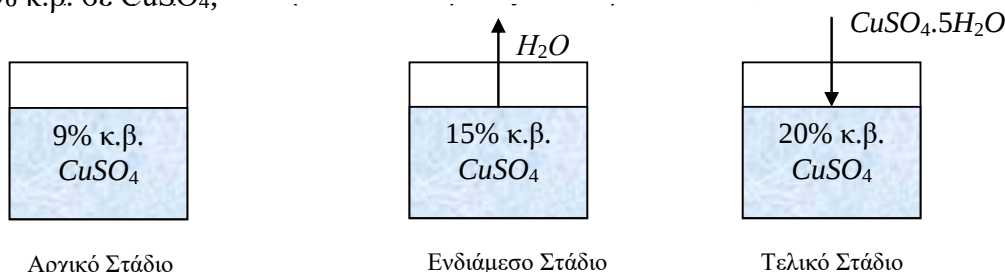
(γ) Αναλογία βάρους συμπυκνωμένου προς ασυμπύκνωτο χυμό: Από τα ευρεθέντα παραπάνω η ζητούμενη αναλογία θα είναι $a = 9,8 / 20 \sim 1 / 2$.

12.3.2. Εφαρμογές

1. 100 tn οικοδομικής ξυλείας με υγρασία 15% κ.β. εισέρχεται σε ξηραντήριο. Η εξερχόμενη ξυλεία έχει υγρασία 7% κ.β. Να προσδιορίσετε την ποσότητα του εξατμιζόμενου νερού.
2. Σε ξηραντήριο συνεχούς λειτουργίας εισέρχονται 80 kg/h υγρή ξυλεία προς ξήρανση και σε αντίθετη ροή 150 kg/h ξηρός αέρας που φέρει 0,01 kg υγρασίας/kg ξηρού αέρα στην είσοδο και 0,1 kg υγρασίας/kg ξηρού αέρα στην έξοδο. Αν η υγρασία του εισερχόμενου προϊόντος είναι 20% κ.β., να υπολογισθεί η υγρασία του εξερχόμενου ξύλου.



3. Να προσδιορίσετε την ακριβή ποσότητα $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (σε kg) που πρέπει να διαλυθεί σε 1000 L υδατικού διαλύματος περιεκτικότητας 2 % m/m σε CuSO_4 και πυκνότητας 1,05 g/mL ώστε να προκύψει διάλυμα 5% m/m σε CuSO_4 . AB: Cu=63,5, S=32, O=16, H=1.
4. Μια δεξαμενή περιέχει 8 tn υδατικού διαλύματος με περιεκτικότητα 9% κ.β. σε CuSO_4 . Πόσο νερό πρέπει να εξατμισθεί (σε tn) ώστε η περιεκτικότητα να γίνει 15% κ.β. σε CuSO_4 ; Πόσο στερεό κρυσταλλικό $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ πρέπει να προστεθούν στη συνέχεια (σε tn) ώστε να γίνει η περιεκτικότητα του διαλύματος 20% κ.β. σε CuSO_4 ;



5. Κατά την παραγωγή καυστικής σόδας (NaOH) με ηλεκτρόλυση κεκορεσμένου διαλύματος χλωριούχου νατρίου (NaCl), το διάλυμα που προκύπτει, το οποίο περιέχει 21% κ.β. καυστικής σόδας και 35% κ.β. χλωριούχου νατρίου, συμπυκνώνεται προκειμένου η συγκέντρωση σε καυστικό νάτριο να αυξηθεί. Μετά την εξάτμιση, η περιεκτικότητα του διαλύματος που απομένει σε NaOH είναι 40% κ.β., ενώ όλο το χλωριούχο νάτριο καθιζάνει (ως στερεό). Τα στερεά απομακρύνονται με φιλτράρισμα και το τελικό διάλυμα, περιεκτικότητας 5% κ.β. σε NaCl , εκχυλίζεται με αμμωνία προκειμένου να απομακρυνθεί τελείως το χλωριούχο νάτριο. Να υπολογίσετε (α) το βάρος του εξατμιζόμενου νερού κατά τη συμπύκνωση σε kg/100 kg διαλύματος που τροφοδοτείται στο σύστημα και (β) το βάρος του στερεού χλωριούχου νατρίου που συλλέγεται από τα φίλτρα σε kg/100kg διαλύματος που τροφοδοτείται στο σύστημα.
6. Διάλυμα παροχής 1500 kg/h και σύστασης κ.β. NaCl 10%, NaOH 10% και H_2O 80% τροφοδοτείται σε εξατμιστήρα, όπου εξατμίζεται το 90% του νερού και αποβάλλεται μέρος του άλατος. Το παραγόμενο αλμόλοιπο περιέχει 2,5% κ.β.

NaCl. Να βρεθεί η ποσότητα του εξατμιζόμενου νερού καθώς και η ποσότητα και η σύσταση του αλμόλοιπου.

7. Σε ένα πύργο απορροφήσεως αερίων παράγονται 200 kg/h διαλύματος αμμωνίας, περιεκτικότητας σε NH_3 10% κ.β. Για το σκοπό αυτό στη βάση του πύργου τροφοδοτείται μίγμα αέρα και αμμωνίας σε περιεκτικότητα 20% κ.β., ενώ από την κορυφή του πύργου καταιονίζεται νερό. Τα αερίδια που εξέρχονται από την κορυφή του πύργου περιέχουν 2% κ.β. NH_3 . Ζητείται η ποσότητα του μίγματος αέρα-αμμωνίας που τροφοδοτείται στη βάση, η ποσότητα των αερίων που βγαίνουν από την κορυφή και η ποσότητα του νερού που τροφοδοτείται στην κορυφή.