ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΟΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΜΕ ΟΞΑΛΙΚΟ ΟΞΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ: ΠΑΝΤΑΖΙΔΟΥ ΙΩΑΝΝΑ-ΙΩΣΗΦΙΝΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΠΑΣΠΑΛΙΑΡΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΜΑΡΤΙΟΣ 2010

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΟΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΜΕ ΟΞΑΛΙΚΟ ΟΞΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ: ΠΑΝΤΑΖΙΔΟΥ ΙΩΑΝΝΑ-ΙΩΣΗΦΙΝΑ

Επιβλέπων καθηγητής: Πασπαλιάρης Ιωάννης

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 16.03.2010

Πασπαλιάρης Ιωάννης, καθηγητής .....
Πάνιας Δημήτριος, επίκουρος καθηγητής .....
Παπασιώπη Νυμφοδώρα, επίκουρος καθηγήτρια .....

ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2010

Copyright © Πανταζίδου Ιωάννα Ιωσηφίνα, 2010
Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος, All rights reserved.

Προλογος

Κάθε μεγάλος στόχος έρχεται εις πέρας με τη σιωπηλή βοήθεια των ανθρώπων που μας περιβάλλουν. Αυτούς τους ανθρώπους θέλω να ευχαριστήσω για την αμέριστη συμπαράσταση τους.

Πρώτα από όλους ευχαριστώ τους γονείς μου διότι σήμερα χωρίς αυτούς δεν θα μπορούσα να διεκπεραιώσω αυτή τη διπλωματική.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Ι. Πασπαλιάρη για την εμπιστοσύνη, την καθοδήγηση και τη βοήθεια του καθώς και για την κατανόηση και τη συναδελφικότητα του.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές μου στη σχολή, για την υποστήριξη και τη βοήθεια τους καθώς και για όλες τις γνώσεις που μου μετέδωσαν αυτά τα 4,5 χρόνια της παραμονής μου στη σχολή ώστε να μπορέσω να φέρω εις πέρας αυτό το έργο. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Μ. Ταξιάρχου για την υπομονή της και τη βοήθεια της στη παρούσα διπλωματική εργασία. Ευχαριστήσω εξίσου την κ. Θ. Περράκη, καθηγήτρια μου στο μάθημα "Βιομηχανικά Ορυκτά" για τις επιστημονικές γνώσεις και τις επισημάνσεις της στο πρώτο κεφάλαιο. Μεγάλη βοήθεια στην τεχνικοοικονομική ανάλυση μου προσέφερε η καθηγήτρια κ. Α. Αδάμ η οποία μπόρεσε στο σύντομο χρονικό διάστημα να μου μεταδώσει τις σημερινές μου γνώσεις στη διαχείριση έργου μέσω του αντίστοιχου μαθήματος. Τέλος ευχαριστώ τους κ.κ. Κ. Τσακαλάκη και Δ. Πάνια για τις συμβουλές και ηθική υποστήριξη που μου παρείχαν.

Θα ήθελα όμως να αφιερώσω τη διπλωματική μου στον πατέρα μου, το άτομο που με ενέπνευσε και μου έμαθε πώς να γίνω καλή μηχανικός. Πιστεύω ότι αυτό το πτυχίο οφείλεται σε ένα πολύ μεγάλο βαθμό σε εκείνον και που για μένα είναι και θα είναι για πάντα ένας καταπληκτικός επιστήμονας και μηχανικός, γνώστης πολλών θεμάτων και σύμβουλός μου και πάνω από όλα ένας Υπέροχος Άνθρωπος.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο σχεδιασμός και η τεχνικοοικονομική ανάλυση της κατεργασίας της όξινης ενεργοποίησης του μπεντονίτη με χρήση οξαλικού οξέος ως μέσο ενεργοποίησης με τη βοήθεια του προσομοιωτή EnviroPro Designer.

Η βασική κατεργασία του μπεντονίτη με στόχο την όξινη ενεργοποίηση του με οξαλικό οξύ περιλαμβάνει γενικά τα ακόλουθα στάδια:

1. Προετοιμασία τροφοδοσίας και αντιδραστηρίων.
2. Όξινη ενεργοποίηση.
3. Διαχωρισμός στερεών – ρευστών.
4. Διήθηση.
5. Ξήρανση.
6. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκαν πέντε διαφορετικά κυκλώματα κατεργασίας όξινης ενεργοποίησης μπεντονίτη με οξαλικό οξύ για έξι διαφορετικές τροφοδοσίες μπεντονίτη (1.000 – 10.000 kg/h) ώστε να βρεθεί η βέλτιστη οικονομικά και περιβαλλοντικά λύση. Τα κυκλώματα που εξετάστηκαν είναι τα παρακάτω:

- Κύκλωμα 1, χωρίς ανακύκλωση οξαλικού οξέος.
- Κυκλώματα 2 και 3, με ανακύκλωση οξαλικού οξέος και ανάκτηση θερμότητας σε εναλλάκτη. Σε αυτήν την κατηγορία αναπτύχθηκαν δύο κυκλώματα τα οποία διέφεραν ως προς τη θέση που έχει ο εναλλάκτης θερμότητας.
- Κύκλωμα 4, με ανακύκλωση οξαλικού οξέος χωρίς ανάκτηση θερμότητας.
- Κύκλωμα 5, με ανακύκλωση οξαλικού οξέος και νερού.

Η προσομοίωση βασίστηκε στα αποτελέσματα των πειραμάτων της ημι-βιομηχανικής κλίμακας που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο της Μεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και για τα οικονομικά στοιχεία χρησιμοποιήθηκαν οι σημερινές τιμές που ισχύουν στην Ελλάδα.

Από τη μελέτη των κυκλωμάτων αυτών προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Με τη χρήση του οξαλικού οξέος ως μέσο ενεργοποίησης του μπεντονίτη σχεδόν εξαλείφονται τα περιβαλλοντικά προβλήματα που παρουσιάζονται όταν αυτή πραγματοποιείται με ανόργανα οξέα.
- Η ανακύκλωση του διαλύματος εκχύλισης επιβάλλεται κυρίως για τεχνικούς και οικονομικούς λόγους.
- Η ελάχιστη δυναμικότητα για να είναι αποδοτική η προτεινόμενη επένδυση είναι 8 τόνοι την ώρα μπεντονίτης και το κόστος μιας τέτοιας επένδυσης ανέρχεται στα 55 – 60 εκατομμύρια δολάρια.
- Για λόγους οικονομικούς αλλά κυρίως περιβαλλοντικούς το κύκλωμα με τις δύο ανακυκλώσεις (οξαλικού οξέος και νερού) θεωρείται το καλύτερο.
- Η σημαντικότερη παράμετρος που επηρεάζει σε όλες τις περιπτώσεις το κόστος παραγωγής του ενεργοποιημένου μπεντονίτη είναι το κόστος του οξαλικού οξέος.

- Στο μέλλον πρέπει να ερευνηθούν και άλλες συνθήκες ενεργοποίησης ,όπως είναι η εκχύλιση υπό πίεση σε υψηλότερες θερμοκρασίες των 100°C, ώστε να μειωθεί η αναλογία οξαλικού οξέος – μπεντονίτη. Για την πραγματοποίηση αυτής της περίπτωσης θα έπρεπε να χρησιμοποιηθούν αυτόκλειστα. Άλλος τρόπος θα ήταν η αναγέννηση του οξαλικού οξέος με την απομάκρυνση των επιβλαβών μετάλλων εφόσον αυτό είναι οικονομικά και περιβαλλοντικά εφικτό και η επαναχρησιμοποίηση του καθαρού πλέον οξαλικού οξέος ως μέσο ενεργοποίησης.

ABSTRACT

The purpose of the present diplomat thesis is the design and the technico - economic analysis of the acid activation treatment of bentonite using oxalic acid as an acid activation agent with the help of simulator EnviroPro Designer.

The bentonite acid activation treatment with oxalic acid includes generally the following stages:

1. Feed and agents preparation.
2. Acid activation.
3. Solid – liquid separation.
4. Filtration.
5. Drying.
6. Treatment of liquid effluents.

In the present study five different flow sheets of bentonite acid activation treatment by oxalic acid were examined using six different bentonite feed rates (1.000 - 10.000 kg/h) aiming to find the optimum economical and environmental solution. The flow sheets that were examined are as follows:

- Flow sheet 1, without oxalic acid recycling.
- Flow sheets 2 and 3, with oxalic acid recycling and heat recovery by heat exchanger. In this case, two different flow sheets were developed (varying in the location of the heat exchanger).
- Flow sheet 4, with oxalic acid recycling and without heat recovery.
- Flow sheet 5, with oxalic acid and water recycling.

The simulation was based on the results of pilot scale experiments that were carried out in the laboratory of Metallurgy of the school of Mining and Metallurgical Engineering of National Technical University of Athens. For the economic analysis the prices currently applied in Greece were used. From this study the following conclusions can be deduced:

- Bentonite acid activation by oxalic acid has almost no environmental problems whereas the treatment with inorganic acids creates a lot of environmental problems.
- The oxalic acid recycling is mainly imposed for technical and economic reasons.
- In order for the proposed investment to be efficient, the minimum capacity is 8 tons of bentonite per hour while the cost of such investment amounts to 55 - 60 million dollars.
- For economic reasons but mainly environmental, the flow sheet with oxalic acid and water recycling (flow sheet 5) is considered the best.
- The cost of oxalic acid is the most important parameter that influences in all cases the cost of active bentonite production.
- In the future, a study could be developed using different activation conditions, such as temperature higher than 100 °C under pressure in autoclaves could be studied in order to decrease the ratio of oxalic acid / bentonite. Moreover, the regeneration of oxalic acid through the removal of harmful metals, provided that this is economically

and environmentally feasible, and the reuse of the regenerated oxalic acid as activation agent could be also investigated

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή 1
2. Μπεντονίτης 3
2.1. Μοντμοριλλονίτης 3
2.2. Ιδιότητες 6
2.2.1. Προσροφητική ικανότητα 6
2.2.2. Πλαστικότητα 7
2.2.3. Ιοντοεναλλαγή 8
2.2.4. Θιξοτροπία 9
2.2.5. Κολλοειδείς ιδιότητες 9
2.3. Χρώμα 9
2.4. Κατηγορίες μπεντονίτη 10
2.5. Παραγωγή μπεντονίτη 11
2.6. Χρήσεις 13
2.6.1. Συμβατικές εφαρμογές 14
2.6.2. Ειδικές εφαρμογές 17
2.7. Τιμή μπεντονίτη 19
3. Ενεργοποίηση Μπεντονίτη 20
3.1. Όξινη ενεργοποίηση 20
3.1.1. Όξινη ενεργοποίηση με ανόργανα οξέα 21
3.1.2. Όξινη ενεργοποίηση με οργανικά οξέα 23
3.2. Ιδιότητες του όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη 26
3.3. Χρήσεις όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη 27
4. Σχεδιασμός Κυκλώματος Κατεργασίας 28
4.1. Προσομοιωτές 28
4.1.1. Η ανάγκη ανάπτυξης των προσομοιωτών 28
4.1.2. Σκοπός της μοντελοποίησης και προσομοίωσης 28
4.1.3. Γενική δομή ενός προσομοιωτή 28
4.1.4. Γραφικό περιβάλλον επικοινωνίας 29
4.1.5. Βιβλιοθήκη εικονιδίων διεργασιών και μαθηματικών προτύπων 30
4.1.6. Πλεονεκτήματα της μοντελοποίησης και προσομοίωσης 30
4.1.7. Προσομοιωτές και είδη αυτών 31
4.2. Πρόγραμμα EnviroPro Designer 31
4.2.1. Γραφικό περιβάλλον επικοινωνίας 32
4.2.2. Βάση δεδομένων φυσικο – χημικών ιδιοτήτων 33
4.2.3. Βιβλιοθήκη διεργασιών 34

4.2.4. Διαδικασία ανάπτυξης συγκεκριμένης εφαρμογής 35
4.2.5. Παραδείγματα μαθηματικών προτύπων που χρησιμοποιούνται για τη μοντελοποίηση χημικών και μεταλλουργικών διεργασιών 38
5. Ανάπτυξη Κυκλώματος Όξινης Ενεργοποίησης Μπεντονίτη 44
5.1. Κυκλώματα όξινης ενεργοποίησης μπεντονίτη 44
5.1.1. Κύκλωμα 1, χωρίς ανακύκλωση οξαλικού οξέος 44
5.1.2. Κυκλώματα 2 και 3, με ανακύκλωση οξαλικού οξέος και ανάκτηση θερμότητας σε εναλλάκτη 46
5.1.3. Κύκλωμα 4, με ανακύκλωση οξαλικού οξέος χωρίς ανάκτηση θερμότητας 46
5.1.4. Κύκλωμα 5, με ανακύκλωση οξαλικού οξέος και νερού 46
5.2. Ανάπτυξη κυκλώματος 2 (ανακύκλωση οξαλικού οξέος και ανάκτηση θερμότητας σε εναλλάκτη) 52
5.2.1. Προετοιμασία τροφοδοσίας και αντιδραστηρίων 52
5.2.2. Όξινη ενεργοποίηση μπεντονίτη 54
5.2.3. Διαχωρισμός στερεών – ρευστών - Ανακύκλωση 56
5.2.4. Διήθηση 57
5.2.5. Ξήρανση 59
5.2.6. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων 60
6. Αποτελέσματα Προσομοίωσης 64
6.1. Σύσταση ρευμάτων 64
6.1.1. Προετοιμασία τροφοδοσίας και αντιδραστηρίων 64
6.1.2. Όξινη ενεργοποίηση μπεντονίτη 66
6.1.3. Διαχωρισμός στερεών – ρευστών — Ανακύκλωση 67
6.1.4. Διήθηση 69
6.1.5. Ξήρανση 69
6.1.6. Κύκλωμα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων 71
6.2. Κατανάλωση αντιδραστηρίων 75
6.3. Κατάλογος εξοπλισμού 77
7. Οικονομική Ανάλυση 79
7.1. Οικονομική ανάλυση προσομοιωτή 79
7.1.1. Κεφάλαιο Ίδρυσης 80
7.1.2. Λειτουργικό κόστος 82
7.1.3. Ανάλυση αποδοτικότητας 84
7.1.4. Ανάλυση ταμειακών ροών 86
7.2. Οικονομικά δεδομένα 86
7.3. Οικονομικά αποτελέσματα 87
7.3.1. Κεφάλαιο Ίδρυσης 87

7.3.2. Λειτουργικό κόστος ____ *88*
7.3.3. Ανάλυση αποδοτικότητας ____ *89*
7.3.4. Ανάλυση ταμειακών ροών ____ *91*
8. Μελέτη της Οικονομικότηταασ της Επένδυσης ____ *93*
9. Συζήτηση ____ *100*
10. Συμπεράσματα ____ *103*

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

1. Κρυσταλλικό πλέγμα μοντμοριλλονίτη.
2. Διαδοχικά στάδια προσρόφησης ύδατος από νατριούχο μοντμοριλλονίτη.
3. Διασπορά του μπεντονίτη.
4. Κρυσταλλική δομή του μοντμοριλλονίτη.
5. Οι εξαγωγές του μπεντονίτη, το έτος 2005, ως ποσοστό του μεγαλύτερου παραγωγού (Η.Π.Α. 4.430.000tn).
6. Παγκόσμια παραγωγή μπεντονίτη το έτος 2009 (USGS).
7. Χρήσεις μπεντονίτη για το έτος 2007 στην Αμερική (USGS).
8. Χρήση μπεντονίτη στην ταφή ραδιενεργών αποβλήτων.
9. Χρήσεις νατριούχων μπεντονιτών κατά Robertson.
10. Χρήσεις ασβεστούχων μπεντονιτών κατά Robertson.
11. Γράφημα τιμής μπεντονίτη ($/tn) ανά χρόνο (USGS).
12. Πρότυπη δομή όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη.
13. Η εξέλιξη της ειδικής επιφάνειας ως αποτέλεσμα της όξινης ενεργοποίησης με υδροχλωρικό οξύ (HCl) με διαφορετικές συγκεντρώσεις σε χρόνους παραμονής 1, 3 και 6 ώρες.
14. Η εξέλιξη της ειδικής επιφάνειας ως αποτέλεσμα της όξινης ενεργοποίησης με θειικό οξύ (H_2SO_4) συγκέντρωσης 5M σε θερμοκρασίες 30 ,50, 70 και 90 ^oC.
15. Σχηματική δομή του οξαλικού οξέος.
16. Απεικόνιση της όξινης ενεργοποίησης από τις κορυφές των φύλλων.
17. Σχηματισμός συμπλόκων ιόντων αργιλίου - οξαλικού.
18. Δομή ενός προσομοιωτή.
19. Μενού επιλογών και φύλλο εργασίας του προγράμματος EnviroPro Designer.
20. Καθορισμός του μεγέθους του φύλλου σχεδιασμού του προγράμματος EnviroPro Designer.
21. Βιβλιοθήκη συστατικών του προγράμματος EnviroPro Designer.
22. Παράθυρα διαλόγου συστατικού του προγράμματος EnviroPro Designer.
23. Επιλογή εξοπλισμού από το πρόγραμμα EnviroPro Designer.
24. Επιλεγμένα γραφικά διαφόρων εργασιών του προγράμματος EnviroPro Designer.
25. Επιλογή τρόπου λειτουργίας της εγκατάστασης.
26. Εντολή προσθήκης ρεύματος στον προσομοιωτή EnviroPro Designer.
27. Παράθυρο ρεύματος εισόδου του προγράμματος EnviroPro Designer.
28. Παράθυρο διαλόγου αντιδραστήρα συνεχούς ροής πλήρους ανάμιξης του προγράμματος EnviroPro Designer.
29. Αναμίκτης από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.

30. Ρεύματα αναμίκτη.
31. Διαχωριστής ρεύματος από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.
32. Ρεύματα διαχωριστή ρεύματος.
33. Εναλλάκτης θερμότητας από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.
34. Ρεύματα εναλλάκτη θερμότητας.
35. Αντιδραστήρας συνεχούς ροής πλήρους ανάμιξης από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.
36. Πρώτο κύκλωμα μπεντονίτη και επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.
37. Δεύτερο κύκλωμα μπεντονίτη και επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.
38. Τρίτο κύκλωμα μπεντονίτη και επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.
39. Τέταρτο κύκλωμα μπεντονίτη και επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.
40. Πέμπτο κύκλωμα μπεντονίτη και επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.
41. Παράθυρο σύστασης μπεντονίτη στο πρόγραμμα "EnviroPro Designer".
42. Συνθήκες λειτουργίας του δοχείου προετοιμασίας του διαλύματος οξαλικού οξέος από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.
43. Χημικές αντιδράσεις και βαθμός χημικής μετατροπής τους στον αντιδραστήρα από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.
44. Συνθήκες λειτουργίας του πυκνωτή από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.
45. Ποσοστό διαχωρισμού ρευμάτος στον διαχωριστής ρεύματος από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.
46. Συνθήκες λειτουργίας του εναλλάκτη θερμότητας από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.
47. Συνθήκες λειτουργίας του περιστροφικού φίλτρου κενού από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.
48. Συνθήκες λειτουργίας του ξηραντήρα από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.
49. Παράθυρο λειτουργίας λαμπτήρα.
50. Κατανάλωση αντιδραστηρίων ανά τροφοδοσία μπεντονίτη (kg/h).
51. Κατανομή Παγίου κεφαλαίου.
52. Γράφημα κατανομής λειτουργικών εξόδων.
53. Καθαρές ταμειακές ροές για περίοδο 15 ετών.
54. Περίοδος αποπληρωμής (έτη) για το κύκλωμα 2 ανά τροφοδοσία μπεντονίτη.
55. Απόδοση επένδυσης (%) για το κύκλωμα 2 ανά τροφοδοσία μπεντονίτη.
56. Καθαρή παρούσα αξία ($) για το κύκλωμα 2 ανά τροφοδοσία μπεντονίτη.
57. Εσωτερική απόδοση επένδυσης (%) για το κύκλωμα 2 ανά τροφοδοσία μπεντονίτη.
58. Συνολικό κόστος επένδυσης ($) για το κύκλωμα 2 ανά τροφοδοσία μπεντονίτη.
59. Περίοδος αποπληρωμής (έτη) για όλα τα κυκλώματα δυναμικότητας 8 tn/h.
60. Απόδοση επένδυσης (%) για όλα τα κυκλώματα δυναμικότητας 8 tn/h.
61. Καθαρή παρούσα αξία ($) για όλα τα κυκλώματα δυναμικότητας 8 tn/h.

62. Εσωτερική απόδοση επένδυσης (%) για όλα τα κυκλώματα δυναμικότητας 8 tn/h.

63. Συνολικό κόστος επένδυσης ($) για όλα τα κυκλώματα δυναμικότητας 8 tn/h.

64. Παράδειγμα μεταβολής του κόστους παραγωγής ανά τόνο ενεργοποιημένου μπεντονίτη και συνολικού κόστος επένδυσης με μείωση χωρίς ανακύκλωση και με ανακύκλωση 60% της ποσότητας του οξαλικού οξέος που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του ενεργοποιημένου μπεντονίτη για τροφοδοσία μπεντονίτη 8 tn/h.

65. Παράδειγμα μεταβολής του κόστους παραγωγής ανά τόνο ενεργοποιημένου μπεντονίτη με μείωση της ποσότητας του οξαλικού οξέος που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του ενεργοποιημένου μπεντονίτη για τροφοδοσία μπεντονίτη 8 tn/h.

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

1. Παγκόσμια παραγωγή μπεντονίτη για τα έτη 2008 και 2009.
2. Χρήσεις μπεντονίτη.
3. Προδιαγραφές μπεντονίτη σύμφωνα με API και OCMA.
4. Προσομοιωτές στη Μεταλλουργία.
5. Διεργασίες που περιλαμβάνονται στον προσομοιωτή EnviroPro Designer.
6. Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων που ορίζει η νομοθεσία για απόληψη τους σε επιφανειακούς αποδέκτες.
7. Χημική σύσταση μπεντονίτη.
8. Λειτουργικές παράμετροι του δοχείου προετοιμασίας του πολφού μπεντονίτη.
9. Λειτουργικές παράμετροι του δοχείου προετοιμασίας του οξαλικού οξέος.
10. Βαθμοί απομάκρυνσης μετάλλων που περιέχονται στον μπεντονίτη κατά την αντίδραση του με το οξαλικό οξύ.
11. Λειτουργικές παράμετροι του αντιδραστήρα όξινης ενεργοποίησης.
12. Λειτουργικές παράμετροι του πυκνωτή.
13. Λειτουργικές παράμετροι του εναλλάκτη θερμότητας.
14. Λειτουργικές παράμετροι του περιστροφικού φίλτρου κενού.
15. Λειτουργικές παράμετροι του ξηραντήρα.
16. Λειτουργικές παράμετροι του λαμπτήρα υπεριώδους ακτινοβολίας.
17. Λειτουργικές παράμετροι του αντιδραστήρα εξουδετέρωσης - καταβύθισης.
18. Λειτουργικές παράμετροι του περιστροφικού φίλτρου κενού.
19. Χημική σύσταση του μπεντονίτη.
20. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Προετοιμασία του πολφού του μπεντονίτη".
21. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Προετοιμασία διαλύματος οξαλικού οξέος".
22. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Ανάμιξη του διαλύματος οξαλικού οξέος με τον πολφό μπεντονίτη".
23. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Ενεργοποίηση του μπεντονίτη".
24. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Πύκνωση του ενεργοποιημένου μπεντονίτη".
25. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας " Ανακύκλωση του οξαλικού οξέος".
26. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Διήθηση του ενεργοποιημένου μπεντονίτη".
27. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Ξήρανση του ενεργοποιημένου μπεντονίτη".
28. Χημική σύσταση του ενεργοποιημένου μπεντονίτη.
29. Συγκέντρωση των μετάλλων αργιλίου και σιδήρου σε απόβλητα που ορίζει η νομοθεσία για απόληψη τους σε επιφανειακούς αποδέκτες.
30. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Ανάμιξη αποβλήτων – υπεροξειδίου του υδρογόνου".

31. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Διάσπαση των οξαλικών".
32. Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων που περιέχει το διάλυμα που προκύπτει από τη μονάδα υπεριώδους ακτινοβολίας.
33. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Εξουδετέρωση διαλύματος - καταβύθισης".
34. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Διήθηση των αποβλήτων που προκύπτουν από την εξουδετέρωση".
35. Χημική σύσταση στερεών αποβλήτων.
36. Χημική σύσταση υγρών αποβλήτων.
37. Κατανάλωση αντιδραστηρίων ανά τροφοδοσία μπεντονίτη (kg/h).
38. Πίνακας εξοπλισμού του κυκλώματος όξινης ενεργοποίησης του μπεντονίτη για τροφοδοσία μπεντονίτη 6.000 kg/h.
39. Τιμές πρώτων υλών, αντιδραστηρίων και προϊόντων σε $/tn.
40. Αναλυτική κατανομή κόστους ίδρυσης ($).
41. Συνοπτική ανάλυση κόστους Ίδρυσης ($).
42. Λειτουργικό κόστος ($/y).
43. Εισοδήματα.
44. Μέσο ετήσιο κέρδος ($).
45. Ανάλυση αποδοτικότητας.
46. Παρουσίαση ταμειακών ροών των πρώτων 15 χρόνων λειτουργίας της εγκατάστασης σε δολάρια ($).
47. Αποτελέσματα χρηματοοικονομικών μοντέλων για το κύκλωμα 2 και όλες τις τροφοδοσίες.
48. Αποτελέσματα χρηματοοικονομικών μοντέλων για όλα τα κυκλώματα και τροφοδοσία μπεντονίτη 8.000 kg/h.
49. Διαμόρφωση τιμής κόστους παραγωγής λαμβάνοντας υποψή μόνο τις πρώτες ύλες/αντιδραστήρια.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο "σχεδιασμός και η τεχνικοοικονομική ανάλυση της όξινης ενεργοποίησης του μπεντονίτη με οξαλικό οξύ."

Με τον όρο "ενεργοποίηση" εννοείται η χημική απομάκρυνση μεταλλοκατιόντων από το πρωτογενές ορυκτό έτσι ώστε να αυξηθεί σημαντικά η ειδική επιφάνεια του. Αύξηση της εδικής επιφάνειας συνεπάγεται και αύξηση της ροφητικής ικανότητας του υλικού που προκύπτει από την κατεργασία με αποτέλεσμα οι ενεργοποιημένοι μπεντονίτες να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μέσα διαύγασης υλικών της βιομηχανίας τροφίμων, όπως σε έλαια, ή σαν ροφητικά υλικά διαφόρων ρύπων σε υγρά απόβλητα.

Η τιμή των ενεργοποιημένων μπεντονιτών είναι περίπου 10πλάσια της τιμής του πρωτογενούς ορυκτού πράγμα που σημαίνει ότι η προστιθέμενη αξία που προκύπτει από την ενεργοποίηση του μπεντονίτη είναι ιδιαίτερα σημαντική.

Μέχρι σήμερα η ενεργοποίηση του μπεντονίτη γίνεται με την εκχύλιση του με ανόργανα οξέα (θειικό, υδροχλωρικό οξύ) με αποτέλεσμα να δημιουργούνται συχνά περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω της παραμένουσας οξύτητας και των μεταλλικών κατιόντων που βρίσκονται στα τελικά διαλύματα.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ανάπτυξη ενός κυκλώματος το οποίο στηρίζεται στην ενεργοποίηση του μπεντονίτη με οξαλικό οξύ.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα που προσφέρει η εκχύλιση με οξαλικό οξύ σε σύγκριση με την ενεργοποίηση που πραγματοποιείται με ανόργανα οξέα είναι:

- Μείωση της κατανάλωσης οξέος .
- Πραγματοποίηση της ενεργοποίησης σε όλα τα είδη των μπεντονιτών.
- Μείωση των περιβαλλοντικών προβλημάτων.

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν ο αναλυτικός σχεδιασμός της κατεργασίας με οξαλικό οξύ όπως επίσης και η τεχνική και οικονομική αξιολόγηση του.

Για να γίνει αυτό δυνατό χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα τα οποία προέκυψαν από εκτενή πειραματική διαδικασία σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα που έγινε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας.

Για το σχεδιασμό, τη μελέτη της τεχνικής συμπεριφοράς και την οικονομική αξιολόγηση του προκειμένου κυκλώματος επεξεργασίας χρησιμοποιήθηκε ο προσομοιωτής χημικών και μεταλλουργικών κατεργασιών EnviroPro Designer.

Μελετήθηκαν αναλυτικά πέντε κυκλώματα κατεργασίας του μπεντονίτη με οξαλικό οξύ τα οποία διέφεραν μεταξύ τους κυρίως στο θέμα της ανάκτησης μέρους του οξαλικού οξέος με ανακύκλωση πυκνού σε οξαλικό οξύ διαλύματος καθώς και διάφορες παραλλαγές ανάκτησης της αισθητής θερμοκρασίας των θερμών ρευμάτων της κατεργασίας.
Συγκεκριμένα μελετήθηκαν τα παρακάτω κυκλώματα:

- Κύκλωμα 1, χωρίς ανακύκλωση οξαλικού οξέος.

- Κυκλώματα 2 και 3, με ανακύκλωση οξαλικού οξέος και ανάκτηση θερμότητας σε εναλλάκτη. Σε αυτήν την κατηγορία αναπτύχθηκαν δύο κυκλώματα τα οποία διέφεραν ως προς τη θέση που έχει ο εναλλάκτης θερμότητας.
- Κύκλωμα 4, με ανακύκλωση οξαλικού οξέος χωρίς ανάκτηση θερμότητας.
- Κύκλωμα 5, με ανακύκλωση οξαλικού οξέος και νερού.

Με βάση τα αποτελέσματα του τεχνικού σχεδιασμού μελετήθηκε η συμπεριφορά κυκλωμάτων διαφορετικής δυναμικότητας (1000kg/h – 10000 kg/h) και προσδιορίστηκαν οι αντίστοιχες καταναλώσεις (οξαλικού οξέος, υπεροξειδίου του υδρογόνου, υδροξειδίου του ασβεστίου και νερού) σε κάθε περίπτωση καθώς και η διαστασιολόγηση του εξοπλισμού που απαιτείται κάθε φορά.

Ακολούθησε η οικονομική ανάλυση του κάθε κυκλώματος και προσδιορίστηκαν με λεπτομέρεια οι οικονομικοί συντελεστές (πάγιο κεφάλαιο, αρχικό κεφάλαιο κίνησης, κτλ) και οι δείκτες αποδοτικότητας(περίοδος αποπληρωμής, απόδοση επένδυσης, καθαρά παρούσα αξία και εσωτερική απόδοση επένδυσης), και κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα ταμειακής ροής στα οποία γίνεται εμφανής ο χρόνος αποπληρωμής και το συνολικό κέρδος που θα προκύψει σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας της.

Τέλος με βάση τα συγκριτικά στοιχεία κόστους έγιναν προτάσεις για ενδεχόμενες αλλαγές στην τεχνολογία κατεργασίας οι οποίες θα μπορούσαν να βελτιώσουν σημαντικά τα οικονομικά της αποτελέσματα.

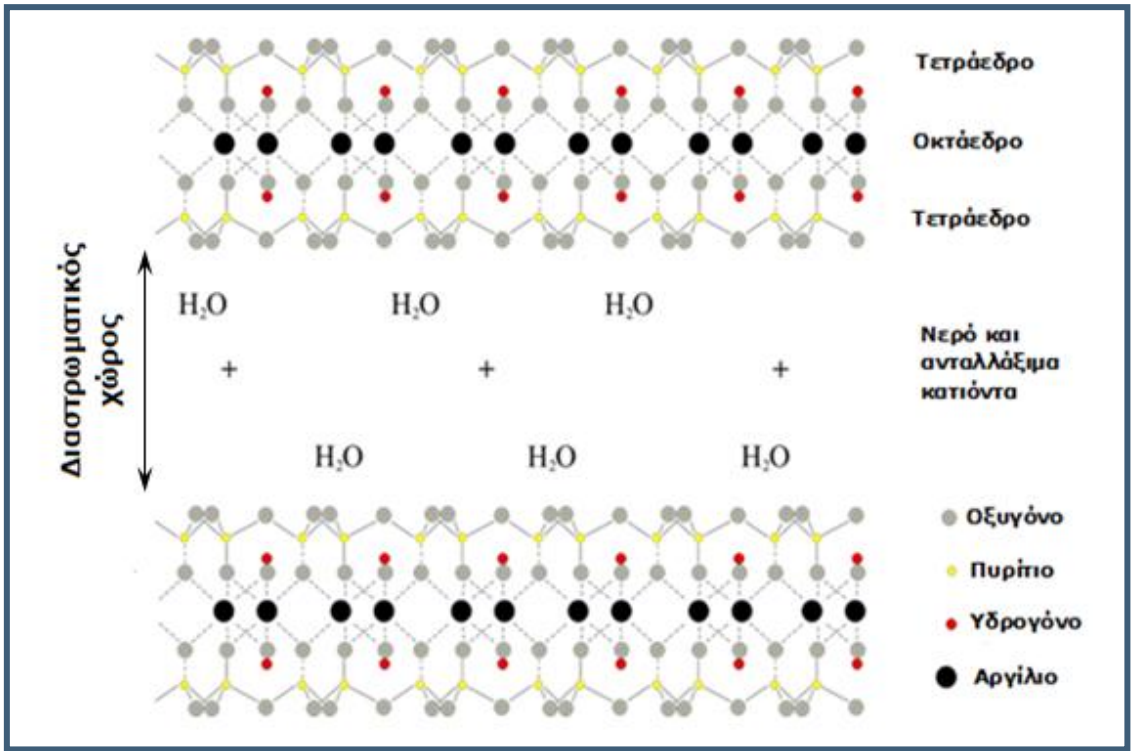
2. ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ

Ο μπεντονίτης είναι ένα αργιλικό πέτρωμα που πήρε το όνομα του από την τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Wyoming των Η.Π.Α, όπου πρωτοανακαλύφθηκε και άρχισε να εξορύσσεται.

Προέρχεται από την εξαλλοίωση -in situ- μετατροπή ηφαιστειακής τέφρας, με την επίδραση των υδροθερμικών διαλυμάτων που συνοδεύουν την ηφαιστειακή δραστηριότητα. Αποτελείται από ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών, με κύριο συστατικό το ορυκτό του μοντμοριλλονίτη ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot vH_2O$), σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80%. Όταν η περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη είναι μικρότερη (60-80%), το υλικό χαρακτηρίζεται ως "μπεντονιτική άργιλος" *(Περράκη, 2007)*.

2.1. Μοντμοριλλονίτης

Ο μοντμοριλλονίτης, και τα ορυκτά της ομάδας του, χαρακτηρίζονται ως ορυκτά δομής 2:1. Αποτελούνται, δηλαδή, από δύο φύλλα τετραέδρων $[SiO_4]^{4-}$, τα οποία εμπεριέχουν μια στρώση κατιόντων Al^{3+}, Mg^{2+} ή Fe^{2+}, σε οκταεδρική διάταξη, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 1.



Εικόνα 1. Κρυσταλλικό πλέγμα μοντμοριλλονίτη.

Τα φύλλα του μοντμοριλλονίτη συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals. Οι δυνάμεις αυτές αποτελούν τις ασθενέστερες όλων των δεσμών και απαντώνται πολύ συχνά στα ορυκτά. Όμως χάρις σε αυτές τις δυνάμεις ο μοντμοριλλονίτης οφείλει πολλές από τις ιδιότητες του.

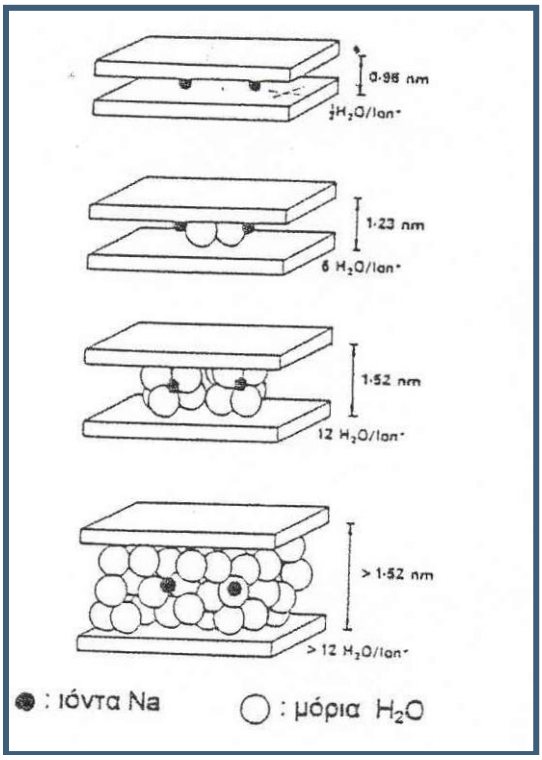
Όταν τα ιόντα πυριτίου (Si^{4+}) του κέντρου των τετραέδρων υποκατασταθούν από ιόντα μικρότερου σθένους, για παράδειγμα από ιόντα αργιλίου (Al^{3+}), ή όταν τα ιόντα αργιλίου (Al^{3+}) των οκταέδρων υποκατασταθούν από δισθενή κατιόντα, όπως τα ιόντα μαγνησίου

(Mg^{2+}) και σιδήρου (Fe^{2+}), τότε δημιουργείται περίσσεια αρνητικών φορτίων, τα οποία εξουδετερώνονται με δέσμευση άλλων κατιόντων, υπό ανταλλάξιμη μορφή, προκειμένου να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία. Έτσι, ο μοντμοριλλονίτης αποκτά την τάση να προσροφά και να συγκρατεί κατιόντα [κυρίως νατρίου (Na^{+}) και ασβεστίου (Ca^{2+})], ανάλογα με την παρουσία τους στο περιβάλλον του.

Στον ακόλουθο τύπο φαίνεται, παραστατικά, η δέσμευση ιόντων νατρίου (Na^{+}), και ο σχηματισμός του νατριούχου μοντμοριλλονίτη.

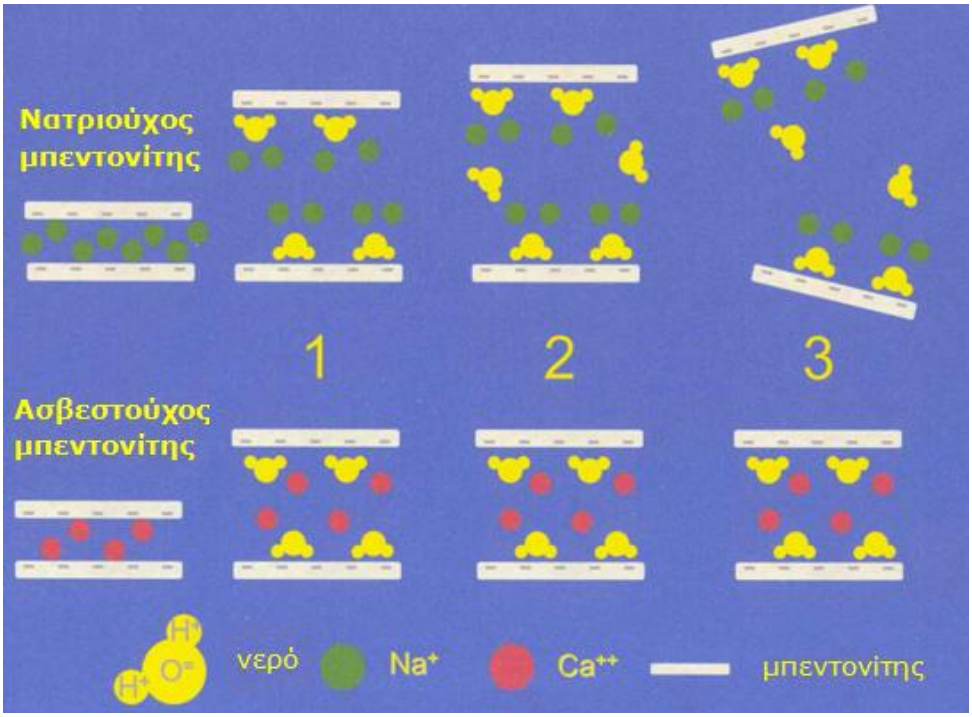
$$(OH)2(Al_{1.67}\ Mg_{0.33})Si_4O_{10}$$
$$/$$
$$Na_{0.33}$$

Ο μοντμοριλλονίτης προσροφά πολλά μόρια νερού τόσο στην επιφάνειά του όσο, κυρίως, στον διαστρωματικό του χώρο, λόγω των ασθενών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυστάλλων του, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.



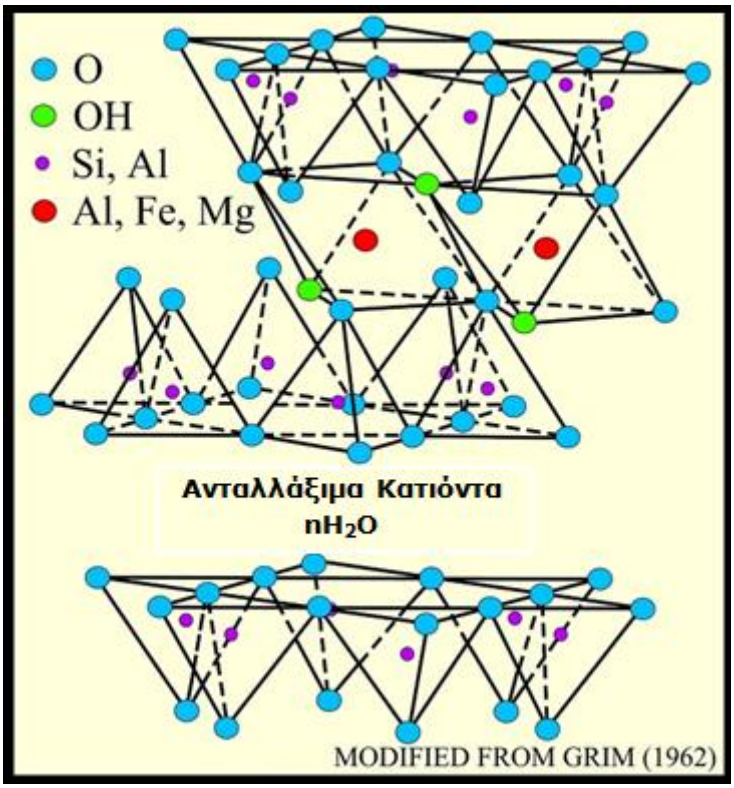
Εικόνα 2. Διαδοχικά στάδια προσρόφησης ύδατος από νατριούχο μοντμοριλλονίτη.

Έτσι, τα μόρια του νερού τα οποία εισδύουν μεταξύ των κρυστάλλων προκαλούν την απομάκρυνση των κρυστάλλων αυτών μέχρι την πλήρη διασπορά τους σε ιξώδες αιώρημα (εικόνα 3).



Εικόνα 3. Διασπορά του μπεντονίτη. (Περράκη, 2007)

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες του μοντμοριλλονίτη, και κατ' επέκταση του μπεντονίτη, οφείλονται στη δομή του πλέγματός του (εικόνα 4), όπως επίσης και στα προσροφημένα κατιόντα. Οι ιδιότητες αυτές παρουσιάζονται αναλυτικά στις επόμενες παραγράφους. *(Grim, 1968) (Grim, et al., 1978)*



Εικόνα 4. Κρυσταλλική δομή του μοντμοριλλονίτη.

2.2. Ιδιότητες

Ο μπεντονίτης οφείλει τις ιδιότητες του κυρίως στο βασικό ορυκτολογικό του συστατικό, τον μοντμοριλλονίτη, αλλά και στα άλλα συνυπάρχοντα ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών (μπαϊντελλίτη, νοντρονίτη, εκτορίτη, σαπονίτη). Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες του μοντμοριλλονίτη οφείλονται στη δομή του πλέγματός του, όπως επίσης και στα προσροφημένα κατιόντα.

Η ευρεία χρήση του μπεντονίτη οφείλεται στις παρακάτω χαρακτηριστικές του ιδιότητες:

- Μεγάλη προσροφητική ικανότητα.
- Υψηλή πλαστικότητα.
- Δυνατότητα ιοντοανταλλαγής.
- Θιξοτροπία σε ιξώδη αιωρήματα.
- Κολλοειδείς ιδιότητες.

2.2.1. Προσροφητική ικανότητα

Όλα τα αργιλικά ορυκτά έχουν την ικανότητα να προσροφούν νερό και να διογκώνονται, ενώ το ποσοστό του νερού που προσροφάται εξαρτάται από το είδος του αργιλικού ορυκτού, την κοκκομετρία του, κτλ.

Πιο συγκεκριμένα, για τον μοντμοριλλονίτη, το ποσοστό αυτό είναι μεγάλο, λόγω των ασθενών δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των διαδοχικών του στρωμάτων. Το ποσοστό αυτό είναι συνάρτηση του είδους των κατιόντων που βρίσκονται δεσμευμένα στο διαστρωματικό του χώρο, αλλά το φαινόμενο λαμβάνει χώρα ανεξάρτητα από το είδος των κατιόντων. Το ποσοστό εξαρτάται, δηλαδή, από το είδος του ανταλλάξιμου ιόντος, από το μέγεθος και το σθένος του ιόντος, καθώς και από το μέγεθος και τη θέση του φορτίου των διαδοχικών φύλλων του πυριτίου.

Η ενυδάτωση των εσωτερικών επιφανειών των σμεκτιτών λαμβάνει χώρα σταδιακά, όταν οι συγκεκριμένες άργιλοι υποβάλλονται σε αυξανόμενα επίπεδα υγρασίας. Οι περισσότεροι ερευνητές πιστεύουν πως όταν το ποσοστό του νερού που προσροφάται είναι μικρό, τα μόρια του νερού είναι διατεταγμένα με έναν άριστο τρόπο.

Η ενυδάτωση των σμεκτιτών ελέγχεται από τρεις παράγοντες, σύμφωνα με τους MacEwan και Wilson, οι οποίοι είναι οι παρακάτω:

- Το μέγεθος της αρνητικής φόρτισης στην επιφάνεια του διαστρωματικού χώρου.
- Τα ανταλλάξιμα κατιόντα που απαντώνται μεταξύ των επιφανειών του διαστρωματικού χώρου και εξισορροπούν την ολική αρνητική φόρτιση στην επιφάνεια του στρώματος.
- Την αλληλεπίδραση των μορίων του νερού με τα κατιόντα και με την επιφάνεια του διαστρωματικού χώρου του αργιλικού ορυκτού. *(MacEwan, et al., 1980)*

Η τελική ολική αρνητική φόρτιση καθώς και η προέλευση αυτής της φόρτισης παίζουν σημαντικό ρόλο στα σημεία εντόπισης των κατιόντων στην επιφάνεια του στρώματος, ειδικά εκείνων που έχουν πολλά σθένη. Η φόρτιση η οποία είναι αποτέλεσμα της τετραεδρικής υποκατάστασης του ιόντος του πυριτίου από το ιόν του αργιλίου, προκαλεί τη διάταξη των κατιόντων στα φύλλα του πυριτίου. Η τάση διάταξης των κατιόντων δεν συναντάται σε σμεκτίτες με οκταεδρική υποκατάσταση, καθώς το καθαρό φορτίο είναι τυχαία διανεμημένο στα οξυγόνα επιφανείας. Το γεγονός αυτό είναι σημαντικό στη βιομηχανική χρήση των σμεκτιτών μιας και επηρεάζει τη διόγκωση.

Ο τύπος των ανταλλάξιμων κατιόντων και η τάση της διόγκωσης τους έχουν σημαντική επίδραση στη διάταξη των μορίων νερού και στο ανώτερο πάχος μέχρι του οποίου μπορούν να αναπτυχθούν τα προσανατολισμένα στρώματα νερού. Πολλοί ερευνητές έχουν αποδείξει πως τα πολυσθενή κατιόντα προάγουν τις στερεές δομές των πρώτων προσροφημένων στρωμάτων νερού, αλλά καθώς προσροφούνται επιπλέον στρώματα νερού, αυτά τα κατιόντα προκαλούν την αταξία ή δρουν ώστε να καταστήσουν το προσροφημένο νερό πιο ρευστό. Αντίθετα, μονοσθενή κατιόντα όπως του νατρίου (Na^+) και του λιθίου (Li^+), τείνουν να ενισχύουν τη στερεή δομή των στρωμάτων νερού, πιθανότατα γιατί διαχωρίζονται από την επιφάνεια των στρωμάτων. Όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός του διαχωρισμού, τόσο λιγότερο διασπούν την ημικρυσταλλική δομή των στρωμάτων νερού, καθώς αυτά τα ιόντα είναι διαλυμένα στη δομή του νερού.

Το 1959, οι White και Pichler, ανακάλυψαν πως για τους σμεκτίτες που έχουν ξεραθεί στον αέρα και διαθέτουν ιόντα μαγνησίου (Mg^{2+}) και ασβεστίου (Ca^{2+}) ως προσροφημένα ιόντα, παρατηρείται μια αρχική γρήγορη προσρόφηση νερού, έως εκείνο το όριο του υγρού, ή και λίγο περισσότερο από αυτό, μετά από το οποίο λαμβάνει χώρα ελάχιστη περαιτέρω προσρόφηση. Όταν όμως είναι τα προσροφημένα ιόντα του νατρίου (Na^+) και του λιθίου (Li^+), δεν παρατηρείται καμία διακοπή στο βαθμό προσρόφησης, ενώ το νερό μπορεί να συνεχίζει να προσροφάται πολύ μετά του ορίου του υγρού. *(White, et al., 1959)*

Στους φυσικούς σμεκτίτες, η μέγιστη δυνατότητα προσρόφησης νερού δεν συνδέεται πάντα άμεσα με τη μέγιστη περιεκτικότητα σε νάτριο. Η μεγίστη προσρόφηση μερικές φορές επιτυγχάνεται όταν το 20% ή το 25% των συνολικών ανταλλάξιμων ιόντων είναι ιόντα του ασβεστίου (Ca^{2+}) και του μαγνησίου (Mg^{2+}). Από αυτή την σχέση, γίνεται αντιληπτό ότι τα ιόντα του ασβεστίου (Ca^{2+}) και του μαγνησίου (Mg^{2+}) είναι δυνατό να ενδυναμώσουν τη δομή των στρωμάτων του νερού που είναι πιο κοντά στα φύλλα του πυριτίου, γεγονός το οποίο με τη σειρά του επιτρέπει την ανάπτυξη μεγαλύτερου αριθμού στρωμάτων νερού τα οποία έχουν ενισχυθεί από το ιόν του νατρίου.

Από τα παραπάνω, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πώς οι φυσικοί σμεκτίτες διακρίνονται σε διογκωμένους και μη, ανάλογα με το είδος και την αναλογία των ανταλλάξιμων ιόντων των νατρίου, ασβεστίου και μαγνησίου που είναι παρόντα.

Στην Ευρώπη, όπου τα κοιτάσματα νατριούχου μπεντονίτη είναι σπάνια, πραγματοποιείται αλλαγή του ασβεστομαγνησιούχου μπεντονίτη σε νατριούχο, με σκοπό την εκμετάλλευση της διογκωσιμότητας του. Η ιοντοεναλλαγή λαμβάνει χώρα με την ανάμιξη ανθρακικού νατρίου με ακατέργαστο υγρό μπεντονίτη, με τη χρήση διαφόρων μηχανικών μεθόδων.

Γενικότερα στην Ευρώπη, οι σμεκτίτες, ενεργοποιούνται με τη χρήση διαφόρων μορφών εκβολής. Η εκβολή επενεργεί στις περισσότερες εσωτερικές επιφάνειες και τις καθιστά προσβάσιμες ώστε να πραγματοποιηθεί η ιοντοεναλλαγή.

2.2.2.Πλαστικότητα

Ο όρος αυτός αφορά την ιδιότητα του μίγματος αργίλου και νερού να μορφοποιείται κάτω από την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων και να διατηρεί αυτή τη μορφή μετά την ξήρανση και την έψηση.

Όταν ο μπεντονίτης έρχεται σε επαφή με το νερό, περιβάλλεται από ένα λεπτό υδάτινο υμένιο, εξαιτίας του οποίου εξασθενούν οι δυνάμεις συνοχής και ελαττώνεται η τριβή, με αποτέλεσμα το μίγμα αργίλου και νερού να γίνει πλαστικό.

Η πλαστικότητα εξαρτάται από:

- Τη μορφή των σωματιδίων.
- Τις δυνάμεις που συνδέουν τα σωματίδια μεταξύ τους, οι οποίες, όσον αφορά τον μοντμοριλλονίτη, είναι αρκετά ασθενείς.
- Το είδος των προσροφημένων ιόντων.
- Το πάχος των υδάτινων υμένων.

2.2.3.Ιοντοεναλλαγή

Για να πραγματοποιηθεί ιοντοεναλλαγή είναι απαραίτητο να υπάρχουν και ανταλλάξιμα ιόντα. Τα πιο συνήθη ανταλλάξιμα ιόντα είναι τα ιόντα του ασβεστίου (Ca^{2+}), μαγνησίου (Mg^{2+}), νατρίου (Na^{+}) και του υδρογόνου (H^{+}), καθώς και ιόντα όπως το ιόν του καλίου (K^{+}) και του λιθίου (Li^{+}) τα οποία απαντώνται σε ορισμένους σμεκτίτες ως ανταλλάξιμα ιόντα. Έχει παρατηρηθεί πως η περιεκτικότητα ορισμένων σμεκτιτών σε ανταλλάξιμα ιόντα μαγνησίου (Mg^{2+}) είναι αρκετά μεγάλη, όπως επίσης έχει παρατηρηθεί και η συνύπαρξη των ιόντων ασβεστίου (Ca^{2+}) και μαγνησίου (Mg^{2+}). Είναι σπάνιες οι περιπτώσεις όπου ο αριθμός των ανταλλάξιμων ιόντων μαγνησίου (Mg^{2+}) υπερβαίνει αυτόν των ιόντων ασβεστίου (Ca^{2+}). Η συμπεριφορά των ανταλλάξιμων ιόντων ασβεστίου (Ca^{2+}) και μαγνησίου (Mg^{2+}) είναι παρόμοια, ίσως επειδή έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά ενυδάτωσης. Εκτός αυτού, μεταξύ των διαθέσιμων εμπορικών αποθεμάτων σμεκτιτών, είναι μεγαλύτερο το ποσοστό των αποθεμάτων που περιέχουν ιόντα ασβεστίου (Ca^{2+}) και μαγνησίου (Mg^{2+}) ως ανταλλάξιμα ιόντα, από εκείνων που περιέχουν ιόντα νατρίου (Na^{+}) και υδρογόνου (H^{+}).

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα ορίζεται ως η ικανότητα που έχουν γενικότερα τα αργιλικά ορυκτά να προσροφούν και να συγκρατούν ορισμένα ιόντα, τα οποία υπό ορισμένες συνθήκες είναι δυνατόν να τα ανταλλάξουν με ιόντα άλλων στοιχείων που βρίσκονται στη δομή τους. Η διαδικασία της ιοντοεναλλαγής είναι αντιστρεπτή. Η ιδιότητα αυτή αποτελεί μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες του μπεντονίτη. Πιο συγκεκριμένα, εάν σε έναν ασβεστούχο μπεντονίτη προστεθεί ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) , τότε τα ιόντα του ασβεστίου (Ca^{2+}) θα ανταλλαχθούν με τα ιόντα του νατρίου (Na^{+}) σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση:

$$Ca - \mu\pi\varepsilon\nu\tau o\nu\acute{\iota}\tau\eta\varsigma + Na_2CO_3 \rightarrow Na - \mu\pi\varepsilon\nu\tau o\nu\acute{\iota}\tau\eta\varsigma + CaCO_3$$

Το παραγόμενο προϊόν έχει μεγαλύτερη πλαστικότητα. Εξάλλου η ιοντοεναλλακτική ικανότητα επιδρά και στη συνοχή του μορφοποιημένου αργιλικού υλικού, διότι επηρεάζει την ανάπτυξη των δυνάμεων συνοχής μεταξύ των αργιλικών κόκκων. Η τιμή της εν λόγω ιδιότητας είναι χαρακτηριστική για τις διάφορες ομάδες των αργιλικών υλικών και μετριέται σε meq/g. Πιο συγκεκριμένα ο μοντμοριλλονίτης παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές αυτής της ιδιότητας με 0,8 – 1,5 meq/g. Η τιμή αυτής της ιδιότητας για τον μοντμοριλλονίτη οφείλεται κατά 80% σε φορτία που είναι επακόλουθα δομικών υποκαταστάσεων και κατά 20% σε φορτία από ατελείς χημικούς δεσμούς στις κορυφές των κρυστάλλων, σύμφωνα με τους Weaver και Pollard. *(Weaver, et al., 1973)*

Τέλος, τα ανταλλάξιμα ιόντα παίζουν κυρίαρχο ρόλο στις εμπορικές χρήσεις των σμεκτιτών, καθώς συνδέονται άμεσα με την διογκωσιμότητα τους. Όταν το ιόν του νατρίου (Na^{+}) είναι το επικρατέστερο ιόν, οι σμεκτίτες, ανεξάρτητα από το είδος, έχουν μεγάλη διογκωσιμότητα, διότι το ιόν του νατρίου (Na^{+}) συμβάλλει θετικά στην ανάπτυξη πολλών προσανατολισμένων στρωμάτων νερού στον διαστρωματικό χώρο. Η ενυδάτωση που συνδέεται με το ιόν του νατρίου (Na^{+}) μπορεί να προκαλέσει διόγκωση σε τέτοιο βαθμό, ώστε να προκαλέσει διαχωρισμό των κρυστάλλων του σμεκτίτη, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την διασπορά και την ανάπτυξη κολλοειδών ιδιοτήτων, δηλαδή μεγάλου συντελεστή ιξώδους. Από την

άλλη πλευρά, οι μπεντονίτες που έχουν παρόμοια εσωτερική δομή, αλλά διαθέτουν ιόντα ασβεστίου (Ca^{2+}) και μαγνησίου (Mg^{2+}) ως ανταλλάξιμα ιόντα, έχουν μικρή διογκωσιμότητα, ακόμα και όταν ενυδατωθούν πλήρως. *(Harben) (Budjak, et al., 1998).*

2.2.4. Θιξοτροπία

Η θιξοτροπία είναι μια ιδιότητα που χαρακτηρίζει τα αργιλικά ορυκτά που έχουν μικρό μέγεθος, όπως ο μοντμοριλλονίτης. Έτσι, κατά την ανάμιξη του μπεντονίτη με περίσσεια νερού σχηματίζεται ένα αιώρημα, το οποίο μετά από σύντομο χρονικό διάστημα γίνεται πυκνότερο σχηματίζοντας ένα πήκτωμα. Το πήκτωμα δε ρέει υπό κλίση, εάν όμως ανακινηθεί, μετατρέπεται ξανά σε αιώρημα. Αυτή η μετατροπή από την υγρή στη στερεή κατάσταση μπορεί να επαναλαμβάνεται. Η ιδιότητα αυτή του μπεντονίτη ονομάζεται θιξοτροπία και αφορά το γεγονός ότι τα αιωρούμενα αργιλικά ορυκτά σταδιακά παίρνουν τέτοιες θέσεις, ώστε να σχηματίζουν ένα σκελετό. Ο σχηματισμός αυτός γίνεται με τέτοιο τρόπο, ώστε τα μόρια του νερού να εγκλωβίζονται στα κενά που δημιουργούνται ανάμεσα στα αργιλικά ορυκτά και να μη μπορούν να κινηθούν ελεύθερα. Κάθε χτύπημα μπορεί να χαλάσει αυτό το σκελετό και έτσι το αιώρημα μπορεί να κινηθεί και πάλι ελεύθερα. *(Odom, 1984)*

2.2.5.Κολλοειδείς ιδιότητες

Η προσθήκη μικρής ποσότητας μπεντονίτη σε νερό συνεπάγεται διαχωρισμό και διασπορά των κρυστάλλων, λόγω των χημικών και ενυδατικών ιδιοτήτων του. Αυτό οδηγεί, σε συνδυασμό με το υπάρχον ηλεκτρικό φορτίο, σε αμοιβαία απώθηση τα σωματίδια και, λόγω του μικρού μεγέθους των κρυστάλλων, σε μια κατάσταση που μπορεί να χαρακτηρισθεί ως κολλοειδής.

Η προσθήκη μπεντονίτη σε νερό με αναλογία 5-6% οδηγεί στη δημιουργία ρευστού με μεγάλο ιξώδες, δηλαδή μεγάλη αντίσταση στη ροή. Όταν απομακρυνθεί η διατμητική τάση που εξασκείται από αυτή τη ρευστή φάση, τότε τα σμηκτικά σωματίδια σχηματίζουν δομή πηκτώματος. *(Περράκη, 2007)*

Το ιξώδες που αναπτύσσουν οι νατριούχοι μπεντονίτες οφείλεται κυρίως στο μικρό μέγεθος των σωματιδίων, στη μεγάλη επιφάνεια τους και στη μεγάλη ικανότητα διασποράς καθώς και στα ηλεκτρικά φορτία που αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων. Αντίθετα, οι μπεντονίτες που περιέχουν ως ανταλλάξιμα ιόντα κατιόντα του ασβεστίου (Ca^{2+}) και μαγνησίου (Mg^{2+}) δεν αναπτύσσουν ούτε υψηλό ιξώδες, ούτε θιξοτροπική συμπεριφορά όταν βρίσκονται σε μορφή υδατικών κολλοειδών διαλυμάτων. Οι κολλοειδείς ιδιότητες των μπεντονιτών αυτών δύνανται να τροποποιηθούν με την ενεργοποίηση τους. *(Odom, 1984)*

Η διαφορά μεταξύ αυτών των δύο περιπτώσεων έγκειται στο γεγονός ότι η επίδραση της αντικατάστασης των ιόντων του ασβεστίου (Ca^{2+}) και μαγνησίου (Mg^{2+}) από ιόντα νατρίου (Na^{+}) δεν είναι πάντοτε προβλέψιμη και δεν συνεπάγεται πάντα βελτίωση των κολλοειδών ιδιοτήτων των μπεντονιτών. Παρόλα αυτά, οι κολλοειδείς ιδιότητες των μπεντονιτών παίζουν καθοριστικό ρόλο στη χρήση τους ως συνδετικά υλικά.

2.3. Χρώμα

Το χρώμα του μπεντονίτη είναι συνήθως κίτρινο-πράσινο ή γκρι κοντά στην επιφάνεια του εδάφους και οφείλεται στην ύπαρξη τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}), ενώ σε βάθος μικρότερο των 10 μέτρων, το χρώμα γίνεται μπλε-πράσινο και οφείλεται στο γεγονός ότι στα βαθύτερα στρώματα ο σίδηρος εμφανίζεται ως δισθενής (Fe^{2+}). Επειδή, η οξείδωση προχωρεί μέσω των ρωγμών του εδάφους, είναι δυνατόν να συναντήσουμε και στα βαθύτερα στρώματα μπεντονίτη με κιτρινο-πράσινο χρώμα. *(Περράκη, 2007) (Grim, et al., 1978)*

2.4. Κατηγορίες μπεντονίτη

Οι φυσικοί μπεντονίτες, ανάλογα με το εάν το υπό ανταλλάξιμη μορφή επικρατούν κατιόν στο μοντμοριλλονίτη, είναι το ιόν του ασβεστίου (Ca^{2+}) ή το ιόν του νατρίου (Na^{+}), χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες.

- Τους **<u>νατριούχους-μπεντονίτες</u>** ή ισχυρά διογκούμενους μπεντονίτες, ή "Wyoming type", οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι και το 20-πλάσιο του αρχικού ξηρού όγκου τους. Όταν υπάρχει περίσσεια ύδατος, οι μπεντονίτες αυτοί παραμένουν ως αιωρήματα.
- Τους **<u>ασβεστούχους-μπεντονίτες</u>** (στην κατηγορία αυτή ανήκουν και οι καλιούχοι-μπεντονίτες) ή "μη διογκούμενους μπεντονίτες" ή "μεταμπεντονίτες", οι οποίοι προσροφούν περισσότερο νερό από άλλες αργίλους, όμως δεν διογκώνονται σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν γρήγορα στο νερό.

Μεταξύ των δύο κατηγοριών στη φύση υπάρχουν πολλές ενδιάμεσες μεταβατικές μορφές. Η διαφορά τους οφείλεται κυρίως στη σχέση των περιεχομένων οξειδίων του αργιλίου προς τα αλκάλια. Όσο περισσότερα αλκάλια περιέχει ένας μπεντονίτης, γεγονός που σημαίνει αντίστοιχη μείωση των οξειδίων του αλουμινίου (Al_2O_3), του σιδήρου (Fe_2O_3), κτλ, τόσο εντονότερη είναι η διογκωσιμότητα του.

Οι νατριούχοι μπεντονίτες παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά, όσον αφορά τη διογκωσιμότητα, τη διασπορά, το ιξώδες, κτλ, σε σχέση με τους ασβεστούχους μπεντονίτες. Αυτό συμβαίνει διότι τα κατιόντα του νατρίου (Na^{+}) που βρίσκονται στο διαστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη, δεδομένου ότι είναι μονοσθενή, δεσμεύουν από ένα, μόνο, από τα υπάρχοντα, στο χώρο αυτό, ελεύθερα αρνητικά σθένη. Αντίθετα, τα κατιόντα του ασβεστίου (Ca^{2+}), ως δισθενή, δεσμεύουν δύο αρνητικά σθένη, τα οποία συνήθως ανήκουν σε διαφορετικά στρώματα. Έτσι, τα κατιόντα του νατρίου (Na^{+}), δεδομένου ότι είναι δεσμευμένα σε ένα μόνο στρώμα επιτρέπουν ελευθερία κίνησης των αργιλικών σωματιδίων και κατ' επέκταση καλύτερη διασπορά, ιξώδες, κτλ, ενώ τα κατιόντα του ασβεστίου (Ca^{2+}) δεδομένου ότι, συνήθως, συνδέουν μεταξύ τους ζεύγη στρωμάτων, συντελούν στην κροκίδωση του υλικού. *(Lagaly, 1989)*

Αντίστοιχη συμπεριφορά με τα κατιόντα του ασβεστίου (Ca^{2+}) έχουν και τα κατιόντα μαγνησίου (Mg^{2+}).

Οι μπεντονίτες των οποίων η περιεκτικότητα σε ασβέστιο, κυρίως, αλλά και σε ανταλλάξιμο μαγνήσιο είναι υψηλή, ενώ αντίθετα, η περιεκτικότητά τους σε νάτριο είναι χαμηλή, χαρακτηρίζονται ως "μπεντονίτες κατώτερης ποιότητας". Προκειμένου οι ασβεστούχοι και οι μαγνησιούχοι μπεντονίτες να αποκτήσουν καλύτερες ρεολογικές ιδιότητες, είναι απαραίτητη η ενεργοποίησή τους, η μετατροπή τους, δηλαδή, σε νατριούχους μπεντονίτες, σύμφωνα με τις παρακάτω χημικές αντιδράσεις:

$$Ca\text{-μπεντονίτης} + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + Na\text{-μπεντονίτης}$$

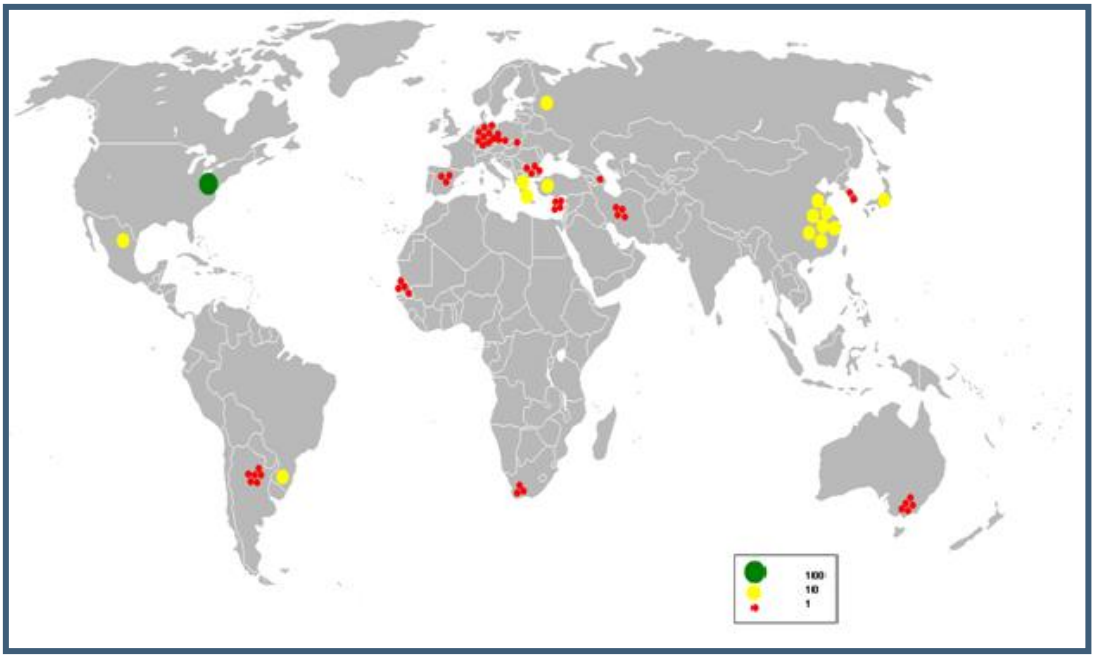
$$Mg\text{-μπεντονίτης} + Na_2CO_3 \rightarrow MgCO_3 + Na\text{-μπεντονίτης}$$

Με την ανταλλαγή ιόντων ασβεστίου (Ca^{2+}) και μαγνησίου (Mg^{2+}) από ιόντα νατρίου (Na^{+}), αυξάνεται πάρα πολύ το όριο ρευστότητας *(Grim, 1968)*,γεγονός το οποίο, όπως ήδη αναφέρθηκε, οφείλεται στην αποσύνδεση των αργιλικών σωματιδίων παρουσία κατιόντων νατρίου (Na^{+}) *(Lagaly, 1989). (Περράκη, 2007) (Grim, et al., 1978)*.

2.5. Παραγωγή μπεντονίτη

Ο καλύτερης ποιότητας φυσικός νατριούχος μπεντονίτης παράγεται στις δυτικές Ηνωμένες Πολιτείες σε μια περιοχή μεταξύ των Black Hills της νότιας Dakota και Big Horn Basin στο Wyoming. Ο μπεντονίτης που παράγεται στην Ελλάδα, όπως και στην Αυστραλία, Ινδία, Ρωσία και Ουκρανία είναι νατριοασβεστούχος *(Wyoming state geological survey)*.

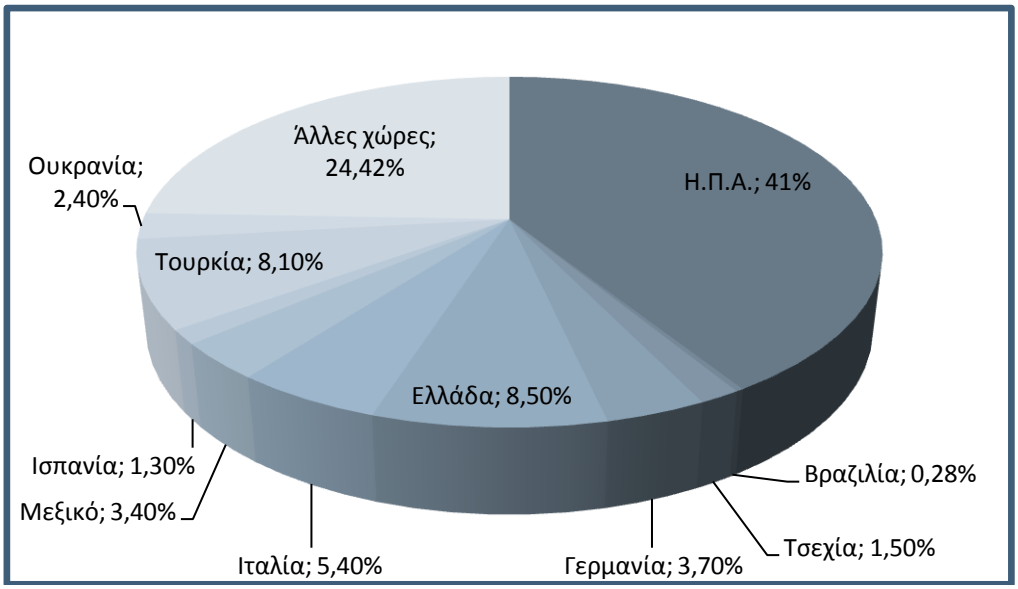
Στην εικόνα 5 παρουσιάζονται οι εξαγωγές μπεντονίτη που πραγματοποιήθηκαν το έτος 2005.



Εικόνα 5. Οι εξαγωγές του μπεντονίτη, το έτος 2005, ως ποσοστό του μεγαλύτερου παραγωγού (Η.Π.Α. 4.430.000tn)

Η χώρα μας παίζει καθοριστικό ρόλο στη παραγωγή του μπεντονίτη. Η μοναδική ελληνική εταιρεία που δραστηριοποιείται στο χώρο του μπεντονίτη κατά τα τελευταία 50 χρόνια είναι η S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε. η οποία αποτελεί σήμερα την μεγαλύτερη παραγωγό μπεντονίτη στην Ευρώπη καθώς και την μεγαλύτερη εξαγωγό εταιρία στον κόσμο. Τα κοιτάσματα της εταιρίας βρίσκονται στη Μήλο, τη Βαυαρία, τη Βουλγαρία, τη Γεωργία και την Ουγγαρία, ενώ τα τελικά της προϊόντα διανέμονται από ένα δίκτυο θυγατρικών και συνδεδεμένων εταιριών με εγκαταστάσεις παραγωγής στη Γερμανία, τη Γαλλία, την Ουγγαρία, τη Γεωργία, την Ιταλία , τη Βουλγαρία την Ισπανία και τις Η.Π.Α.

Στο σχήμα της εικόνας 6 παρουσιάζεται η παγκόσμια παραγωγή εξορυσσόμενου μπεντονίτη για το έτος 2009.



Εικόνα 6. Παγκόσμια παραγωγή μπεντονίτη το έτος 2009 (USGS).

Παρατηρείται ότι η Ελλάδα είναι η δεύτερη χώρα με τη μεγαλύτερη παραγωγή μπεντονίτη στον κόσμο, μετά την Αμερική και η πρώτη στην Ευρώπη, με συνολική παραγωγή, για το έτος 2009, 850.000 τόνους. *(Virta, 2010)*

Η κρίση που πλήττει την παγκόσμια οικονομία από το προηγούμενο έτος έχει άμεσες επιδράσεις και στην παραγωγή μπεντονίτη, μιας και η παραγωγή έπεσε στη χώρα μας κατά 100.000 τόνους σε σχέση με το 2008, δηλαδή 11%, ενώ αντίστοιχα όμως επηρεάστηκε και η παγκόσμια παραγωγή, όπως φαίνεται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1. Παγκόσμια παραγωγή μπεντονίτη για τα έτη 2008 και 2009.

Χώρα	Έτος 2008 (10^3tn)	Έτος 2009 (10^3tn)	Μείωση παραγωγής (%)
Η.Π.Α.	4900	4100	16
Βραζιλία	32	28	13
Τσεχία	174	150	14
Γερμανία	414	370	11
Ελλάδα	950	850	11
Ιταλία	599	540	10
Μεξικό	375	340	9
Ισπανία	150	130	13
Τουρκία	900	810	10
Ουκρανία	300	240	20
Άλλες χώρες	2906	2442	16
Σύνολο	11700	10000	15

2.6. Χρήσεις

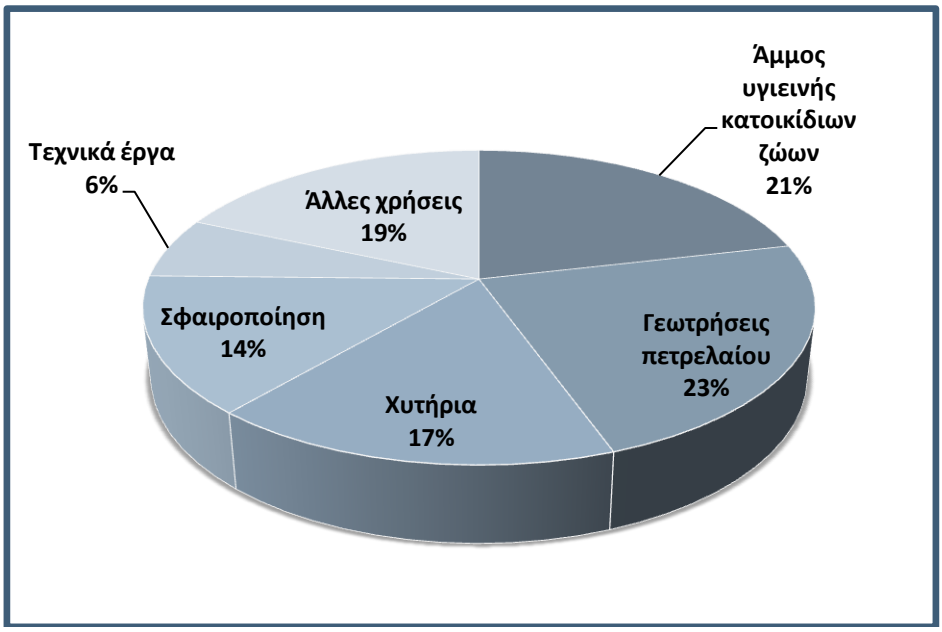
Αρχικά, ο μπεντονίτης χρησιμοποιήθηκε στις γεωτρήσεις πετρελαίου και στη συνέχεια αποδείχτηκε ένα ιδιαίτερα σημαντικό συστατικό για την παραγωγή χυτών μετάλλων και για τη σφαιροποίηση σιδηρομεταλλεύματος με αντίστοιχες εφαρμογές στα χυτήρια και την παραγωγή σιδήρου. Επιπλέον, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται πλέον σε τεχνικά έργα, στη βιομηχανία των προσροφητικών υλικών, καθώς και στη χαρτοβιομηχανία, στη χρωματοβιομηχανία, στη βιομηχανία τροφίμων και κεραμικών. Επομένως, οι μπεντονίτες έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Οι χρήσεις τους μπορούν να χωρισθούν σε συμβατικές και ειδικές, όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 2:

Πίνακας 2 Χρήσεις μπεντονίτη.

Συμβατικές Χρήσεις	Ειδικές Χρήσεις
Χυτήρια	Βιομηχανία Χάρτου
Γεωτρήσεις πετρελαίου	Διήθηση και αποχρωματισμός
Τεχνικά έργα	Οικιακή χρήση
Σφαιροποίηση	Χρώματα
	Κεραμικά
	Καθαρισμός υδάτων
	Ρύθμιση εδαφών

Στις συμβατικές χρήσεις διοχετεύεται το μεγαλύτερο ποσοστό του παραγόμενου μπεντονίτη, ενώ στις ειδικές χρήσεις ανήκουν οι πιο εξειδικευμένες χρήσεις, κάποιες από τις οποίες μπορεί να βρίσκονται ακόμα σε πειραματικό στάδιο.

Στο σχήμα της εικόνας 7 παρουσιάζονται οι χρήσεις του μπεντονίτη στην Αμερική για το έτος 2007.



Εικόνα 7. Χρήσεις μπεντονίτη για το έτος 2007 στην Αμερική (USGS). ***(Virta, 2009)***

2.6.1.Συμβατικές εφαρμογές

2.6.1.1. Χυτήρια

Στα χυτήρια χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι χύτευσης των μετάλλων, ανάλογα με τον τύπο του κράματος και το μέγεθος των χυτών. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε μίγματα προϊόντων άνθρακα και άλλων πρόσθετων υλικών στην παραδοσιακή και πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο «εκμαγείων χυτηρίων» και δρα ως συνδετικό υλικό της άμμου στην κατασκευή των καλουπιών.

Οι μπεντονίτες αναμιγνύονται με χαλαζιακή άμμο και νερό σε ποσοστό 5-10%, για να καταστήσουν την άμμο πλαστική και συνεκτική, ώστε να μπορεί να διαμορφωθεί γύρω από ένα πρότυπο και να κατασκευαστεί ένα εκμαγείο συγκεκριμένων διαστάσεων και σχήματος. Στην προετοιμασία του εκμαγείου, το μείγμα μπεντονίτη – άμμου συνδέεται με μια ποικιλία μηχανισμών, με σκοπό να επιτευχθεί μεγαλύτερο πορώδες. Έτσι, το σύστημα μπεντονίτη – νερού λειτουργεί ως λειαντικό, ελαττώνοντας την τριβή μεταξύ των κόκκων της άμμου. Γενικά, οι ασβεστούχοι μπεντονίτες παρέχουν καλύτερη ρευστότητα από τους νατριούχους, αν και ο παράγοντας αυτός εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος και το σχήμα του κόκκου, καθώς και από τη σχετική υγρασία. *(Odom, 1984)*

Οι ιδιότητες των μπεντονιτών οι οποίες παίζουν καθοριστικό ρόλο στη χύτευση μετάλλων, είναι η υγρή και ξηρή αντοχή σε συμπίεση, η υγρή αντοχή σε εφελκυσμό, η αντοχή σε συμπίεση σε υψηλές θερμοκρασίες και η ρευστότητα του μίγματος άμμου – αργίλου – νερού.

2.6.1.2. Γεωτρήσεις Πετρελαίου

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στον πολφό των γεωτρήσεων πετρελαίου. Η χρήση του αυτή είναι η δεύτερη πιο διαδεδομένη.

Ο ρόλος του μπεντονίτη στις γεωτρήσεις είναι, κατά κύριο λόγο, να δρα σαν λιπαντικό στα κοπτικά άκρα των γεωτρυπάνων και να στεγανοποιεί τα τοιχώματα της γεώτρησης. Επίσης, λόγω της θιξοτροπίας του, χρησιμοποιείται στον καθαρισμό των τοιχωμάτων αυτών.

Επομένως οι φυσικές ιδιότητες που εκμεταλλεύεται αυτή η βιομηχανία είναι το ιξώδες και η θιξοτροπία. Υπάρχουν πολλά είδη οργανικών και ανόργανων ενώσεων που προστίθενται για να βελτιώσουν ή να ρυθμίσουν τις ιδιότητες των μπεντονιτών αυτών. Η αποτελεσματικότητα των ουσιών αυτών εξαρτάται από την ειδική επιφάνεια, τις κολλοειδείς και ιοντοεναλλακτικές ιδιότητες των μπεντονιτών, κτλ.

Οι μπεντονίτες που πληρούν τις προδιαγραφές (πίνακας 3) του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου (A.P.I.) και του Συνδέσμου Εταιριών Υλικών Πετρελαίου (O.C.M.A.) για να χρησιμοποιηθούν στο συγκεκριμένο τομέα, βρίσκονται σε σχετικά περιορισμένες γεωγραφικά τοποθεσίες. Παρόλα αυτά υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν για αυτό το σκοπό και άλλα κοιτάσματα με τις κατάλληλες τροποποιήσεις. Για παράδειγμα, αν ορισμένοι νατριούχοι μπεντονίτες ή ενεργοποιημένοι ασβεστούχοι διαθέτουν την απαίτηση σε απώλεια υγρών που θέτει το Αμερικάνικο Ινστιτούτο Πετρελαίου (A.P.I.), τότε με την προσθήκη κατάλληλου πολυμερούς μπορούν να αποκτήσουν και το αναγκαίο ελάχιστο ιξώδες. *(Odom, 1984)*

Πίνακας 3 Προδιαγραφές μπεντονίτη σύμφωνα με API και OCMA.

Παράμετρος	API	OCMA
Περιστροφικό ιξωδόμετρο 600 rpm*	30, min	30, min
Αναλογία ορίου διαρροής - πλαστικού ιξώδες*	3, max	6, max
Όγκος διηθήματος	15 ml	16 ml
Ίζημα>75μm	4%, max	2,5%, max
Υγρασία	10% max	13% max

*Μετρήσεις που έγιναν σε αιωρήματα 22,5 g μπεντονίτη σε 350 ml νερό.

Η ζήτηση του μπεντονίτη για τη συγκεκριμένη χρήση συνδέεται κυρίως με τις δραστηριότητες παραγωγής πετρελαίου, αλλά χρησιμοποιείται και στις υδρογεωτρήσεις καθώς και στις γεωθερμικές γεωτρήσεις.

2.6.1.3. Τεχνικά έργα

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο σε τεχνικά έργα, κατά κύριο λόγο ως θιξοτροπικό πρόσθετο, υποστηρικτικό και λιπαντικό μέσο σε διαφραγματικά τοιχώματα και θεμελιώσεις, σε σήραγγες, σε γεωτρήσεις οριζόντιας κατεύθυνσης και σε διάνοιξη μικροσηράγγων με τη μέθοδο προώθησης σωλήνων.

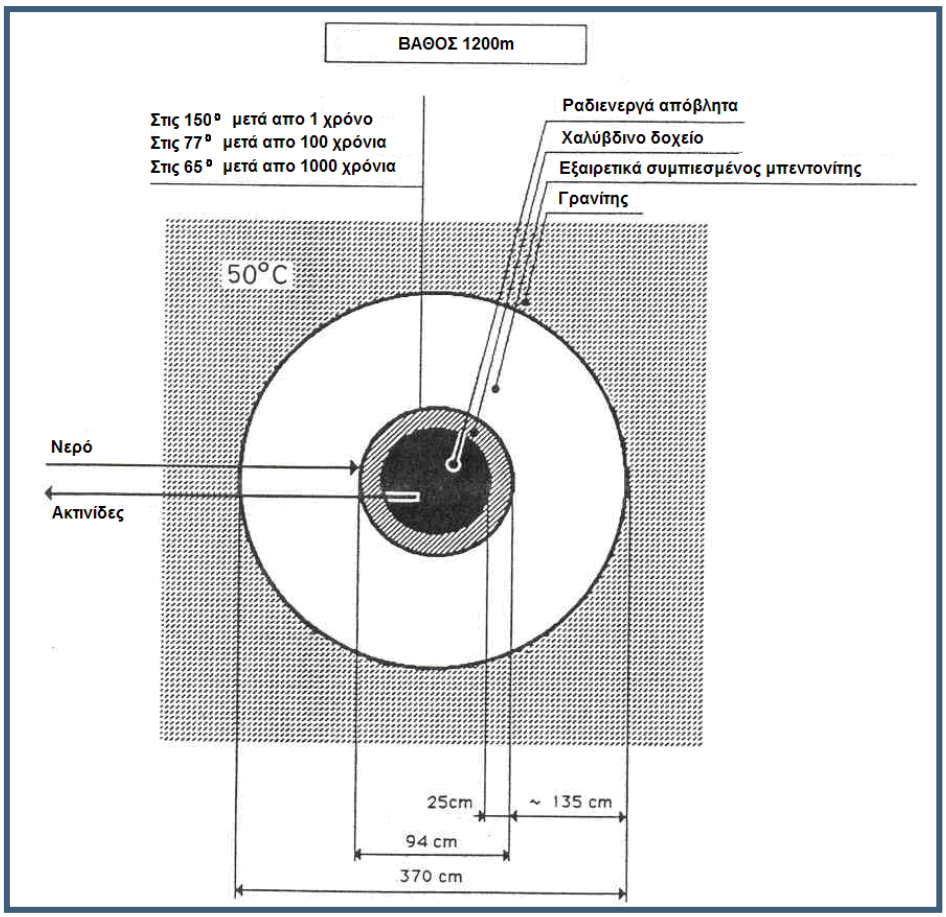
Επίσης, συμμετέχουν στην παρασκευή ρευστοκονιάματος για τη συγκόλληση ρωγμών και ασυνεχειών πετρωμάτων και εδαφών και παρεμποδίζουν το νερό να κινηθεί δια μέσου της άμμου, των χαλίκων και άλλων διαπερατών εδαφών.

Οι ιδιότητες των μπεντονιτών χάρις τις οποίες χρησιμοποιούνται στα τεχνικά έργα είναι κυρίως η θιξοτροπία, το ιξώδες, η στεγανότητα και η ελαστικότητα.

Εκτός αυτού, σύμφωνα με τις Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ο μπεντονίτης συνιστάται ως υλικό στεγανοποίησης στην κατασκευή και αποκατάσταση των χώρων ταφής απορριμμάτων, διασφαλίζοντας μακροχρόνια προστασία των υπόγειων υδάτων από ρυπαίνουσες ουσίες.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση του μπεντονίτη στην απομάκρυνση και την ταφή των ραδιενεργών αποβλήτων. Λόγω της πυροσυσσωμάτωσης (sintering) που παρουσιάζει ο μοντμοριλλονίτης κατά την πύρωση του στους 900 ^{o}C – 1.000^{o}C, χάνει την ιοντοανταλλακτική του ικανότητα και έτσι συγκρατεί σταθερά τα ραδιενεργά κατιόντα, τα οποία έχει προσλάβει λόγω ιοντοανταλλαγής, σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στην ταφή των ραδιενεργών αποβλήτων, κυρίως επειδή έχει τις παρακάτω ιδιότητες:

1. Λόγω της ***πλαστικής παραμόρφωσης*** την οποία παρουσιάζει, εμποδίζεται η μετάδοση υπερβολικών πιέσεων στα δοχεία με τα ραδιενεργά απόβλητα.
2. Λόγω της ***υδατοστεγανότητας*** του, περιορίζει την προσβολή των δοχείων που περιέχουν τα ραδιενεργά απόβλητα από το νερό για πάνω από 1.000 χρόνια (η τοξικότητα των αποβλήτων ελαττώνεται στο 1% της αρχικής τους τιμής).
3. Λόγω της ***ιοντοανταλλακτικής*** του ικανότητας, αυξάνεται ο χρόνος που απαιτείται ώστε οι ραδιενεργές ουσίες να διασχίσουν το στρώμα του μπεντονίτη (από 10^4 χρόνια σε 10^6 χρόνια). Έτσι, η τοξικότητα των περιεχομένων αποβλήτων μετά παρέλευση χρονικού διαστήματος 10.000 ετών αντιστοιχεί σε αυτή των φυσικών κοιτασμάτων.



Εικόνα 8. Χρήση μπεντονίτη στην ταφή ραδιενεργών αποβλήτων. ***(Περράκη, 2007).***

Επίσης, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται και ως υλικό χαμηλής διαπερατότητας για τη στεγανοποίηση της βάσης και της επικάλυψης των χωματερών, καθώς επίσης και για την κατασκευή περιφερειακών, καθέτων τοιχωμάτων που λειτουργούν ως διαφράγματα. Τέλος, τα προϊόντα του μπεντονίτη είναι απαραίτητα για την κατασκευή Γεωσυνθετικών Αργιλικών Επενδύσεων (GCLs).

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών, η αγορά του μπεντονίτη για τεχνικά έργα παρουσιάζει σημαντική ανάπτυξη, λόγω της αυξανόμενης ευαισθητοποίησης ως προς την καταλληλότητα του υλικού για τέτοιου είδους χρήσεις και την εντεινόμενη ανάγκη για έργα εξυγίανσης και προστασίας του περιβάλλοντος *(Περράκη, 2007)*.

2.6.1.4. Σφαιροποίηση

Οι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται, ευρέως, ως συνδετικό υλικό στη σφαιροποίηση του λειοτριβημένου σιδηρομεταλλεύματος, ζωοτροφών και άλλων λεπτόκοκκων υλικών. Προστίθενται σε ποσοστό περίπου 2% κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σφαιροποίησης, ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εφαρμογή αυτή, τόσο οι νατριούχοι όσο και οι ασβεστούχοι μπεντονίτες.

Ο εμπλουτισμός των φτωχών λεπτόκοκκων σιδηρομεταλλευμάτων απαιτεί μείωση του μεγέθους των κόκκων σε σημείο που να μπορούν να απομακρυνθούν οι προσμίξεις. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια των μπεντονιτών που λειτουργούν ως συνδετικό υλικό, το λεπτόκοκκο σιδηρομετάλλευμα σφαιροποιείται. Τα σφαιρίδια με τη σειρά τους χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη τροφοδοσίας των υψικαμίνων για την παραγωγή χυτοσιδήρου ή χάλυβα. Οι μπεντονίτες που χρησιμοποιούνται για τη σφαιροποίηση είναι

τόσο οι φυσικοί όσο και οι ενεργοποιημένοι νατριούχοι. Αυτό συμβαίνει, γιατί μόνο οι νατριούχοι μπεντονίτες μπορούν να σχηματίσουν ανθεκτικά σφαιρίδια που να έχουν την απαιτούμενη υγρή και ξηρή αντοχή καθώς επίσης και υψηλή αντοχή μετά από θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες. *(Χριστοδούλου, 1996)*

2.6.2.Ειδικές εφαρμογές

2.6.2.1. Βιομηχανία Χάρτου

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του χάρτου καθώς συμβάλλει στην απομάκρυνση ινών, χρωμάτων, ρητινών και άλλων βλαπτικών ουσιών από τον χαρτοπολτό. Σε συνδυασμό με πολυμερή, μπορεί να συμβάλλει στη βελτίωση της συνοχής των συστατικών του πολφού αλλά και στον καθαρισμό του κυκλώματος του νερού.

2.6.2.2. Διήθηση και αποχρωματισμός

Οι μπεντονίτες που χρησιμοποιούνται για τον αποχρωματισμό των ζωικών και φυτικών λιπών, των πετρελαιοειδών και των λιπαντικών καθώς και των παραφινών και άλλων ουσιών, είναι αυτοί που έχουν ως ανταλλάξιμα ιόντα τα ιόντα του μαγνησίου (Mg^{2+}) ή ασβεστίου (Ca^{2+}).

Η διήθηση των διαφόρων ελαίων ζωικής και φυτικής προέλευσης αποτελεί μια σημαντική αγορά για τους μπεντονίτες και κυρίως για τους όξινα ενεργοποιημένους, οι οποίοι θεωρούνται αποτελεσματικότεροι λόγω της μεγαλύτερης ειδικής τους επιφάνειας.

2.6.2.3. Οικιακή χρήση

Σε αντίθεση με τις προαναφερθείσες εφαρμογές, η χρήση του μπεντονίτη ως προσροφητικό υλικό ενδιαφέρει κυρίως τους καταναλωτές και όχι τόσο την αγορά βιομηχανικών προϊόντων. Στην Ευρώπη, οι προτιμήσεις των καταναλωτών και η τακτική που χρησιμοποιείται από την πλευρά των κυρίαρχων παραγωγών για την προώθηση των προϊόντων τους καθιστούν την αγορά άμμου υγιεινής κατοικίδιων ζώων διαφορετική από χώρα σε χώρα ως προς τις πρώτες ύλες που επιλέγονται. Το συγκριτικό πλεονέκτημα του μπεντονίτη είναι ότι απορροφά τα απορρίμματα σχηματίζοντας σβώλους που μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν, επιτρέποντας έτσι στον καταναλωτή να ξαναχρησιμοποιήσει την υπόλοιπη άμμο υγιεινής. Χάρη στις εξαιρετικές ιδιότητές του, τα τελευταία χρόνια ο μπεντονίτης αποκτά ολοένα και μεγαλύτερο μερίδιο της αγοράς, αντικαθιστώντας άλλα προσροφητικά υλικά.

Επίσης, ο μπεντονίτης έχει και άλλες εφαρμογές σε προϊόντα οικιακής χρήσης. Για παράδειγμα, ο λευκός μπεντονίτης χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση γαλακτωμάτων στα καλλυντικά, σαν μαλακτικό στα απορρυπαντικά, κτλ.

2.6.2.4. Χρώματα

Οι μπεντονίτες δρουν ως φορείς αιώρησης και διόγκωσης και η δομή του πηκτώματος που σχηματίζουν θεωρείται ότι βελτιώνει την εξάπλωση του χρώματος στις διάφορες επιφάνειες, ενώ ταυτόχρονα περιορίζει τη διείσδυση του χρώματος σε πορώδεις επιφάνειες.

2.6.2.5. Τεχνολογία κεραμικών

Ο μπεντονίτης λόγω της υψηλής πλαστικότητας του, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως στην κεραμική τεχνολογία. Παρόλα αυτά, σε ορισμένα ειδικά κεραμικά, είναι δυνατόν η περιεκτικότητα σε μπεντονίτη να φτάσει το 5%, προκειμένου να βελτιστοποιηθούν

ορισμένες ιδιότητες τους. Η προσθήκη περίπου 0,5% μπεντονίτη, σε βιοκεραμικά βελτιστοποιεί σημαντικά την πλαστικότητά τους και την αντοχή τους. Μεγαλύτερη περιεκτικότητα του κεραμικού σε μπεντονίτη αλλοιώνει το χρώμα του, δεδομένου ότι ο μπεντονίτης περιέχει σίδηρο, ο οποίος σε υψηλή θερμοκρασία σχηματίζει σκούρα καφέ υαλώματα.

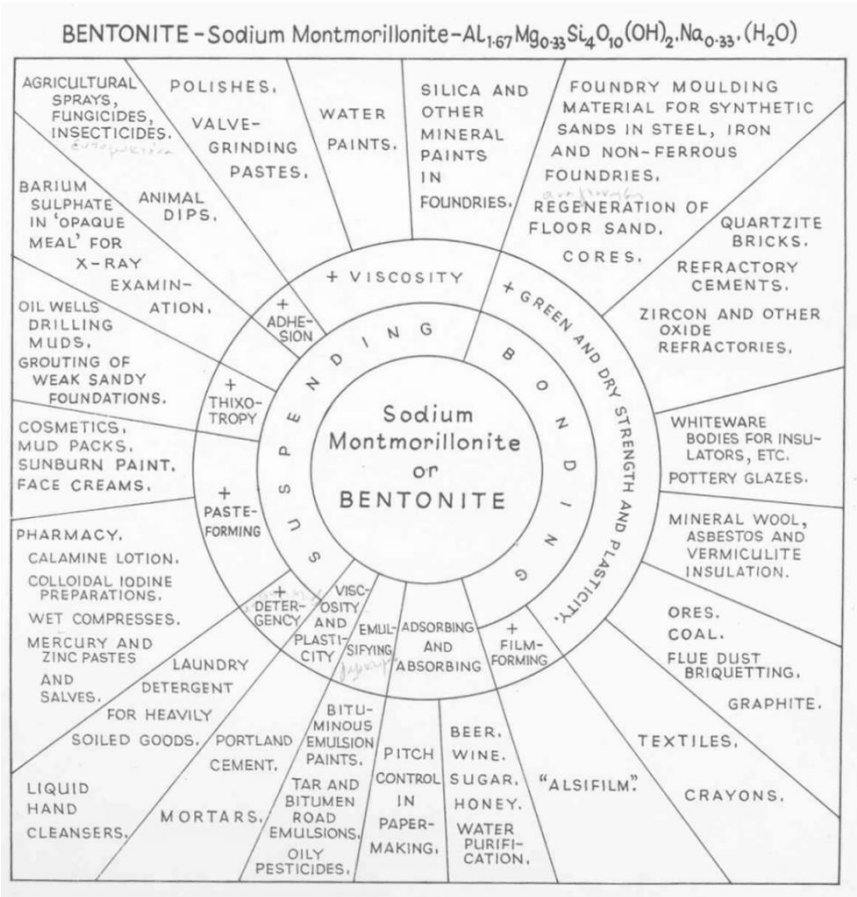
2.6.2.6. Καθαρισμός υδάτων

Για τον καθαρισμό των υδάτων που περιέχουν διάφορους τύπους βιομηχανικών ελαίων και οργανικών ρυπαντών, προτιμώνται οι νατριούχοι μπεντονίτες λόγω των απορροφητικών τους δυνατοτήτων.

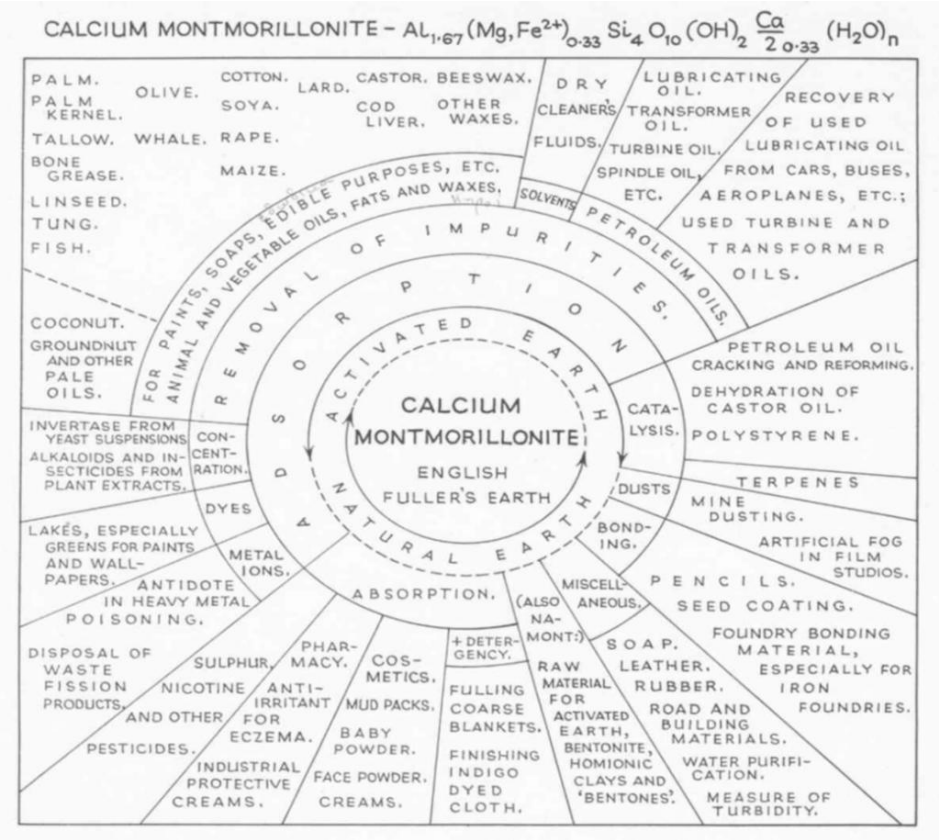
2.6.2.7. Ρύθμιση της ποιότητας εδαφών

Πολλοί ασβεστούχοι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται στις καλλιέργειες ως ρυθμιστές της οξύτητας των εδαφών. Επίσης, ερευνάται η δυνατότητα των μπεντονιτών με ενδιάμεση ή υψηλή ικανότητα κατακράτησης νερού να διατηρούν την υγρασία σε πορώδη και αμμώδη εδάφη.

Ανακεφαλαιώνοντας, θα μπορούσαμε να χωρίσουμε τις χρήσεις του μπεντονίτη ανά κατηγορία μπεντονίτη, δηλαδή σε χρήσεις που απαιτούν νατριούχους και ασβεστούχους μπεντονίτες αντίστοιχα, όπως παρουσιάζονται στις εικόνες 9 και 10. *(Robertson, 1961)*



Εικόνα 9. Χρήσεις νατριούχων μπεντονιτών κατά Robertson. ***(Robertson, 1961)***

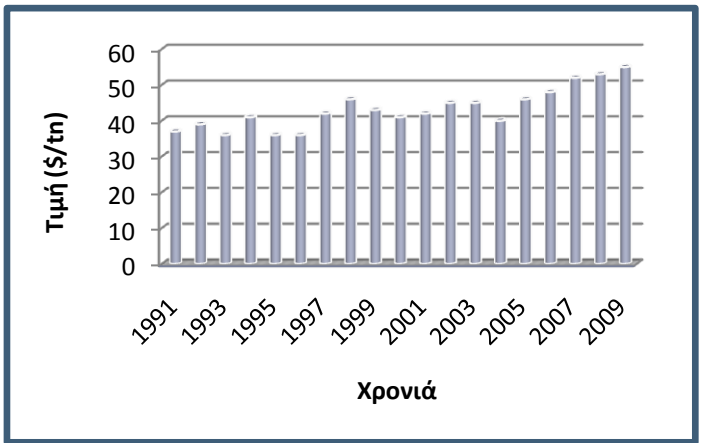


Εικόνα 10. Χρήσεις ασβεστούχων μπεντονιτών κατά Robertson. *(Robertson, 1961)*

2.7. Τιμή μπεντονίτη

Η τιμή του εξορυσσόμενου μπεντονίτη ενώ τα προηγούμενα χρόνια παρουσίαζε μία σταθερότητα περίπου στα 40$ ο τόνος, από το 2005 μέχρι σήμερα παρουσιάζει μία ανοδική πορεία, παρά τις συγκυρίες των τελευταίων δύο ετών, με αποτέλεσμα σήμερα να πωλείται στα 60$ ο τόνος.

Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζεται η μέση τιμή του εξορυσσόμενου μπεντονίτη όπως έχει διαμορφωθεί τα τελευταία 19 χρόνια.



Εικόνα 11. Γράφημα τιμής μπεντονίτη ($/tn) ανά χρόνο. (USGS)

3. ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ

Για να χρησιμοποιηθεί ο μπεντονίτης στις χρήσεις που αναφέρθηκαν, σχεδόν πάντα απαραίτητη είναι η ενεργοποίηση του. Η ενεργοποίηση είναι μία διαδικασία βελτιστοποίησης των ιδιοτήτων του μπεντονίτη χωρίς να αλλάξει όμως η βασική κρυσταλλική δομή του.

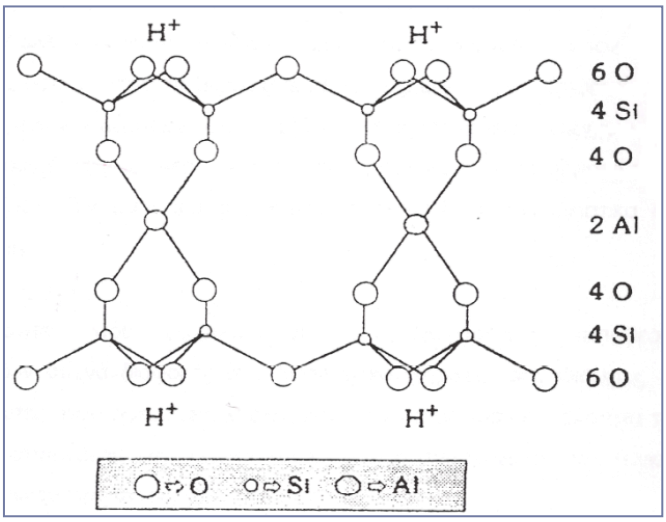
Η ενεργοποίηση του μπεντονίτη μπορεί να είναι αλκαλική ή όξινη, ανάλογα με τη χρήση που προορίζεται. Σε κάθε περίπτωση ο μπεντονίτης δεν πρέπει να είναι ούτε υπερενεργοποιημένος ούτε υποενεργοποιημένος, διότι χάνει ένα μεγάλο μέρος από τις πολύτιμες ιδιότητές του. *(Budjak, et al., 1998)*

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής αναλύεται μόνο η κατεργασία της όξινης ενεργοποίησης.

3.1. Όξινη ενεργοποίηση

Όξινη ενεργοποίηση του μπεντονίτη είναι η διαδικασία κατά την οποία ο μπεντονίτης εκχυλίζεται, είτε με ανόργανα (H_2SO_4, HCl, κτλ) είτε με οργανικά οξέα (οξαλικό οξύ, κιτρικό οξύ). Πιο συγκεκριμένα, τα μεταλλικά κατιόντα των αλουμινίου (Al^{3+}), σιδήρου (Fe^{3+}) και μαγνησίου (Mg^{2+}) που βρίσκονται ενδομημένα στο πλέγμα του ορυκτού διαλυτοποιούνται με σκοπό τη βελτίωση των επιφανειακών χαρακτηριστικών του (ειδική επιφάνεια, πορώδες) ώστε να αποκτήσει καλύτερες ροφητικές ιδιότητες.

Η δομή του όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη παρουσιάζεται στην εικόνα 12.



Εικόνα 12. Πρότυπη δομή όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη

Οι όξινα ενεργοποιημένοι μπεντονίτες σε λειοτριβημένη μορφή, έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και μικροπορώδες, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν εξαιρετικές ροφητικές ικανότητες. Έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά υλικά και καταλύτες.

Η απόδοση της ενεργοποίησης επηρεάζεται από τους παρακάτω παράγοντες:

- Θερμοκρασία.
- Χρόνος επαφής του οξέος με τον μπεντονίτη.
- Τύπος οξέος.

- Ποσότητα του οξέος.
- Ποσότητα του μπεντονίτη.
- Κοκκομετρία του μπεντονίτη.

3.1.1. Όξινη ενεργοποίηση με ανόργανα οξέα

Τα πιο κοινά ανόργανα μέσα ενεργοποίησης είναι το θειικό (H_2SO_4) και το υδροχλωρικό οξύ (HCl).

Στην όξινη ενεργοποίηση του μπεντονίτη με ανόργανα οξέα λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω χημικές δράσεις:

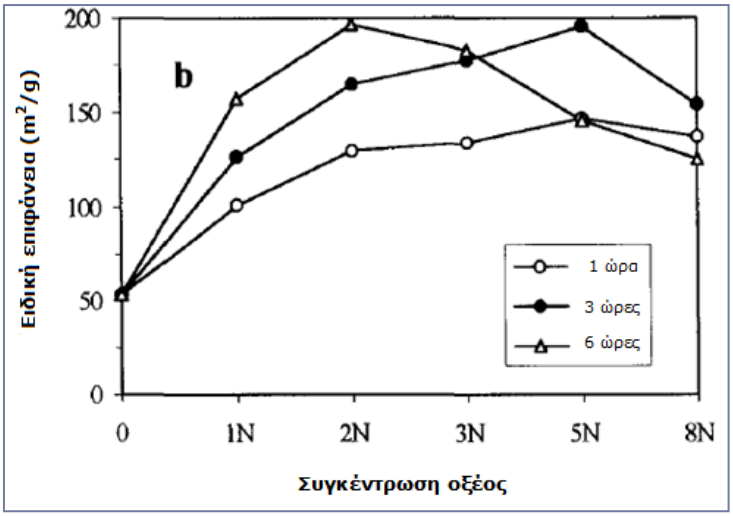
- Διαλυτοποίηση των σύνδρομων συστατικών, όπως ο ασβεστίτης.
- Ιοντοεναλλαγή των ιόντων των ασβεστίου (Ca^{2+}), καλίου (K^+) και νατρίου (Na^+) με κατιόντα υδρογόνου (H^+) στον ενδοστρωματικό χώρο του μοντμοριλλονίτη.
- Διαλυτοποίηση μέρους των ιόντων του αργιλίου (Al^{3+}) που βρίσκονται ενδομημένα στα τετραεδρικά φύλλα και μέρους των ιόντων των σιδήρου (Fe^{3+}), αργιλίου (Al^{3+}) και μαγνησίου (Mg^{2+}) στα οκταεδρικά φύλλα του μοντμοριλλονίτη.

Εκτός αυτών των χημικών φαινομένων, η όξινη ενεργοποίηση επιδρά και φυσικά στο ορυκτό.

Πιο συγκεκριμένα, οι κορυφές των αργιλοπυριτικών φύλλων ανοίγουν και διαχωρίζονται, ενώ τα φύλλα παραμένουν συνδεδεμένα στο κέντρο τους. Επιπλέον η επιφανειακή διάμετρος των πόρων αυξάνει και μειώνονται τα τυφλά ανοίγματα και η μορφή γίνεται τριών διαστάσεων. Η ειδική επιφάνεια του μπεντονίτη μετά το τέλος της κατεργασίας εξαρτάται από τις συνθήκες στις οποίες έχει πραγματοποιηθεί η όξινη ενεργοποίηση, όπως φαίνεται στην εικόνα 13. Όσο πιο έντονες είναι οι συνθήκες αυτές, τόσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια του υλικού που προκύπτει, φτάνοντας μία μέγιστη τιμή μετά την οποία αρχίζει προοδευτικά να μειώνεται, με αποτέλεσμα την μεγάλη πτώση της αποχρωστικής ικανότητας του ενεργοποιημένου μπεντονίτη κατά τη χρήση του ως προσροφητικό μέσο. Οι βέλτιστες διαυγαστικές ιδιότητες του ενεργοποιημένου μπεντονίτη επιτυγχάνονται σε ηπιότερες συνθήκες από αυτές που αντιστοιχούν στη μέγιστη ειδική επιφάνεια.

Η ενεργοποίηση του μπεντονίτη με υδροχλώριο πραγματοποιείται με τη χρήση υδροχλωρικού οξέος (HCl) συγκέντρωσης μεταξύ 0,5N και 8N σε θερμοκρασίες 70 ±2 ^oC, ενώ ο χρόνος εκχύλισης ποικίλει από 30 λεπτά έως 6 ώρες. *(Christidis, et al., 1997)*

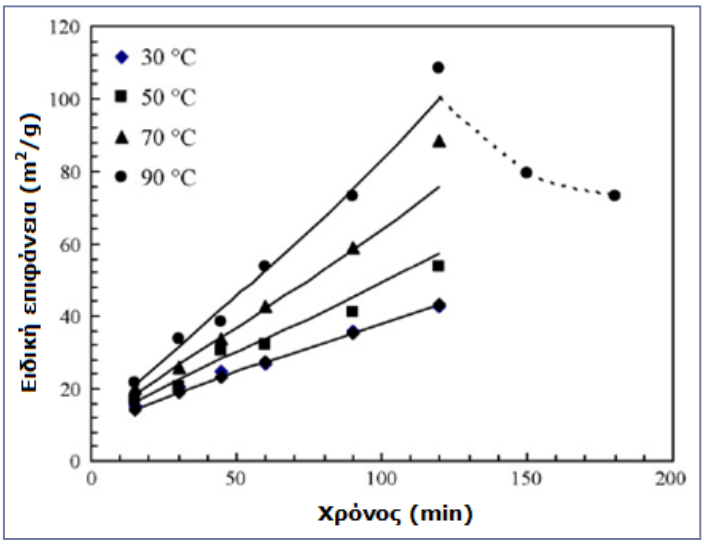
Στο διάγραμμα της εικόνας 13 φαίνεται πως μεταβάλλεται η ειδική επιφάνεια του μπεντονίτη κατά την εκχύλιση του συναρτήσει της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος (HCl) και για διαφορετικούς χρόνους.



Εικόνα 13. Η εξέλιξη της ειδικής επιφάνειας ως αποτέλεσμα της όξινης ενεργοποίησης με υδροχλωρικό οξύ (HCl) με διαφορετικές συγκεντρώσεις σε χρόνους παραμονής 1 , 3 και 6 ώρες. *(Christidis, et al., 1997)*

Αντίστοιχα η ενεργοποίηση του μπεντονίτη με θειικό οξύ (H_2SO_4) πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεταξύ 70 και 120°C, ενώ ο χρόνος εκχύλισης κυμαίνεται μεταξύ 15 και 120 λεπτών. *(Babaki, et al., 2007)*

Αποτελέσματα τέτοιων δοκιμών εκχύλισης από τη βιβλιογραφία παρουσιάζονται στην εικόνα 14.



Εικόνα 14. Η εξέλιξη της ειδικής επιφάνειας ως αποτέλεσμα της όξινης ενεργοποίησης με θειικό οξύ (H2SO4) συγκέντρωσης 5M σε θερμοκρασίες 30 ,50, 70 και 90 °C. *(Babaki, et al., 2007)*

Η ενεργοποίηση του μπεντονίτη με ανόργανα οξέα και πιο συγκεκριμένα με υδροχλωρικό (HCl) και θειικό οξύ (H_2SO_4) παρουσιάζει τα παρακάτω μειονεκτήματα:

- Απαιτείται για την πραγματοποίηση της διαδικασίας η επιλογή ειδικής ποιότητας και ακριβών πρώτων υλών, καθότι όλοι οι τύποι του μπεντονίτη δεν είναι επιδεκτικοί σε όξινη ενεργοποίηση.
- Η χρήση των ανόργανων οξέων ως μέσα ενεργοποίησης, καθιστά την ενεργοποίηση μια διαδικασία που προκαλεί σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα εξαιτίας της

παραγωγής υγρών αποβλήτων με περιβαλλοντικά επικίνδυνες ενώσεις. Ανάλογα με τον τύπο του ανόργανου οξέος που χρησιμοποιείται, τα απόβλητα μπορεί να περιέχουν διαλυμένα κατιόντα μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων των αλουμινίου (Al^{3+}), σιδήρου (Fe^{3+}), μαγνησίου (Mg^{2+}), ασβεστίου (Ca^{2+}), καλίου (K^{+}) και ανιόντα χλωρίου (Cl^{-}) ή θειικού (SO_4^{2-}), τα οποία είναι γενικά επιβλαβή στην υδρόβια ζωή και επομένως πρέπει να αποτεθούν κατά τρόπο περιβαλλοντικά αποδεκτό.

- Το αυξημένο λειτουργικό κόστος της διεργασίας λόγω των έντονων συνθηκών ενεργοποίησης, καθιστά την ενεργοποίηση του μπεντονίτη με ανόργανα οξέα, μια διεργασία ακριβή και ασύμφορη για τη βιομηχανία. *(Taylor, et al., 1991)*

Έτσι, ως μέσο όξινης ενεργοποίησης προτείνεται το οξαλικό οξύ. Το οξαλικό οξύ αποσυντίθεται βιολογικά εύκολα σε λιγότερο από μία μέρα τόσο σε αερόβιες όσο και σε αναερόβιες συνθήκες. *(Environmental Protection Agency, 1992)*.

3.1.2. Όξινη ενεργοποίηση με οργανικά οξέα

Είναι γνωστό ότι οι οργανικές ενώσεις συμμετέχουν σε ένα μεγάλο βαθμό στη φυσική διαδικασία της διαλυτοποίησης των ορυκτών. Σημαντικός είναι επίσης ο ρόλος και των συμπλόκων που σχηματίζονται μεταξύ των οργανικών οξέων και των μετάλλων. Τα σύμπλοκα αυτά ενισχύουν το μηχανισμό της διαλυτοποίησης και αυξάνουν την ταχύτητα της. Από σχετικές έρευνες έχει βρεθεί ότι τα φυσικά σύμπλοκα που σχηματίζονται μεταξύ των οργανικών οξέων και του αλουμινίου που βρίσκονται στα εδάφη και στα νερά αποτελούν σημαντικούς παράγοντες διαλυτοποίησης των ορυκτών και ιδιαίτερα του μπεντονίτη. Η δραστικότητα της κάθε χημικής ένωσης κατά τη διαλυτοποίηση σχετίζεται άμεσα με την ικανότητα του οργανικού υποκαταστάτη να σχηματίζει σύμπλοκα με τα μέταλλα του ορυκτού.

Για την όξινη ενεργοποίηση του μπεντονίτη με οργανικά οξέα κυρίως χρησιμοποιούνται το κιτρικό και το οξαλικό οξύ.

Οι βασικοί μηχανισμοί διαλυτοποίησης του μπεντονίτη με οργανικά οξέα είναι οι εξής:

1. Μηχανισμός που προάγεται από πρωτόνια.

   Τα οργανικά οξέα είναι, γενικά, ασθενή οξέα και δότες πρωτονίων. Τα πρωτόνια τους συνδέονται με τα ελεύθερα οξυγόνα που βρίσκονται πάνω στην επιφάνεια του μοντμοριλλονίτη, με αποτέλεσμα να εξασθενούν το δεσμό μετάλλου και οξυγόνου και να επιταχύνουν την αντίδραση διαλυτοποίησης. Ο ρυθμός διαλυτοποίησης ελέγχεται από το ρυθμό υδρόλυσης στην επιφάνεια του μοντμοριλλονίτη.

2. Σχηματισμός οργανομεταλλικών συμπλόκων στο διάλυμα.

   Τα ευδιάλυτα οργανικά οξέα μπορούν επίσης να σχηματίσουν οργανομεταλλικά σύμπλοκα στο διάλυμα, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο τη διαλυτότητα του μοντμοριλλονίτη, καθώς και το βαθμό διαλυτοποίησης του. Αυτό συμβαίνει διότι ο σχηματισμός συμπλόκων αλουμινίου στο διάλυμα μετακινεί την ισορροπία προς την κατεύθυνση μιας αυξημένης φαινομενικής διαλυτότητας του μοντμοριλλονίτη και κατ΄ επέκταση και του ρυθμού διαλυτοποίησης του.

3. Διαλυτοποίηση μέσω υποκαταστατών.

   Σε αυτήν την περίπτωση, τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα σχηματίζονται στη διεπιφάνεια στερεού – διαλύματος, εξασθενώντας έτσι το δεσμό κατιόντος – οξυγόνου, με αποτέλεσμα να καταλύεται η αντίδραση διαλυτοποίησης. Ένας μεγάλος αριθμός πειραματικών αποτελεσμάτων έδειξε ότι η διαλυτοποίηση μέσω υποκαταστατών αυξάνει σημαντικά το ρυθμό εκχύλισης για ένα μεγάλο εύρος επιφανειακής οξύτητας.

Η επίδραση των πρωτονίων και των οργανικών υποκαταστατών στον ρυθμό διαλυτοποίησης δεν είναι πλήρως διακριτή, μιας και μπορεί να συνυπάρχουν ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στη χημική αντίδραση. *(Chin, et al., 1991) (Stumm, et al., 1983) (Zutic, et al., 1984) (Stumm, et al., 1985) (Furrer, et al., 1986) (Zinder, et al., 1986)*

Γενικά έχει αποδειχθεί ότι η διαλυτοποίηση που ελέγχεται από τα πρωτόνια είναι πιο σημαντική σε μεγαλύτερες τιμές οξύτητας, ενώ ο αντίστοιχος μηχανισμός διαλυτοποίησης που ελέγχεται από τους οργανικούς υποκαταστάτες κυριαρχεί σε περιοχές κοντά σε ουδέτερο pH, όπου ο αριθμός των διαθέσιμων ελεύθερων πρωτονίων είναι μικρότερος.

Στην πιο απλή περίπτωση, όπου ένα μόνο μεταλλικό κατιόν διαλυτοποιείται, οι χημικές εξίσωσεις που μπορούν να περιγράψουν το φαινόμενο της όξινης ενεργοποίησης είναι οι παρακάτω:

(α)

$$\equiv \mathbf{M - OH} + \mathbf{H^+} \rightarrow \equiv \mathbf{M - OH_2}^+$$

$$\equiv \mathbf{M - OH} + \mathbf{HL} \rightarrow \equiv \mathbf{M - L} + \mathbf{H_2O}$$

$$\mathbf{2} \equiv \mathbf{M - OH} \rightarrow \begin{matrix}\mathbf{M} \\ \mathbf{M}\end{matrix} \mathbf{B} + \mathbf{2\ H_2O}$$

(β)

$$\equiv \mathbf{M - OH_2}^+ + \mathbf{H_2B} \rightarrow \equiv \mathbf{M(OH)^n} + \equiv \mathbf{solid}$$

$$\equiv \mathbf{M - L} \rightarrow \equiv \mathbf{ML} + + \equiv \mathbf{solid}$$

Όπου,

- ✓ ≡M-: Το μεταλλικό κατιόν στην επιφάνεια του σωματιδίου
- ✓ ≡: Η επιφάνεια του σωματιδίου
- ✓ L: Ο οργανικός υποκαταστάτης
- ✓ B: Το αλογόνο

Η επιφάνεια του οξειδίου κατά την παρουσία νερού καλύπτεται από ομάδες υδροξυλίων ($\equiv M - OH$). Τα κεντρικά μεταλλικά κατιόντα που βρίσκονται στο επιφανειακό στρώμα του οξειδίου, ενεργώντας σαν οξέα κατά Lewis, ανταλλάσσονται με οργανικούς υποκαταστάτες (L). Τα οξέα και οι οργανικοί υποκαταστάτες (L) επηρεάζουν τις ομάδες των υδροξυλίων που βρίσκονται στην επιφάνεια του οξειδίου ($\equiv M - OH$) και πολώνουν το δεσμό μετάλλου οξυγόνου (M-O). Σε αντιδράσεις ανταλλαγής με οργανικούς υποκαταστάτες, αυτοί σχηματίζουν δεσμούς με κεντρικά άτομα μετάλλων και αντικαθιστούν μια ομάδα υδροξυλίων. Αυτή η διαδικασία συμβάλει επίσης στη πόλωση του δεσμού μετάλλου οξυγόνου(M-O).

Η εξασθένηση του δεσμού μετάλλου οξυγόνου (M-O) λόγω της προσφοράς πρωτονίων των επιφανειακών ομάδων των υδροξυλίων και ο σχηματισμός επιφανειακών συμπλόκων με κατάλληλους οργανικούς υποκαταστάτες ενισχύει την απόσπαση των ομάδων ($M\text{-}OH_2^+$) ή M-L. Έτσι ο βαθμός διαλυτοποίησης είναι πιθανό να εξαρτάται από το σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων ή και το βαθμό προσφοράς πρωτονίων

Στη περίπτωση των μπεντονιτών, λόγω της συνύπαρξης διαφορετικών μεταλλικών κατιόντων, ιδιαίτερα κατά την παρουσία οργανικών υποκαταστατών στο σύστημα, ο μηχανισμός ενεργοποίησης είναι προφανώς πιο πολύπλοκος από τον αντίστοιχο μηχανισμό ενεργοποίησης με ένα μεταλλικό κατιόν στο σύστημα. Σε αυτή την περίπτωση το αλουμίνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως το μέταλλο κλειδί για τη μελέτη του μηχανισμού διαλυτοποίησης με τη χρήση των οργανικών οξέων. *(Paspaliaris, et al., 2001)*

3.1.2.1. Οξαλικό οξύ

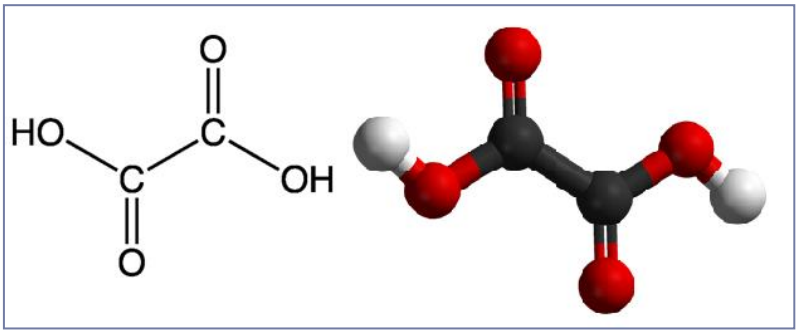
Τα καταλληλότερα οξέα για τη διαλυτοποίηση πυριτικών οξειδίων είναι τα οξέα με πολλές δραστικές ομάδες, όπως το οξαλικό, διότι τα οξέα αυτά σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα με το αλουμίνιο, αντιθέτως τα σύμπλοκα με μία δραστική ομάδα σχηματίζουν ασθενή σύμπλοκα, αφήνοντας την παραμένουσα επιφάνεια πλούσια σε πυρίτιο. *(Welsch, et al., 1986)*

Το οξαλικό οξύ, φαίνεται ότι είναι το καταλληλότερο μέσο για την όξινη ενεργοποίηση των μπεντονιτών για τους παρακάτω λόγους:

- Είναι ένα πολυκαρβονικό οξύ (με πολλές δραστικές ομάδες), το οποίο μπορεί να σχηματίσει ισχυρά σύμπλοκα. *(Welsch, et al., 1986) (Huang, et al., 1970) (Huang, et al., 1972) (Manley, et al., 1986) (Bennet, et al., 1988) (Permien, et al., 1994)*
- Είναι ένα οργανικό οξύ υψηλής οξύτητας με pKa=1,46. (Permien, et al., 1994)
- Τα οξαλικά ιόντα είναι χηλικοί υποκαταστάτες τόσο για τα ιόντα αλουμινίου (Al^{3+}) όσο και για του σιδήρου (Fe^{3+}). *(Huang, et al., 1970) (Bennet, et al., 1988) (Permien, et al., 1994) (Crossey, 1991) (Surdam, et al., 1984) (Bevan, et al., 1989) (Sifferd, et al., 1980)*

Το οξαλικό οξύ είναι πολύ διαδεδομένο στη φύση, κυρίως υπό τη μορφή αλάτων ασβεστίου ή καλίου, όπου είναι πιθανόν να σχηματίζεται σαν αποτέλεσμα της οξειδωτικής αποσύνθεσης πολύπλοκων οργανικών ενώσεων, όπως οι υδατάνθρακες.

Το οξαλικό οξύ ανήκει στη κατηγορία των δικαρβονικών οξέων, περιέχει δηλαδή δύο ρίζες καρβοξυλίου. Ο χημικός του τύπος είναι HOOCCOOH ή $H_2C_2O_4$ ή $C_2O_2(OH)_2$ και η δομή του παρουσιάζεται στην εικόνα 15.



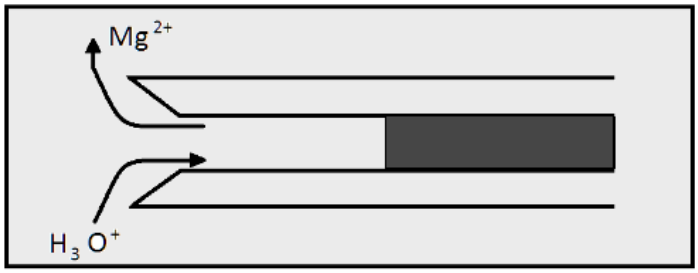
Εικόνα 15. Σχηματική δομή του οξαλικού οξέος.

Τα δικαρβονικά οξέα διακρίνονται σε κορεσμένα και ακόρεστα και παρασκευάζονται σύμφωνα με τις γενικές μεθόδους παρασκευής των οξέων, όπως υδρόλυση δινιτριλίων, οξείδωση διπρωτοταγών δισθενών αλκοολών, υδροξυοξέων, κτλ.

$$4\ ROH + 4\ CO + O_2 \rightarrow 2\ (CO_2R)_2 + 2\ H_2O$$

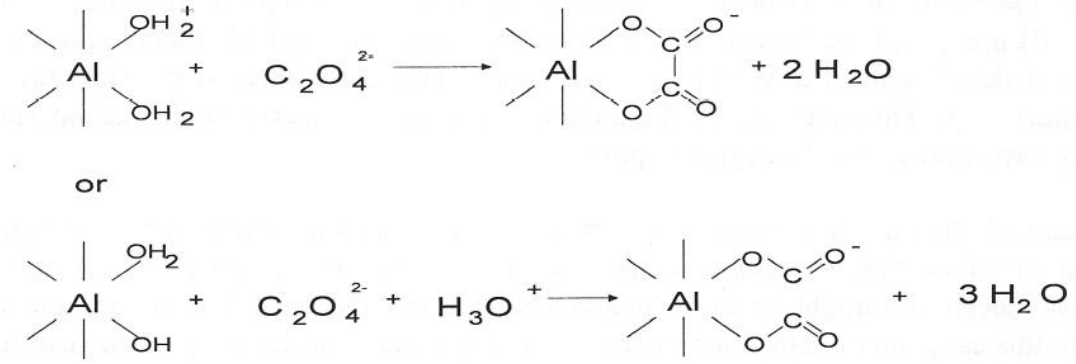
Τα δικαρβονικά οξέα είναι ισχυρότερα από τα μονοκαρβονικά οξέα, όμως η ισχύς τους μειώνεται όσο η απόσταση μεταξύ των δύο καρβοξυλίων μεγαλώνει.

Το οξαλικό οξύ, ως δότης πρωτονίων, μπορεί να αντιδράσει με διάφορους τρόπους με τα αργιλικά ορυκτά. Σημαντικός αριθμός πρωτονίων, μπορεί να προσροφηθεί στις κορυφές των αργιλοπυριτικών φύλλων δημιουργώντας έτσι θετικές φορτίσεις και ενισχύοντας το σχηματισμό της δομής τύπου "card – house", δηλαδή θετικά φορτισμένη επιφάνεια στις κορυφές, πάνω σε αρνητικά φορτισμένο υπόστρωμα. Εναλλακτικά, τα πρωτόνια είναι πιθανό να αντικαταστήσουν τα ανταλλάξιμα ιόντα στο διαστρωματικό χώρο του μπεντονίτη. Τα πρωτόνια προσροφούνται κυρίως στο στρώμα Stern. *(Barshad) (Permien, et al., 1994)*



Εικόνα 16. Απεικόνιση της όξινης ενεργοποίησης από τις κορυφές των φύλλων.

Στη συνέχεια δίνονται οι δράσεις που συμβαίνουν κατά τη διαλυτοποίηση του αργιλίου. Τα οξαλικά ιόντα είναι χηλικοί υποκαταστάτες ιόντων αργιλίου (Al^{3+}). Σχηματίζουν σύμπλοκα με τα ιόντα αργιλίου τα οποία τοποθετούνται στις κορυφές των αργιλοπυριτικών φύλλων. Τα προσροφημένα οξαλικά ιόντα μειώνουν τη θετική φόρτιση στις κορυφές, ή επαναφορτίζουν τις κορυφές, ώστε να μην μπορούν πλέον να σχηματιστούν οι συνδέσεις μεταξύ των κορυφών (+) και των πλευρών (-). *(Permien, et al., 1994)*



Εικόνα 17. Σχηματισμός συμπλόκων ιόντων αργιλίου - οξαλικού.

Η προσθήκη πρωτονίων στις άκρες των φύλλων και η δημιουργία συμπλόκων αργιλίου στην επιφάνεια είναι δύο μηχανισμοί που δρουν ανταγωνιστικά. *(Permien, et al., 1994)*

3.2. Ιδιότητες του όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη

Οι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται κυρίως για τις προσροφητικές τους ιδιότητες, οι οποίες απορρέουν από τη μεγάλη ειδική τους επιφάνεια και την τάση τους να προσροφούν νερό στον ενδοστρωματικό χώρο της δομής τους.

Αυτές οι ιδιότητες βελτιώνονται με την όξινη ενεργοποίηση τους, η οποία προκαλεί την μεταβολή της κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών.

Οι σημαντικότερες αλλαγές που συμβαίνουν στον μπεντονίτη λόγω της όξινης ενεργοποίησης του είναι η αύξηση της ειδικής επιφάνειας και της μέσης διαμέτρου των πόρων. Το μέγεθος των αλλαγών αυτών εξαρτάται από τις συνθήκες της ενεργοποίησης (για παράδειγμα την ποσότητα του οξέος, χρόνο της κατεργασίας, θερμοκρασία και την ποιότητα του μπεντονίτη).

Οι διάφοροι μπεντονίτες από διαφορετικές τοποθεσίες, συχνά παρουσιάζουν διαφορές στις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Οι διαφορές αυτές, οι οποίες οφείλονται κυρίως στην ιοντοεναλλακτική ικανότητα τους, επηρεάζουν τη μορφή καθώς και την τελική συμπεριφορά του ενεργοποιημένου προϊόντος.

Επίσης και το μέγεθος των κόκκων επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση του ενεργοποιημένου υλικού. Συνήθως, οι λεπτόκοκκοι μπεντονίτες διαθέτουν καλύτερες διαυγαστικές ιδιότητες και αποχρωματισμού, κάτι το οποίο οφείλεται στη μεγαλύτερη ειδική τους επιφάνεια. *(Clarke, 1985)*

Η αυξημένη ειδική επιφάνεια των ενεργοποιημένων σμεκτιτών και η οξύτητα της επιφάνειας ελέγχουν τις ιδιότητες διαύγασης του υλικού.

3.3. Χρήσεις όξινα ενεργοποιημένου μπεντονίτη

Ο όξινα ενεργοποιημένος μπεντονίτης έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Οι πιο σημαντικές αναλύονται στις παραγράφους που ακολουθούν.

Ο μπεντονίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη διαύγαση και το φιλτράρισμα ελαίων και λιπών, βιομηχανικών ελαίων, σαπώνων και χρωμάτων, στη βιομηχανία πετρελαίου, ως μέσο ανάκτησης χρησιμοποιημένων λαδιών από μηχανές αυτοκινήτων, αεροπλάνων, κτλ.

Επίσης, οι ενεργοποιημένοι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε διάφορες αντιδράσεις λόγω της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας. Η καταλυτική τους ιδιότητα επηρεάζεται άμεσα από τη διαδικασία ενεργοποίησης. Μια από τις κυριότερες εφαρμογές των ενεργοποιημένων μπεντονιτών που δρουν ως καταλύτες, είναι η μετατροπή της "a-pinene" σε "camphene", η οποία αποτελεί το βασικό συστατικό της καμφοράς. *(Breen, et al., 1998)*

Άλλη χρήση των ενεργοποιημένων μπεντονιτών είναι η χρήση τους ως πηγές πρωτονίων σε μια σταθερή βάση για μεγάλο χρονικό διάστημα. Οι μπεντονίτες αυτοί, βιομηχανικά, χρησιμοποιούνται για alkylation των φαινολών και για τον πολυμερισμό ορισμένων υδρογονανθράκων.

Τέλος οι ενεργοποιημένοι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται στην ανάκτηση των χρησιμοποιημένων λιπαντικών και στην επαναφορά τους στην αρχική κατάσταση τους. Πολλά βιομηχανικά λιπαντικά αναγεννώνται στους 80-110°C με την κατεργασία τους με ενεργοποιημένο μπεντονίτη. Άλλα βιομηχανικά λιπαντικά, όπως τα λάδια που προέρχονται από μηχανές εσωτερικής καύσης απαιτούν πιο πολύπλοκη κατεργασία, ώστε να απομακρυνθούν από αυτά το νερό, η ποσότητα καυσίμου που δεν έχει καεί, κάποια κατάλοιπα της καύσης και ακαθαρσίες.

4. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η προσομοίωση και ο σχεδιασμός του κυκλώματος της όξινης ενεργοποίησης του μπεντονίτη με οξαλικό οξύ καθώς και του κυκλώματος κατεργασίας των υγρών αποβλήτων, πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του προσομοιωτή "EnviroPro Designer".

Για την πληρέστερη παρουσίαση του αντικειμένου κρίνεται απαραίτητη η συνοπτική παρουσίαση των βασικών χαρακτηριστικών και των πλεονεκτημάτων των προσομοιωτών χημικών και μεταλλουργικών κατεργασιών, των ειδικών χαρακτηριστικών του προσομοιωτή EnviroPro Designer, όπως επίσης και ορισμένων παραδειγμάτων μαθηματικών προτύπων που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των διαφόρων διεργασιών που περιλαμβάνει ο προσομοιωτής.

4.1. Προσομοιωτές

4.1.1.Η ανάγκη ανάπτυξης των προσομοιωτών

Το πρώτο στάδιο της προσομοίωσης ενός κυκλώματος παραγωγής, περιλαμβάνει την ανάπτυξη ενός μαθηματικού πρότυπου που περιγράφει την εκάστοτε εγκατάσταση. Το μαθηματικό πρότυπο ενδέχεται να απαριθμεί εκατοντάδες ή και χιλιάδες εξισώσεις, γεγονός που καθιστά τη χρήση των ηλεκτρονικών υπολογιστών επιτακτική για την επίλυση του.

Η εξέλιξη της επιστήμης των ηλεκτρονικών υπολογιστών, και η ολοένα αυξανόμενη χρήση τους σε διάφορα επιστημονικά πεδία, επέτρεψαν, περί τα τέλη της δεκαετίας του ΄70, την ανάπτυξη ενός ειδικού τύπου λογισμικού που έδινε τη δυνατότητα στο μηχανικό να επιλύει σύνθετα προβλήματα υπολογισμού ισοζυγίων μάζας και ενέργειας σε περίπλοκες χημικές και μεταλλουργικές κατεργασίες. Το νέο αυτό προϊόν ονομάστηκε προσομοιωτής (simulator), και οι πρώτες εφαρμογές του έγιναν για να καλύψουν τις ανάγκες της Βιομηχανίας Πετρελαίου και Πετροχημικών. *(Μαρίνος - Κουρής, et al., 1993)*

4.1.2.Σκοπός της μοντελοποίησης και προσομοίωσης

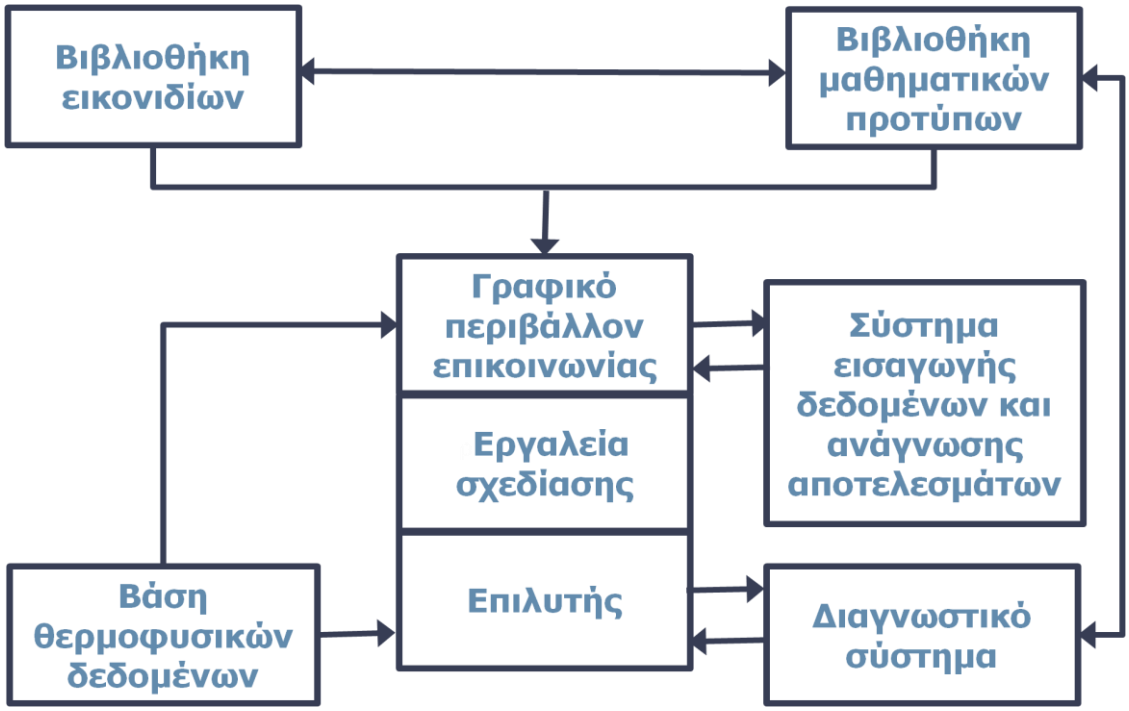
Σκοπός της μοντελοποίησης και προσομοίωσης των μεταλλουργικών κατεργασιών είναι η δημιουργία μιας δομημένης ποιοτικής και ποσοτικής περιγραφής των κατεργασιών, που να επιτρέπει τον καλύτερο σχεδιασμό, τη λειτουργία, τον έλεγχο και την αριστοποίηση των μεταλλουργικών κατεργασιών. Επίσης η μοντελοποίηση και η προσομοίωση αποτελεί ένα εργαλείο διδασκαλίας, μάθησης και εκπαίδευσης. *(Πασπαλιάρης, 1992)*

4.1.3.Γενική δομή ενός προσομοιωτή

Ένας προσομοιωτής αποτελείται συνήθως από τα εξής μέρη:

- Τα μαθηματικά πρότυπα, που περιέχουν τις μαθηματικές εξισώσεις των διεργασιών.
- Τη βάση δεδομένων, από τα στοιχεία της οποίας καθίσταται εφικτή η εκτίμηση φυσικοχημικών ιδιοτήτων, οικονομικών μεγεθών και παραμέτρων διεργασιών.
- Τις μαθηματικές τεχνικές με τις οποίες επιτυγχάνεται η λύση του μαθηματικού προτύπου που περιγράφει τη συνολική διεργασία και η εκτίμηση διαφόρων μεγεθών που είναι απαραίτητα για την επίλυση του από τα δεδομένα που υπάρχουν στη βάση δεδομένων.

Η δομή ενός προσομοιωτή παρουσιάζεται στην εικόνα 18.



Εικόνα 18. Δομή ενός προσομοιωτή.

Τα παραπάνω στοιχεία είναι ενταγμένα στο κατάλληλο υπολογιστικό περιβάλλον, ώστε να εξασφαλίζεται η φιλικότητα του προγράμματος ως προς το χρήστη, η δυνατότητα επέκτασης σε άλλες εφαρμογές ή διεργασίες, αλλά και η ευκολία καθορισμού του προβλήματος που πρόκειται να λυθεί σύμφωνα με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του προσομοιωτή.

4.1.4.Γραφικό περιβάλλον επικοινωνίας

Το γραφικό περιβάλλον επικοινωνίας είναι το κυρίως τμήμα και κατ΄ επέκταση το βασικότερο του προσομοιωτή. Μέσω αυτού γίνεται η επικοινωνία ανθρώπου – μηχανής και πραγματοποιούνται όλες οι λειτουργίες σχεδίασης και επίλυσης του διαγράμματος ροής. Με τη βοήθεια διαφόρων γραφικών "εργαλείων" και με τα ενσωματωμένα πρωτόκολλα επικοινωνίας μεταξύ των διαφόρων τμημάτων του προσομοιωτή ο χρήστης μπορεί να αξιοποιήσει μέσα από αυτό το περιβάλλον με ευχέρεια όλες τις δυνατότητες που του δίνει ο προσομοιωτής.

Ο σχεδιασμός και η τροποποίηση του διαγράμματος ροής γίνεται πολύ εύκολα και ταχύτατα, όπως επίσης εύκολα γίνεται και η εισαγωγή των δεδομένων μέσω του γραφικού περιβάλλοντος. Οι παραπάνω λειτουργίες πραγματοποιούνται τόσο μέσω εργαλείων σχεδίασης (γραφικές λειτουργίες) όσο και μέσω ενός φιλικού προς τον χρήστη συστήματος εισαγωγής και ανάγνωσης δεδομένων.

Το τελευταίο αποτελείται από ένα πλήθος εύχρηστων διαλόγων και μενού επιλογών.

Κατά τη σχεδίαση και επίλυση του διαγράμματος ροής, παράλληλα με τις μεθόδους που έχουν οριστεί στα διάφορα επίπεδα λειτουργίας του προσομοιωτή, λειτουργεί και ένα αυτόματο διαγνωστικό σύστημα λαθών.

Αυτό προειδοποιεί ή και αποτρέπει το χρήστη από λανθασμένες ενέργειες οι οποίες σίγουρα θα οδηγήσουν σε σφάλμα κατά την επίλυση του διαγράμματος ροής. Για το σκοπό αυτό έχουν σχεδιαστεί ειδικοί διάλογοι (warning dialogs) που προειδοποιούν το χρήστη για κάποια μη αποδεκτή ενέργεια και τον καθοδηγούν ως προς την ακύρωση της λανθασμένης επιλογής.

4.1.5.Βιβλιοθήκη εικονιδίων διεργασιών και μαθηματικών προτύπων

Για την παραστατική απεικόνιση του διαγράμματος ροής ενός εργοστασίου, ο προσομοιωτής λαμβάνει πληροφορίες από μια βιβλιοθήκη εικονιδίων διεργασιών. Στη βιβλιοθήκη αυτή περιέχονται τα εικονίδια (σχηματικές αναπαραστάσεις) των μοναδιαίων διεργασιών για ένα πλήθος φυσικών και χημικών διεργασιών. Εκτός από την πληροφορία για το πώς θα απεικονίζεται κάθε διεργασία πάνω στο φύλλο του διαγράμματος ροής η βιβλιοθήκη αυτή περιέχει και άλλες χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με:

- Τις θύρες σύνδεσης των ρευμάτων εισόδου και εξόδου μιας διεργασίας και την τοπολογία αυτών σε σχέση με το εικονίδιο.
- Το όνομα και τον αριθμό που θα αποκτήσει το εικονίδιο όταν επιλεχθεί να σχεδιαστεί στο διάγραμμα ροής.
- Τον τρόπο σχεδιασμού πάνω στο φύλλο εργασίας.

Το κάθε εικονίδιο διεργασίας αντιστοιχεί και σε ένα μαθηματικό πρότυπο. Παραδείγματα μαθηματικών προτύπων δίνονται στο κεφάλαιο 4.2.5.

4.1.6.Πλεονεκτήματα της μοντελοποίησης και προσομοίωσης

Η χρήση των προσομοιωτών και η μοντελοποίηση των μεταλλουργικών κατεργασιών εμφανίζει πολλά πλεονεκτήματα. Τα σπουδαιότερα από αυτά είναι τα παρακάτω:

- Η μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων σχεδιασμού και λειτουργίας σε ελεγχόμενες συνθήκες.
- Η πρόβλεψη της απόκρισης της κατεργασίας σε άγνωστες περιοχές των λειτουργικών παραμέτρων.
- Η ανάλυση της σταθερότητας και της ευαισθησίας της κατεργασίας σε ακραίες συνθήκες (εκεί όπου δεν μπορεί να γίνει πείραμα).
- Ο προσδιορισμός πιθανών δυσλειτουργιών πριν την έναρξη λειτουργίας του πραγματικού συστήματος.
- Η αριστοποίηση της λειτουργίας του εργοστασίου ελαχιστοποιώντας το λειτουργικό κόστος.
- Η παροχή συστηματικών και αξιόπιστων πληροφοριών για το συγκριτικό κόστος μεταξύ διαφορετικών κατεργασιών και διαγραμμάτων ροής.
- Άμεση εξοικείωση με το πραγματικό περιβάλλον λειτουργίας της εγκατάστασης (σε αυτό βοηθά η παραστατική απεικόνιση των διαγραμμάτων ροής που χρησιμοποιείται από το EnviroPro Designer).
- Βαθύτερη κατανόηση των φυσικών και χημικών δράσεων που λαμβάνουν χώρα σε μία παραγωγική διαδικασία και ανάπτυξη εμπειρίας ανάλογης με αυτήν που αποκτάται από την ενασχόληση του μηχανικού με την παρακολούθηση της λειτουργίας ενός πραγματικού εργοστασίου.

4.1.7.Προσομοιωτές και είδη αυτών

Οι σημαντικότεροι προσομοιωτές που χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα στις χημικές και μεταλλουργικές διεργασίες δίνονται στον πίνακα 4 κατά αλφαβητική σειρά.

Πίνακας 4. Προσομοιωτές στη Μεταλλουργία.

Προσομοιωτής	Εταιρεία ανάπτυξης
ASCENPLUS	Aspen Technology
CAPES	Chiyoda Ltd.
CHESS	R. L. Motard
CONCEPT	Computer Aided Design Center
DESIGN 2000	Chem Share
ENVIROPRO DESIGNER	Intelligen Inc. Portions
FLOWTRAN	Various at Monsanto Co.
MPBII	Sood and Reklaitis
PROCESS	Simulation Sciences
SIMMOD	Chen and Stadtherr
SPEED UP	R. Sargent
SYMBOL	Cambridge University

Για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής εργασίας επιλέχθηκε ο προσομοιωτής EnviroPro Designer της εταιρείας Intelligen Inc. Portions.

4.2. Πρόγραμμα EnviroPro Designer

Ο προσομοιωτής EnviroPro Designer παρέχει ένα εύχρηστο γραφικό περιβάλλον κατάλληλο για τη μελέτη χημικών και μεταλλουργικών διεργασιών και την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Σκοπό έχει να βοηθήσει τους επιστήμονες, τους μηχανικούς, καθώς και τους υπεύθυνους εγκαταστάσεων που περιλαμβάνουν τέτοιες διαδικασίες, να σχεδιάσουν, να αναπτύξουν αποτελεσματικά, να αξιολογήσουν τις εγκαταστάσεις διαχείρισης αποβλήτων και να βελτιστοποιήσουν την περιβαλλοντική συμπεριφορά τους επιλέγοντας τις πιο πρόσφορες τεχνολογίες.

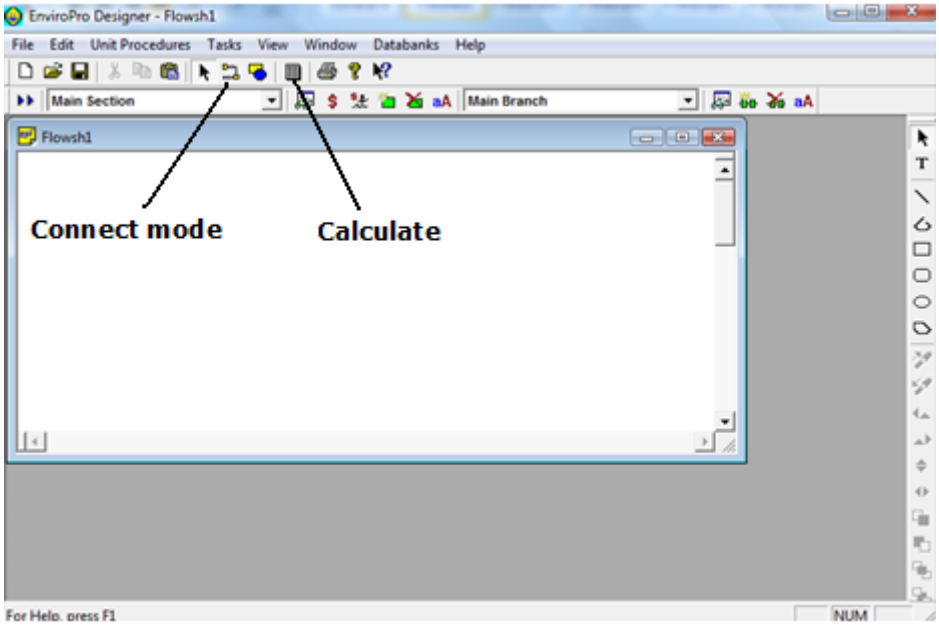
Ο προσομοιωτής EnviroPro Designer περιλαμβάνει τα ακόλουθα δομικά στοιχεία:

- Γραφικό περιβάλλον επικοινωνίας με το χρήστη.
- Βιβλιοθήκη διεργασιών.
- Βάση δεδομένων φυσικο – χημικών ιδιοτήτων.
- Στοιχεία οικονομικής αξιολόγησης.
- Στοιχεία περιβαλλοντικής αποτίμησης

4.2.1.Γραφικό περιβάλλον επικοινωνίας

Το EnviroPro Designer διαθέτει ένα ανεπτυγμένο γραφικό περιβάλλον επικοινωνίας, μέσω του οποίου πραγματοποιούνται όλες οι λειτουργίες σχεδίασης, τροποποίησης, καθορισμού και επίλυσης του διαγράμματος ροής.

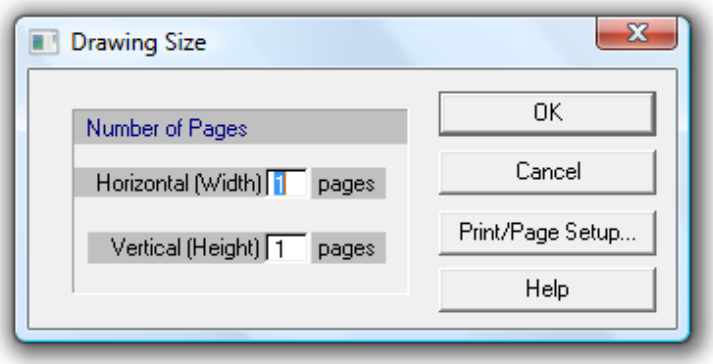
Το γραφικό περιβάλλον του προσομοιωτή αποτελείται από το μενού επιλογών και από το φύλλο εργασίας παρουσιάζονται στην εικόνα 19.



Εικόνα 19. Μενού επιλογών και φύλλο εργασίας του προγράμματος EnviroPro Designer.

Το κύριο μενού επιλογών εμφανίζεται στο επάνω τμήμα της οθόνης και διαθέτει διάφορες επιλογές μέσω των οποίων πραγματοποιούνται όλες οι λειτουργίες του προσομοιωτή. Περιλαμβάνει καταρχήν τις βασικές ομάδες εντολών που συναντά κανείς σε προγράμματα που δουλεύουν σε περιβάλλον των Windows, όπως file, edit, view, help, αλλά και ομάδες εντολών προσαρμοσμένες στις ανάγκες του προγράμματος, όπως unit procedures, tasks, window και databanks.

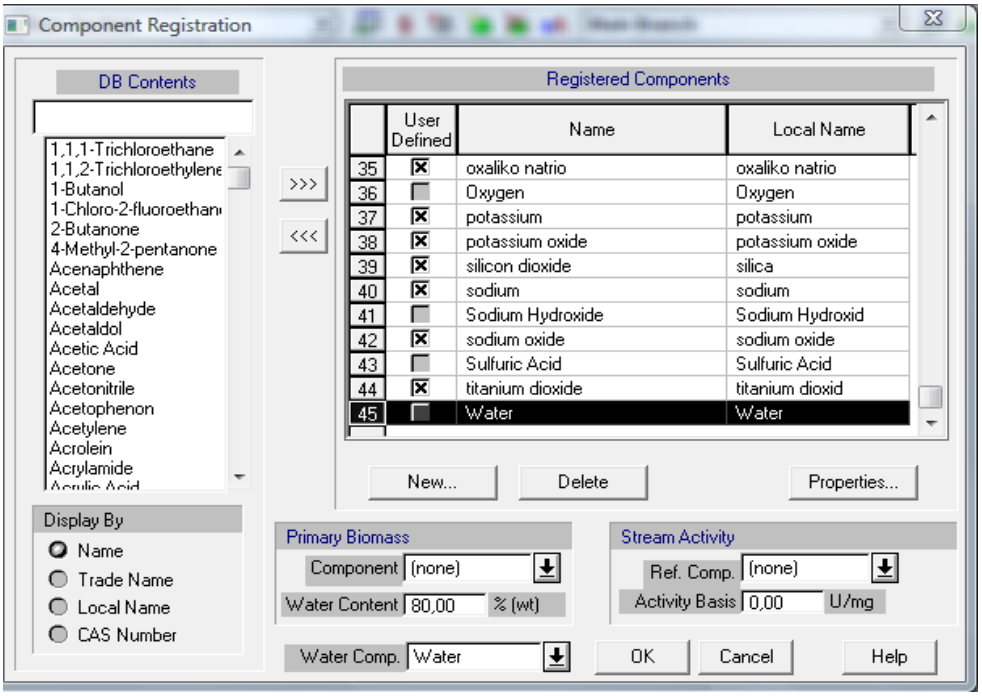
Το φύλλο εργασίας και σχεδίασης του διαγράμματος ροής είναι το παράθυρο που καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος της οθόνης του παραθύρου. Έχει εξαρχής ένα καθορισμένο μέγεθός, το οποίο μπορεί να αλλάξει μέσα από την επιλογή "Drawing size" (εικόνα 20) που βρίσκεται στο μενού επιλογών στο "File" όπου το πρόγραμμα παρέχει τη δυνατότητα στο χρήστη να αυξήσει ή να μειώσει το μέγεθος του φύλλου εργασίας είτε οριζόντια είτε κάθετα έτσι ώστε να μπορεί εύκολα να προσαρμοστεί στο μέγεθος του υπό μελέτη διαγράμματος ροής.



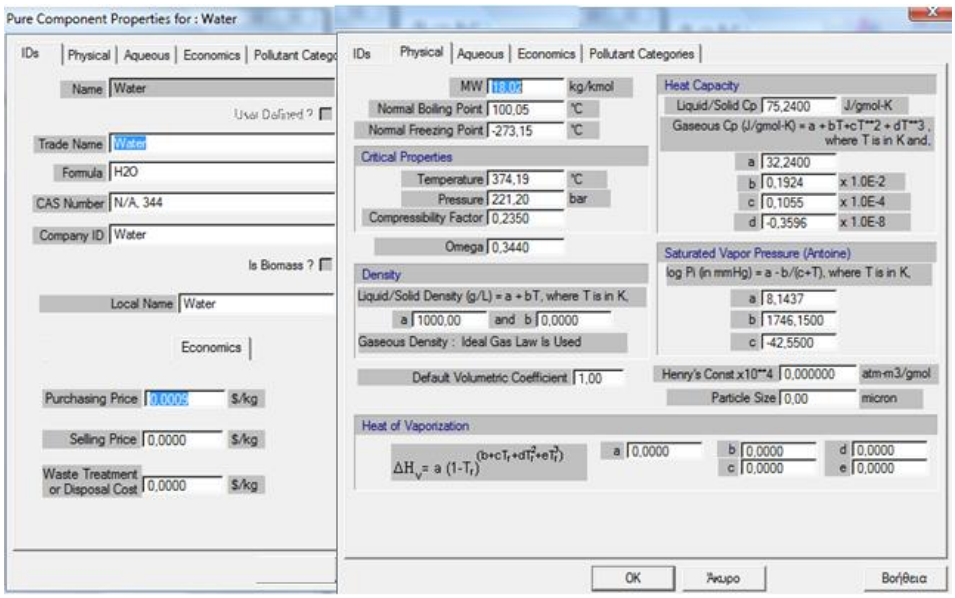
Εικόνα 20. Καθορισμός του μεγέθους του φύλλου σχεδιασμού του προγράμματος EnviroPro Designer.

4.2.2.Βάση δεδομένων φυσικο – χημικών ιδιοτήτων

Το EnviroPro Designer παρέχει τη δυνατότητα στο χρήστη, μέσα από την επιλογή "Tasks" του κύριου μενού, να εισάγει τα συστατικά ή τα μίγματα τα οποία θέλει να συμμετέχουν στην υπό μελέτη διεργασία με τη βοήθεια της επιλογής "Register Components & Mixtures", να προσθέσει νέα, να τροποποιήσει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους (μοριακό βάρος, πυκνότητα, θερμοκρασία τήξης, ειδική θερμότητα, κτλ) εάν αυτό είναι αναγκαίο και να προσθέσει την οικονομική τους αξία. Αυτές οι λειτουργίες παρουσιάζονται στις εικόνες 21 και 22.



Εικόνα 21. Βιβλιοθήκη συστατικών του προγράμματος EnviroPro Designer.



Εικόνα 22. Παράθυρα διαλόγου συστατικού του προγράμματος EnviroPro Designer.

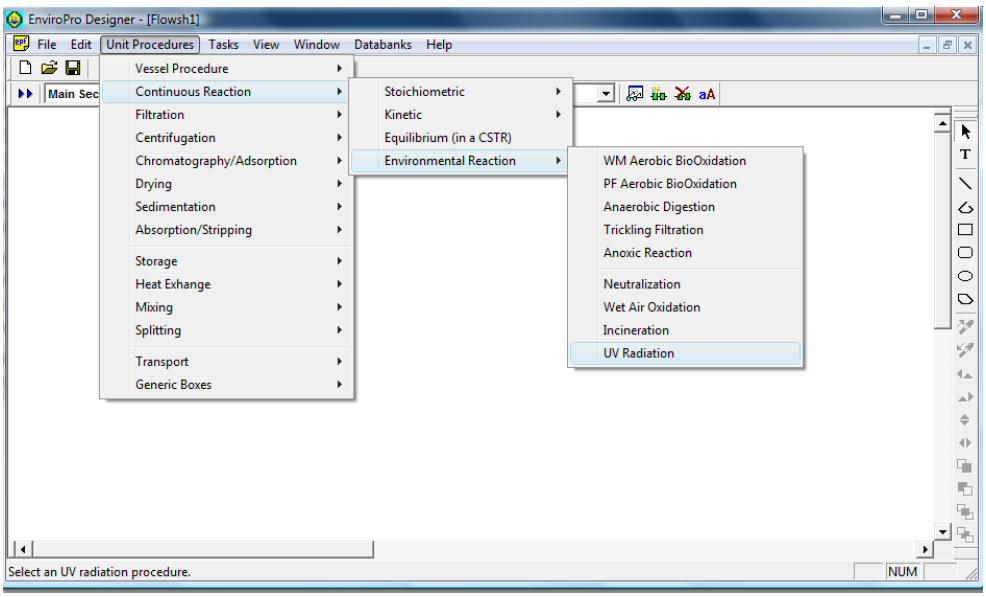
4.2.3.Βιβλιοθήκη διεργασιών

Οι βασικές διεργασίες που περιλαμβάνει ο προσομοιωτής EnviroPro Designer συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

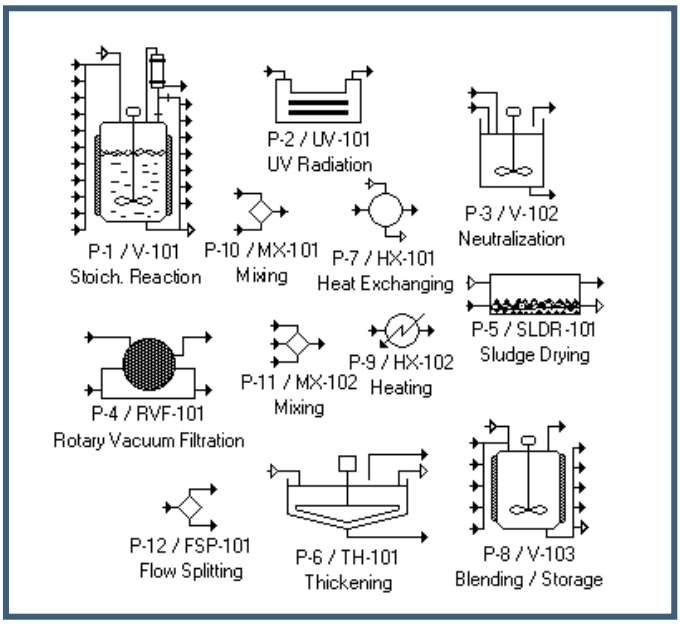
Πίνακας 5 Διεργασίες που περιλαμβάνονται στον προσομοιωτή EnviroPro Designer

Reaction	Solid/Liquid Separation	Phase Separation	Solid/Gas Separation	Change Pressure	Drying	Tanks	General Unit Ops
Aerobic BioOxidation	Decanter Centrifuge Hydrocyclone	Absorption	Electrostatic Precipitator	Pumps	Sludge Dryer	Various Storage Tanks	Generic Boxes for Reaction and Separation
Plug Flow Aerobic BioOxidation	Clarifier	Stripping	Baghouse Filter	Compressors		Various Blending Tanks	Flow Mixers/Splitters
Trickling Filtration	Thickener	Degasification	Gas Cyclone	Fan/Blower		Equalization Tank	Component Splitter
Anoxic Reaction	Flotation	Activated Carbon Adsorption				Junction Box	Heater/Cooler
Anaerobic Digestion Neutralization	Oil Separator	Ion Exchange Decantation					Heat Exchanger
Wet Oxidation Incineration	Plate & Frame Filter						
UV Radiation	Rotary Vacuum Filter						
CSTR	Granular Media Filter						
Batch Reaction	Belt Filter						
Plug Flow Reaction							
Equilibrium Reaction							

Το EnviroPro Designer παρέχει τη δυνατότητα στο χρήστη, μέσα από την επιλογή "Unit Procedures" του βασικού μενού επιλογών, να επιλέξει το είδος της κατεργασίας και εν συνεχεία τη μονάδα που επιθυμεί να την πραγματοποιήσει, όπως φαίνεται και στις εικόνες 23 και 24.



Εικόνα 23. Επιλογή εξοπλισμού από το πρόγραμμα EnviroPro Designer.



Εικόνα 24. Επιλεγμένα γραφικά διαφόρων εργασιών του προγράμματος EnviroPro Designer.

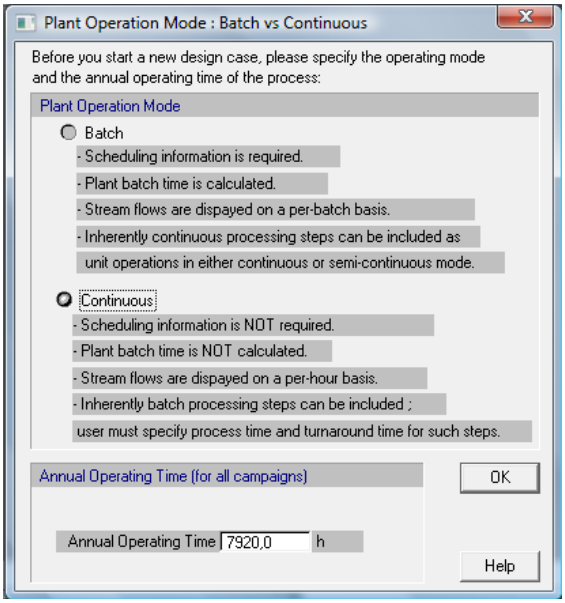
4.2.4.Διαδικασία ανάπτυξης συγκεκριμένης εφαρμογής

Τα βασικά βήματα για την ανάπτυξη ενός διαγράμματος ροής στον προσομοιωτή EnviroPro Designer, περιλαμβάνουν τα ακόλουθα στάδια:

1. Επιλογή τρόπου λειτουργίας της εγκατάστασης:

   Το πρόγραμμα του EnviroPro Designer παρέχει τη δυνατότητα στο χρήστη να επιλέξει τον τρόπο λειτουργίας της εγκατάστασης, δηλαδή αν θα είναι συνεχής η

παραγωγή (continuous) ή σε παρτίδες (batch) καθώς και το χρόνο της ετήσιας λειτουργίας της εγκατάστασης. Αυτή η επιλογή παρουσιάζεται στην εικόνα 25.



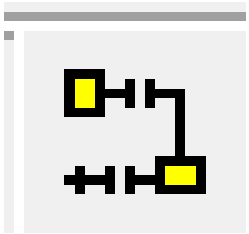
Εικόνα 25. Επιλογή τρόπου λειτουργίας της εγκατάστασης.

2. Εισαγωγή των εμπλεκόμενων συστατικών:

   Στη συνέχεια ο χρήστης επιλέγει τα συστατικά που εμπλέκονται στην κατεργασία από την υπάρχουσα βάση δεδομένων ή προσθέτει νέα συστατικά σε αυτήν, εάν αυτό είναι απαραίτητο. Σε αυτό το στάδιο ο χρήστης θα πρέπει να ελέγξει και να συμπληρώσει τα διάφορα χαρακτηριστικά των συστατικών, όπως είναι το μοριακό βάρος, ειδική θερμότητα, κτλ. Παράλληλα ο χρήστης μπορεί να εισάγει και τα οικονομικά δεδομένα για το κόστος των πρώτων υλών, αντιδραστηρίων και προϊόντων.

3. Σχεδιασμός του διαγράμματος ροής:

   Ακολούθως, ο χρήστης σχεδιάζει το διάγραμμα ροής της κατεργασίας με την επιλογή των διεργασιών που υπεισέρχονται σε αυτήν και τη σύνδεση τους με τα κατάλληλα ρεύματα. Τα ρεύματα προστίθενται με τη βοήθεια ενός κουμπιού του "connect mode" το οποίο παρουσιάζεται στην εικόνα 26.

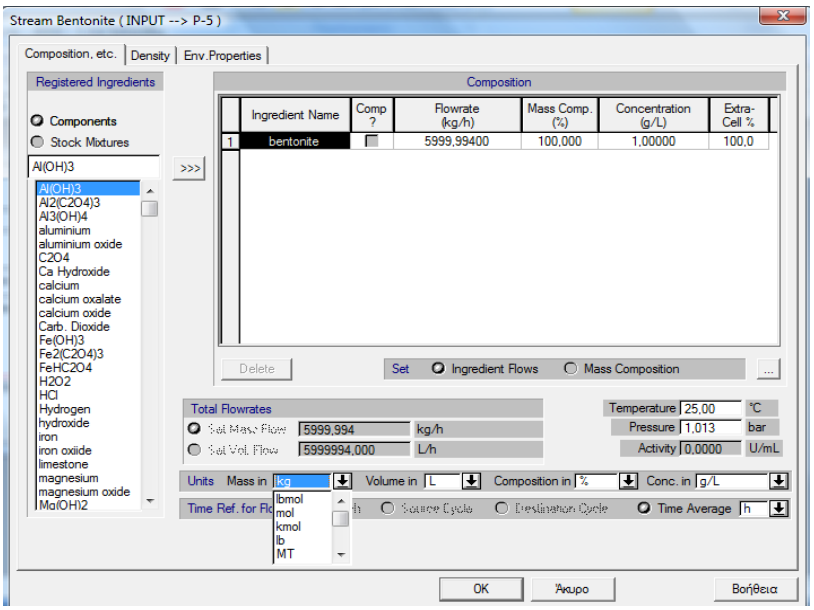


Εικόνα 26. Εντολή προσθήκης ρεύματος στον προσομοιωτή EnviroPro Designer.

4. Εισαγωγή δεδομένων στα ρεύματα κατεργασίας και στις διεργασίες (συσκευές) που περιλαμβάνονται στο διάγραμμα ροής:

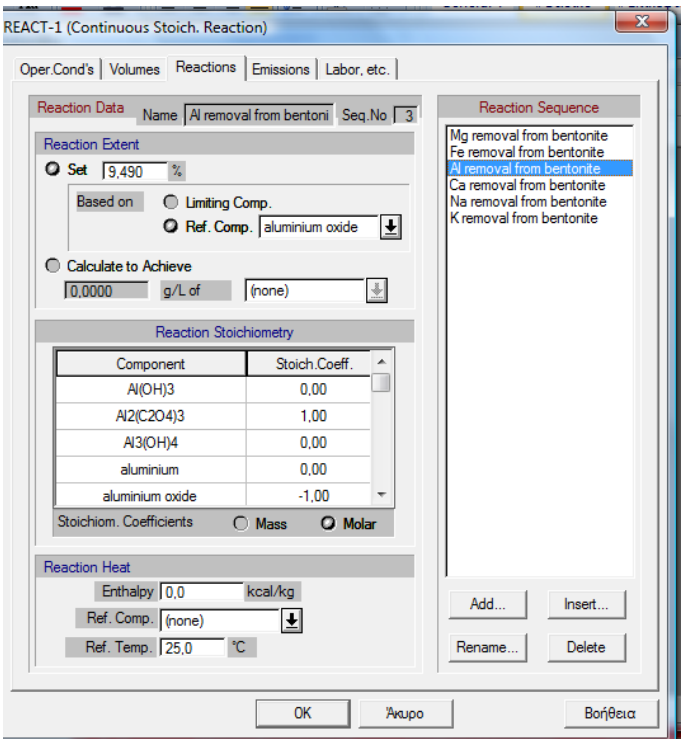
   Επιλέγοντας κάθε ρεύμα εισόδου ο χρήστης του προγράμματος επιλέγει τα συστατικά που επιθυμεί να συμμετέχουν στη συγκεκριμένη διεργασία καθώς και κάποια χαρακτηριστικά του ρεύματος όπως θερμοκρασία, πίεση, επί τοις εκατό (%) σύσταση των συστατικών, κτλ. Επίσης μπορεί να επιλέξει τις μονάδες στις οποίες θα

εμφανίζεται η συγκέντρωση των συστατικών (g/L, lbmol/gal, κτλ), η σύσταση τους (%, ppm, κτλ), ο όγκος τους (L, kgal, ft^3, κτλ) και η μάζα τους (kg, lb, mol, oz, κτλ) όπως φαίνεται στην εικόνα 27.



Εικόνα 27. Παράθυρο ρεύματος εισόδου του προγράμματος EnviroPro Designer.

Εν συνεχεία, ο χρήστης εισάγει τις παραμέτρους λειτουργίας των επιμέρους διεργασιών ανάλογα με το είδος της, τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα (εικόνα 28), τις θερμοκρασίες εισόδου και εξόδου, τον χρόνο παραμονής των συστατικών, κτλ.



Εικόνα 28. Παράθυρο διαλόγου αντιδραστήρα συνεχούς ροής πλήρους ανάμιξης του προγράμματος EnviroPro Designer.

5. Επίλυση του διαγράμματος ροής και παρουσίαση αποτελεσμάτων:

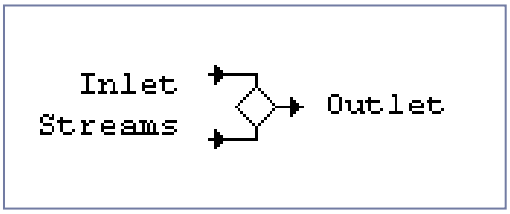
   Τέλος ο προσομοιωτής EnviroPro Designer παρέχει τη δυνατότητα στο χρήστη να επιλύσει τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας και να δημιουργήσει τεχνικές εκθέσεις που αφορούν τη σύσταση των ρευμάτων κατεργασίας, ενεργειακών καταναλώσεων, διαστασιολόγηση του χρησιμοποιούμενου εξοπλισμού και την οικονομική αποτίμηση όλης της εγκατάστασης.

4.2.5. Παραδείγματα μαθηματικών προτύπων που χρησιμοποιούνται για τη μοντελοποίηση χημικών και μεταλλουργικών διεργασιών

Για να γίνει καλύτερα αντιληπτό το μαθηματικό υπόβαθρο που περιλαμβάνεται στον προσομοιωτή, στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται επιλεκτικά τα μαθηματικά πρότυπα που χρησιμοποιούνται για τη μοντελοποίηση αντιπροσωπευτικών διεργασιών που συμπεριλαμβάνονται στη συγκεκριμένη εφαρμογή.

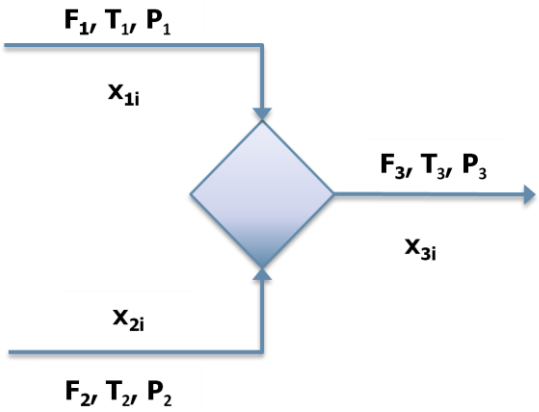
4.2.5.1. Αναμίκτης ρευμάτων

Στον αναμίκτη λαμβάνει χώρα απλή ανάμιξη ρευμάτων, υγρών, στερεών, πολφών ή και συνδυασμός των προηγούμενων, χωρίς χημική αντίδραση.



Εικόνα 29. Αναμίκτης από το πρόγρμμα EnviroPRO Designer.

Έστω ο αναμίκτης που παρουσιάζεται στην εικόνα 29 και στον οποίο αναμιγνύονται δύο ρεύματα συνολικής γραμμομοριακής παροχής F_1 και F_2 (εικόνα 30) και τα οποία περιέχουν i συστατικά το γραμμομοριακό κλάσμα των οποίων σε κάθε ρεύμα είναι x_{1i} και x_{2i} αντίστοιχα. Από την ανάμιξη προκύπτει το ρεύμα 3 με γραμμομοριακή παροχή F_3 και i συστατικά το γραμμομοριακό κλάσμα των οποίων είναι x_{3i}.



Εικόνα 30. Ρεύματα αναμίκτη.

Το μαθηματικό πρότυπο που περιγράφει τη διεργασία της ανάμιξης των δύο ρευμάτων αποτελείται από τα παρακάτω σύνολα εξισώσεων:

Ισοζύγια μάζας συστατικών:

$$F_1 \cdot x_{1i} + F_2 \cdot x_{2i} = F_3 \cdot x_{3i}$$

Ισοζύγιο ενέργειας:

$$\sum_i F_1 \cdot h\,(T_1, P_1, x_{1i}) + \sum_i F_2 \cdot h\,(T_2, P_2, x_{2i}) = \sum_i F_3 \cdot h\,(T_3, P_3, x_{3i})$$

Άθροισμα κλασμάτων μάζας:

$$\sum_i x_{1i} = 1\,, \sum_i x_{2i} = 1\,, \sum_i x_{3i} = 1$$

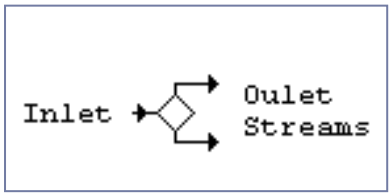
Όπου:

- ✓ $h \cdot (T, P, x_{si})$, η ενθαλπία ανά γραμμομόριο του συστατικού i στο ρεύμα s σε θερμοκρασία T και πίεση P και η οποία είναι ίση με: $h(T, P, x_{si}) = F_s \cdot x_{si} \cdot C_{pi} \cdot T_s$.

Αν στο παραπάνω σύστημα είναι γνωστές οι φυσικοχημικές ιδιότητες των συστατικών, και οι παροχές και η σύσταση των ρευμάτων εισόδου, τότε επιλύοντας το, προκύπτουν οι παροχές, η σύσταση και η θερμοκρασία του ρεύματος εξόδου από τον αναμίκτη.

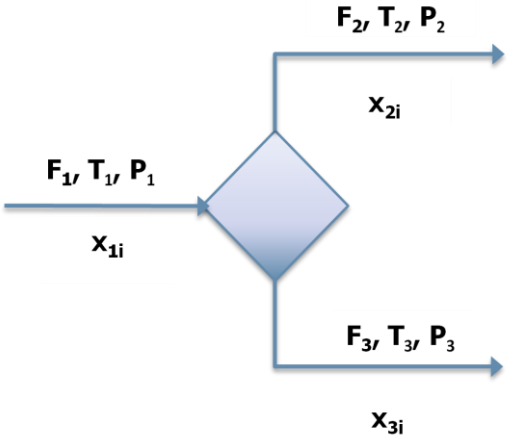
4.2.5.2. Διαχωριστής ρεύματος

Στο διαχωριστή ρεύματος λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός ενός ρεύματος υγρού, στερεού ή πολφού σε δύο ρεύματα διαφορετικής μαζικής παροχής (εικόνα 31), δεδομένου ενός λόγου διαχωρισμού του ρεύματος εισόδου.



Εικόνα 31. Διαχωριστής ρεύματος από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.

Έστω ότι έχουμε τη διεργασία διαχωρισμού ενός ρεύματος, γραμμομοριακής παροχής F_o και το οποίο περιέχει i συστατικά, σε δύο ρεύματα, γραμμομοριακών παροχών F_1 και F_2 τα οποία περιέχουν i συστατικά. Αυτή η διεργασία διαχωρισμού απεικονίζεται στην εικόνα 32.



Εικόνα 32. Ρεύματα διαχωριστή ρεύματος.

Τότε αν ο λόγος διαχωρισμού των ρευμάτων είναι λ, το μαθηματικό πρότυπο που περιγράφει τη διεργασία διαχωρισμού ρευμάτων αποτελείται από τα παρακάτω σύνολα εξισώσεων:

$$\sum_i F_o \cdot \mathrm{x_{oi}} = \sum_i F_1 \cdot \mathrm{x_{1i}} + \sum_{\mathrm{i}} F_2 \cdot \mathrm{x_{2i}}$$

$$\sum_\iota x_{oi} = 1\,, \sum_\iota x_{1i} = 1\,, \sum_\iota x_{2i} = 1$$

$$\mathrm{x_{oi}} = \mathrm{x_{1i}} = \mathrm{x_{2i}}$$

$$\mathrm{P_o} = \mathrm{P_1} = \mathrm{P_2}$$

$$\mathrm{T_o} = \mathrm{T_1} = \mathrm{T_2}$$

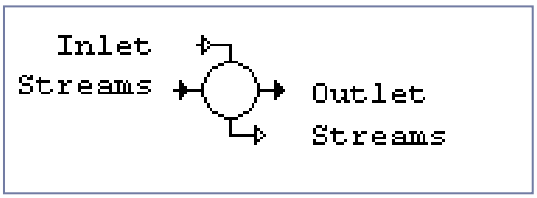
$$\frac{F_1}{F_2} = \lambda$$

Όπου,

- ✓ $\mathrm{F_o}$, η παροχή μάζας στο ρεύμα εισόδου και x_o το ποσοστό σύστασης του και
- ✓ $\mathrm{F_1}, \mathrm{F_2}$, οι παροχές μάζας στα ρεύματα εξόδου και x_1,x_2 τα αντίστοιχα ποσοστά σύστασής τους.

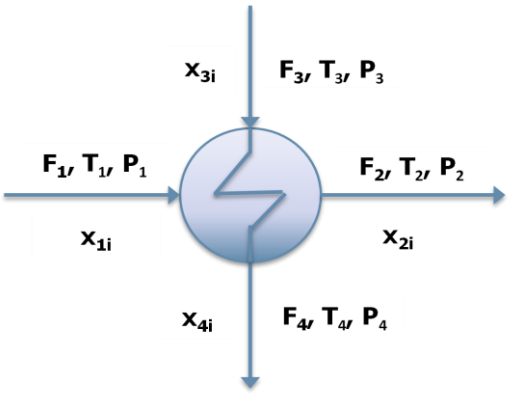
4.2.5.3. Εναλλάκτης θερμότητας

Στους εναλλάκτες θερμότητας λαμβάνει χώρα μεταφορά θερμότητας από ένα θερμό ρεύμα σε ένα ψυχρότερο, με σκοπό είτε την ψύξη του πρώτου, είτε τη θέρμανση του δεύτερου (εικόνα 33).



Εικόνα 33. Εναλλάκτης θερμότητας από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.

Έστω η διεργασία εναλλαγής θερμότητας η οποία απεικονίζεται στην εικόνα 34 και περιλαμβάνει την εναλλαγή θερμότητας μεταξύ των ρευμάτων S_1 (F_1, T_1, P_1, x_{1i}) και S_3 (F_3, T_3, P_3, x_{3i}).Από τη διεργασία προκύπτουν τα ρεύματα S_2 (F_2, T_2, P_2, x_{2i}) και S_4 (F_4, T_4, P_4, x_{4i}).



Εικόνα 34. Ρεύματα εναλλάκτη θερμότητας.

Αντικειμενικός στόχος του μαθηματικού προτύπου που περιγράφει την παραπάνω διεργασία εναλλαγής θερμότητας είναι ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας των ρευμάτων εξόδου από τον εναλλάκτη καθώς και η επιφάνεια του εναλλάκτη που απαιτείται. Για να επιτευχθεί ο τεχνικός στόχος, το πρότυπο περιλαμβάνει τις ακόλουθες εξισώσεις:

<u>Ισοζύγιο ενέργειας:</u>

$$Q = \sum_{\iota} F_1 \cdot x_{1i} \cdot Cp_i \cdot (T_2 - T_1)$$

$$Q = \sum_{\iota} F_3 \cdot x_{3i} \cdot Cp_i \cdot (T_3 - T_4)$$

<u>Εξισώσεις μεταφοράς θερμότητας:</u>

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T_{\iota}$$

$$\Delta T_{\iota} = \frac{(T_1 - T_4) - (T_2 - T_3)}{\ln(T_1 - T_4) - (T_2 - T_3)}$$

<u>Γραμμομοριακά κλάσματα ρευμάτων:</u>

$$\mathrm{x_{1i} = x_{2i}}$$

$$\mathrm{x_{3i} = x_{4i}}$$

<u>Κατάσταση ρευμάτων:</u>

$$P_1 = P_2$$

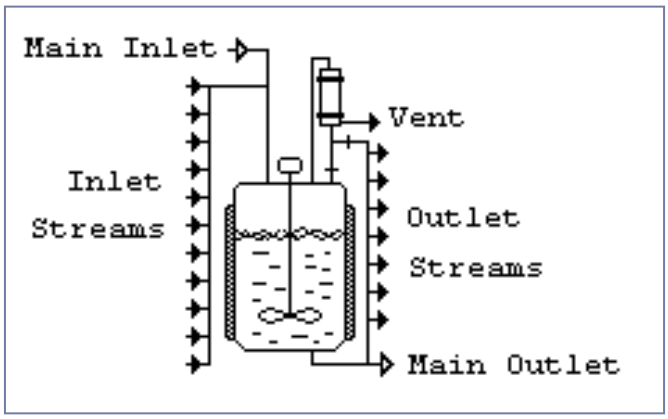
$$P_3 = P_4$$

Όπου,

- ✓ Q είναι το μεταφερόμενο ποσό θερμότητας, (kcal/hr).
- ✓ U είναι ο συνολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας, (kcal / hr -°C - m^2).
- ✓ ΔT_{LN} είναι μέση λογαριθμική διαφορά θερμοκρασίας, (°C).
- ✓ A είναι η επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας, (m^2).
- ✓ Fs είναι η γραμμομοριακή παροχή του ρεύματος s, (kg/hr).
- ✓ Cp_i είναι η ειδική θερμότητα του συστατικού ι, (kcal/kg-°C).

4.2.5.4. Αντιδραστήρας συνεχούς ροής πλήρους ανάμιξης

Οι χημικές αντιδράσεις δύο ή περισσότερων χημικών συστατικών οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε έναν αντιδραστήρα συνεχούς ροής και πλήρους ανάμιξης και για τις οποίες ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα επαρκεί ώστε να φτάσουν στην ισορροπία, περιγράφεται στον προσομοιωτή EnviroPro Designer από το μοντέλο του στοιχειομετρικού αντιδραστήρα.



Εικόνα 35. Αντιδραστήρας συνεχούς ροής πλήρους ανάμιξης από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.

Αν υποθέσουμε ότι στον στοιχειομετρικό αντιδραστήρα που φαίνεται στην εικόνα 35 εισέρχονται με το ρεύμα S_1, i συστατικά γραμμομοριακού κλάσματος x_{1i} και στον αντιδραστήρα λαμβάνουν χώρα j στοιχειομετρικές χημικές αντιδράσεις, ο βαθμός προόδου της κάθε μίας εξ΄αυτών είναι ξj. Από τον αντιδραστήρα εξέρχεται το ρεύμα S_2 (T_2, P_2, x_{2i}) γραμμομοριακής παροχής F_2.

Τότε το μαθηματικό πρότυπο που περιγράφει τη διεργασία χημικής αντίδρασης σε στοιχειομετρικό αντιδραστήρα είναι το ακόλουθο:

Ισοζύγια μάζας συστατικών:

$$F_1 \cdot x_{1i} + \alpha_{ji} \cdot \xi_j = F_2 \cdot x_{2i}$$

Ισοζύγιο ενέργειας:

$$\sum_{\iota} F_1 \cdot x_{1i} \cdot h\,(T_1, P_1, x_{1i}) - \sum_{\iota} F_2 \cdot x_{2i} \cdot h\,(T_2, P_2, x_{2i}) = Q + \sum_{j} \xi_j \cdot \Delta H\,(R_j)$$

Άθροισμα κλασμάτων μάζας:

$$\sum_{\iota} x_{1i} = 1 \; \kappa\alpha\iota \sum_{\iota} x_{2i} = 1$$

Όπου,

- ✓ α_{ji}, ο στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού i στη χημική αντίδραση j.
- ✓ ξ_j, ο βαθμός προόδου της χημικής αντίδρασης j.
- ✓ $\Delta H(R_j)$, η ενθαλπία της αντίδρασης j.
- ✓ Q, η ανταλλασσόμενη με το περιβάλλον ενέργεια.

Γνωρίζοντας τη σύσταση και την παροχή του ρεύματος εισόδου καθώς και τους στοιχειομετρικούς συντελεστές των χημικών αντιδράσεων και τους αντίστοιχους βαθμούς

προόδου τους, προκύπτει η χημική σύσταση και η παροχή του ρεύματος εξόδου και η ενέργεια που παράγεται ή καταναλώνεται στον αντιδραστήρα.

5. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ ΟΞΙΝΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ

5.1. Κυκλώματα όξινης ενεργοποίησης μπεντονίτη

Για την ανάγκη της παρούσας μελέτης αναπτύχθηκαν πέντε διαφορετικά κυκλώματα της κατεργασίας της όξινης ενεργοποίησης μπεντονίτη τα οποία αναλύονται στις παραγράφους που ακολουθούν. Η βασική κατεργασία του μπεντονίτη με στόχο την όξινη ενεργοποίηση του με οξαλικό οξύ περιλαμβάνει γενικά τα ακόλουθα στάδια:

1. Προετοιμασία τροφοδοσίας και αντιδραστηρίων.
2. Όξινη ενεργοποίηση.
3. Διαχωρισμός στερεών – ρευστών.
4. Διήθηση.
5. Ξήρανση.
6. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Τα κυκλώματα που αναπτύχθηκαν διαφοροποιούνται κυρίως ως προς το είδος και την ποσότητα των ρευμάτων που ανακυκλώνεται και τους προτεινόμενους τρόπους ανάκτησης της θερμότητας από τα θερμά ρεύματα της κατεργασίας.

5.1.1.Κύκλωμα 1, χωρίς ανακύκλωση οξαλικού οξέος

Στην όξινη ενεργοποίηση χρησιμοποιείται πολφός μπεντονίτη, ο οποίος προετοιμάζεται σε ένα δοχείο συνεχούς ροής πλήρους ανάμιξης (P1) και περιλαμβάνει την ανάμιξη του μπεντονίτη με νερό. Η ποσότητα του μπεντονίτη που προστίθεται στο δοχείο είναι η απαιτούμενη ώστε ο πολφός μπεντονίτη στον αντιδραστήρα ενεργοποίησης (P3) να έχει πυκνότητα 250g/L πριν την ενεργοποίηση. Για τον ίδιο σκοπό προετοιμάζεται διάλυμα οξαλικού οξέος σε ένα δοχείο συνεχούς ροής πλήρους ανάμιξης (P2) αναμιγνύοντας στερεό οξαλικό οξύ με νερό. Το τελικό διάλυμα οξαλικού οξέος στον αντιδραστήρα ενεργοποίησης πρέπει να έχει συγκέντρωση πριν την ενεργοποίηση 125g/L. Η αναλογία μπεντονίτη – οξαλικού οξέος για να πραγματοποιηθεί η ενεργοποίηση πρέπει να είναι 2:1. Η όξινη ενεργοποίηση λαμβάνει χώρα σε ένα στοιχειομετρικό αντιδραστήρα συνεχούς ροής πλήρους ανάμιξης (P3). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την όξινη ενεργοποίηση παρουσιάζονται παρακάτω:

$$Al_2O_3 + 3H_2C_2O_4 \rightarrow Al_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$$

$$CaO + H_2C_2O_4 \rightarrow CaC_2O_4 + H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2C_2O_4 \rightarrow Fe_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$$

$$MgO + H_2C_2O_4 \rightarrow MgC_2O_4 + H_2O$$

$$K_2O + H_2C_2O_4 \rightarrow K_2C_2O_4 + H_2O$$

$$Na_2O + H_2C_2O_4 \rightarrow Na_2C_2O_4 + H_2O$$

Οι συνθήκες ενεργοποίησης καθώς και οι βαθμοί απομάκρυνσης μετάλλων έχουν καθοριστεί με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων της ημι-βιομηχανικής κλίμακας που πραγματοποιήθηκαν. Στη συνέχεια ο ενεργοποιημένος μπεντονίτης οδηγείται σε έναν πυκνωτή (P5) για ένα πρώτο διαχωρισμό στερεών - ρευστών. Το διάλυμα που προκύπτει από την υπερχείλιση του πυκνωτή κατευθύνεται στο κύκλωμα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Ο πολφός που προκύπτει από την υπορροή του πυκνωτή, διηθείται σε φίλτρο

υπό κενό (P8) ώστε να μειωθεί το ποσοστό νερού που περιέχει. Ταυτόχρονα στο φίλτρο προστίθεται ζεστό νερό ώστε να εκπλυθεί ο πολφός και να μειωθούν οι επικαθίσεις του οξαλικού ασβεστίου στον ενεργοποιημένο μπεντονίτη. Το ζεστό νερό θερμαίνεται σε έναν εναλλάκτη θερμότητας (P7) ο οποίος λαμβάνει θερμότητα από το θερμό ρεύμα του πολφού του ενεργοποιημένου μπεντονίτη που εξέρχεται από την υπορροή του πυκνωτή την οποία στη συνέχεια χρησιμοποιεί για τη θέρμανση του νερού, εξοικονομώντας με αυτόν τον τρόπο ενέργεια στο σύστημα. Στην έκπλυση απαιτείται ζεστό νερό για να έχει καλύτερη αποτελεσματικότητα. Το διάλυμα που προκύπτει από τη διήθηση κατευθύνεται στο κύκλωμα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Τελικά η πάστα που προκύπτει από τη διήθηση ξηραίνεται σε έναν ξηραντήρα (P9) με τη βοήθεια θερμού αέρα ώστε ο ενεργοποιημένος μπεντονίτης να αποκτήσει 3% τελική υγρασία.
Το κύκλωμα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων περιλαμβάνει τρία στάδια:

- Διάσπαση των οξαλικών ενώσεων σε μία συσκευή υπεριώδους ακτινοβολίας (P11). Η διάσπαση των οξαλικών πραγματοποιείται σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

$$H_2C_2O_4 + H_2O_2 \rightarrow 2H^+ + 2CO_2 + 2OH^-$$

$$Al_2(C_2O_4)_3 + H_2O_2 \rightarrow 2Al^{3+} + 6CO_2 + 2OH^-$$

$$Fe_2(C_2O_4)_3 + H_2O_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + 6CO_2 + 2OH^-$$

$$MgC_2O_4 + H_2O_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2CO_2 + 2OH^-$$

$$CaC_2O_4 + H_2O_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2CO_2 + 2OH^-$$

$$Na_2C_2O_4 + H_2O_2 \rightarrow 2Na^+ + 2CO_2 + 2OH^-$$

$$K_2C_2O_4 + H_2O_2 \rightarrow 2K^+ + 2CO_2 + 2OH^-$$

- Καταβύθιση των βαρέων μετάλλων (αργίλιο, σίδηρος) σε μία μονάδα εξουδετέρωσης (P12), όπου με τη βοήθεια υδροξειδίου του ασβεστίου καταβυθίζονται τα βαρέα μέταλλα (αργίλιο, σίδηρος). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη μονάδα αυτή είναι οι ακόλουθες:

$$Al_2(C_2O_4)_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaC_2O_4$$

$$Fe_2(C_2O_4)_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3CaC_2O_4$$

$$2Al^{3+} + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3Ca^{2+}$$

$$2Fe^{3+} + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3Ca^{2+}$$

- Διήθηση του διαλύματος που προκύπτει από την εξουδετέρωση ώστε να διαχωριστούν τα στερεά από τα ρευστά.

Τα τελικά υγρά απόβλητα αποτίθενται σε επιφανειακούς αποδέκτες και για αυτό το λόγο θα πρέπει να τηρούν τα όρια που ορίζει η νομοθεσία για τα βαρέα μέταλλα και τα οποία παρουσιάζονται στον πίνακα 6 *(ΦΕΚ 1866, Τεύχος 2)*.

Πίνακας 6 Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων που ορίζει η νομοθεσία για απόληψη τους σε επιφανειακούς αποδέκτες.

Μέταλλο	Συγκέντρωση (mg/L)
Αργίλιο	2,5
Σίδηρος	7,5

Το κύκλωμα αυτό παρουσιάζεται αναλυτικά στην εικόνα 36.

5.1.2.Κυκλώματα 2 και 3, με ανακύκλωση οξαλικού οξέος και ανάκτηση θερμότητας σε εναλλάκτη

5.1.2.1. Κύκλωμα 2, με ανακύκλωση οξαλικού οξέος και χρήση εναλλάκτη θερμότητας για τη θέρμανση του νερού έκπλυσης

Το δεύτερο κύκλωμα παρουσιάζεται στην εικόνα 37 και περιλαμβάνει την ανακύκλωση του διαλύματος που υπερχειλίζει από τον πυκνωτή (P5) και είναι πλούσιο σε οξαλικά. Η ανακύκλωση αυτή πραγματοποιείται σε ποσοστό 60%, διότι αυτό το ποσοστό ανακύκλωσης, προέκυψε ως βέλτιστο από τα πειράματα ανακύκλωσης που έγιναν σε ημι-βιομηχανική κλίμακα *(Paspaliaris, et al., 2001)*. Επειδή με τα υγρά απόβλητα χάνεται μεγάλο μέρος του τροφοδοτούμενου οξαλικού οξέος για λόγους τεχνικούς και οικονομικούς είναι σημαντική η ανακύκλωση του. Όσο λιγότερο οξαλικό οξύ χρησιμοποιηθεί, μειώνεται αισθητά αφενός το κόστος των πρώτων υλών και αφετέρου η ποσότητα του οξαλικού οξέος που πρέπει να αποτεθεί στο περιβάλλον. Το 60% του διαλύματος που ανακυκλώνεται προστίθεται στο δοχείο προετοιμασίας οξαλικού οξέος και έτσι μειώνεται η κατανάλωση του οξαλικού οξέος, ενώ το υπόλοιπο 40% κατευθύνεται στο κύκλωμα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

5.1.2.2. Κύκλωμα 3, με ανακύκλωση οξαλικού οξέος και χρήση εναλλάκτη θερμότητας και θερμαντήρα για τη θέρμανση του νερού έκπλυσης:

Το τρίτο κύκλωμα (εικόνα 38) διαφοροποιείται από το δεύτερο μόνο ως προς τον τρόπο θέρμανσης του νερού εκπλύσεως. Όπως και στα προηγούμενα κυκλώματα, το νερό της έκπλυσης θερμαίνεται σε έναν εναλλάκτη θερμότητας (P7B), ο οποίος όμως, στη συγκεκριμένη περίπτωση, εκμεταλλεύεται τη θερμότητα του διηθήματος που απομακρύνεται από το φίλτρο κενού (P8) και όχι τη θερμότητα του ρεύματος της υπορροής του πυκνωτή. Με τον τρόπο αυτό το νερό της έκπλυσης αποκτά θερμοκρασία περίπου 37,5 ^{o}C. Για να αποκτήσει το νερό της έκπλυσης θερμοκρασία 50 ^{o}C, χρησιμοποιείται ένας θερμαντήρας (P7C). Το διήθημα εν συνεχεία οδηγείται στο κύκλωμα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις.

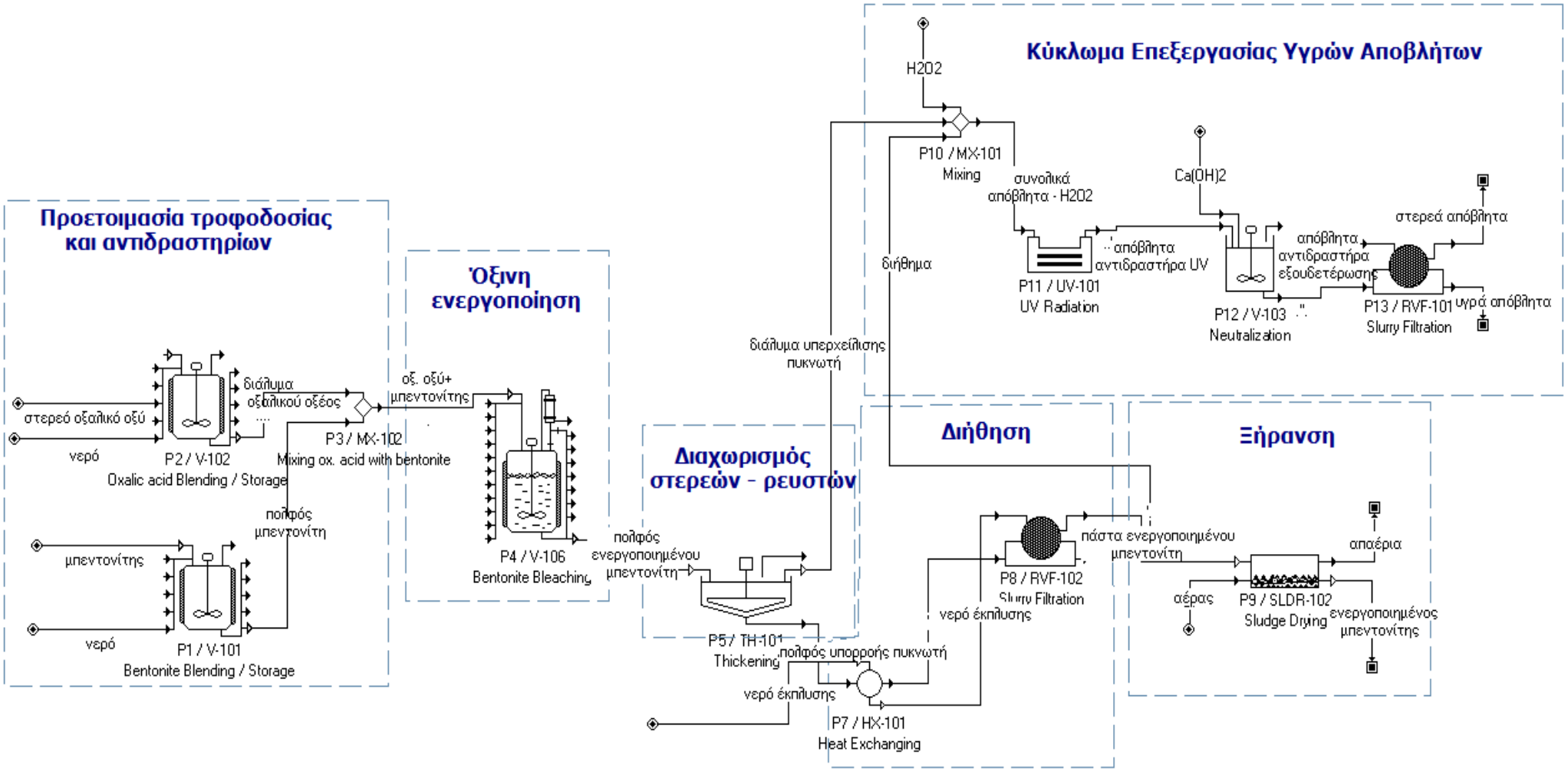
5.1.3.Κύκλωμα 4, με ανακύκλωση οξαλικού οξέος χωρίς ανάκτηση θερμότητας

Το τέταρτο κύκλωμα παρουσιάζεται στην εικόνα 39 και διαφέρει από τα προηγούμενα δύο στον τρόπο θέρμανσης του νερού εκπλύσεως. Στο κύκλωμα αυτό η θέρμανση του νερού έκπλυσης γίνεται μέσω ενός θερμαντήρα (P7D). Αυτή η διαφοροποίηση του διαγράμματος ροής εξετάζεται για λόγους κατανάλωσης ενέργειας και οικονομικούς.

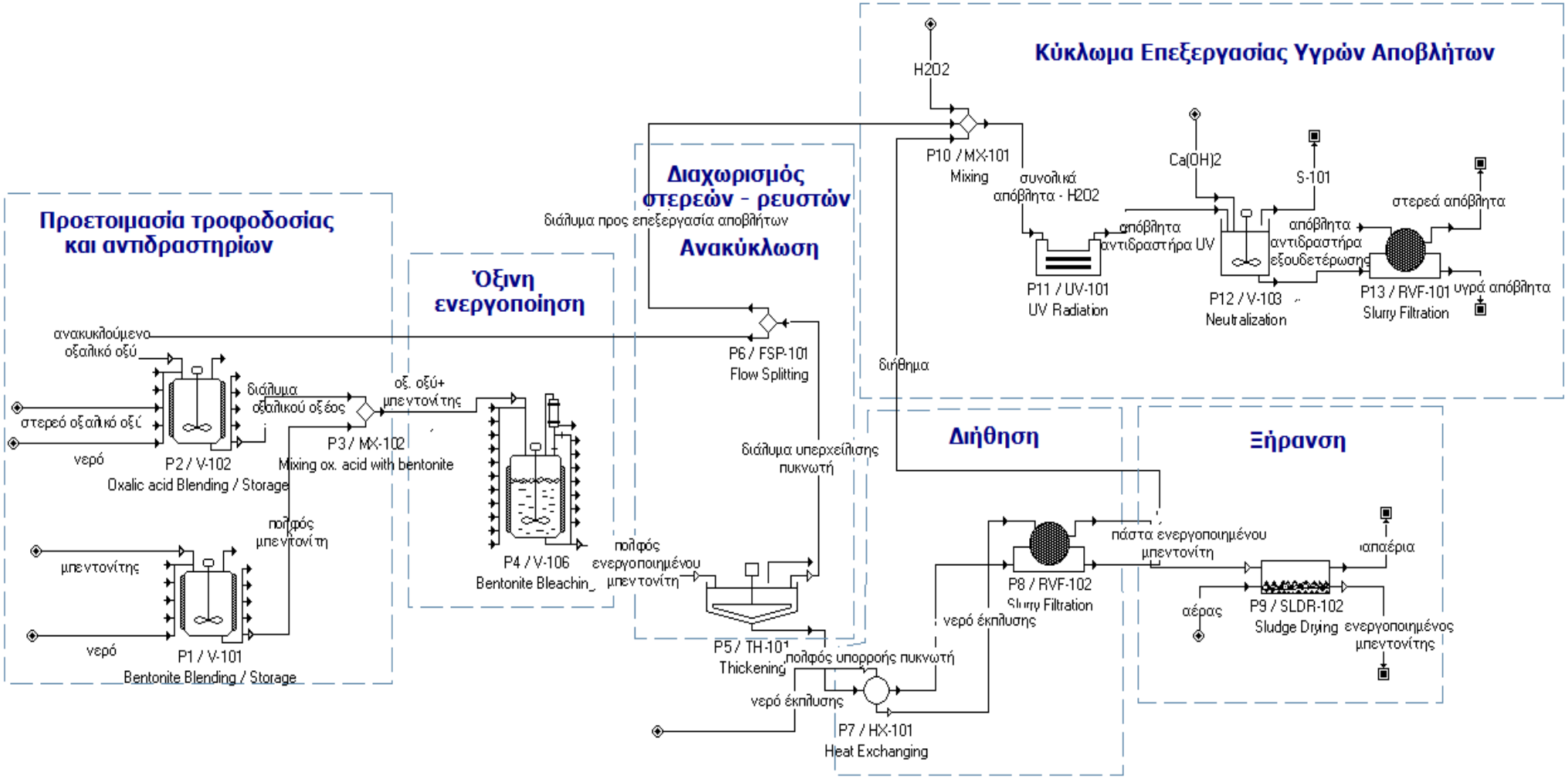
5.1.4.Κύκλωμα 5, με ανακύκλωση οξαλικού οξέος και νερού

Στο τελευταίο κύκλωμα (εικόνα 40), αντί να προστεθεί νερό για την έκπλυση, ανακυκλώνεται το μεγαλύτερο μέρος του διηθήματος των αποβλήτων, το οποίο θερμαίνεται σε θερμαντήρα. Έτσι καταναλώνεται λιγότερο νερό και μειώνεται αισθητά η ποσότητα των υγρών αποβλήτων που αποτίθεται στο περιβάλλον.

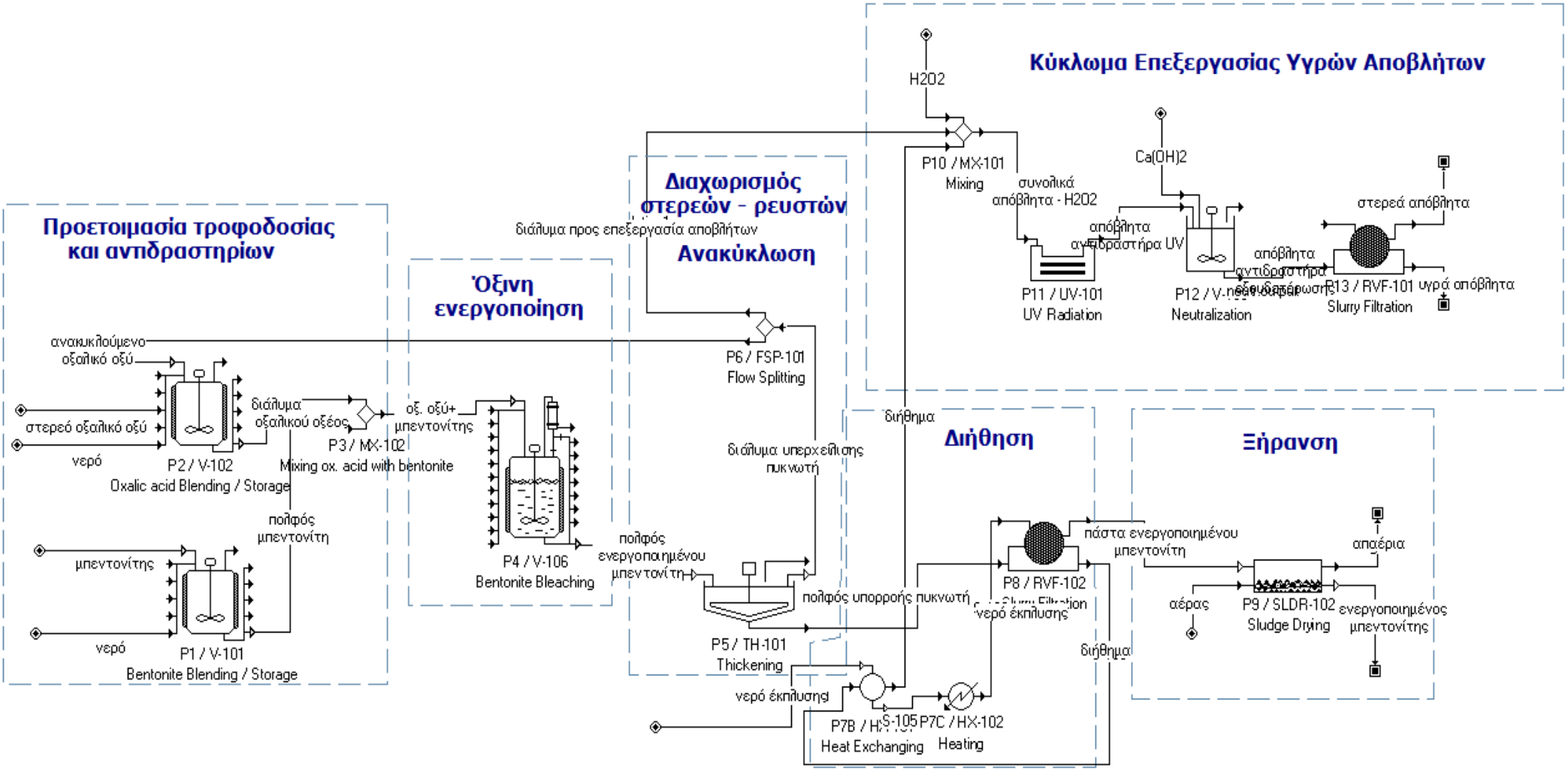
Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται αναλυτικά οι επιμέρους διεργασίες του δεύτερου κυκλώματος.



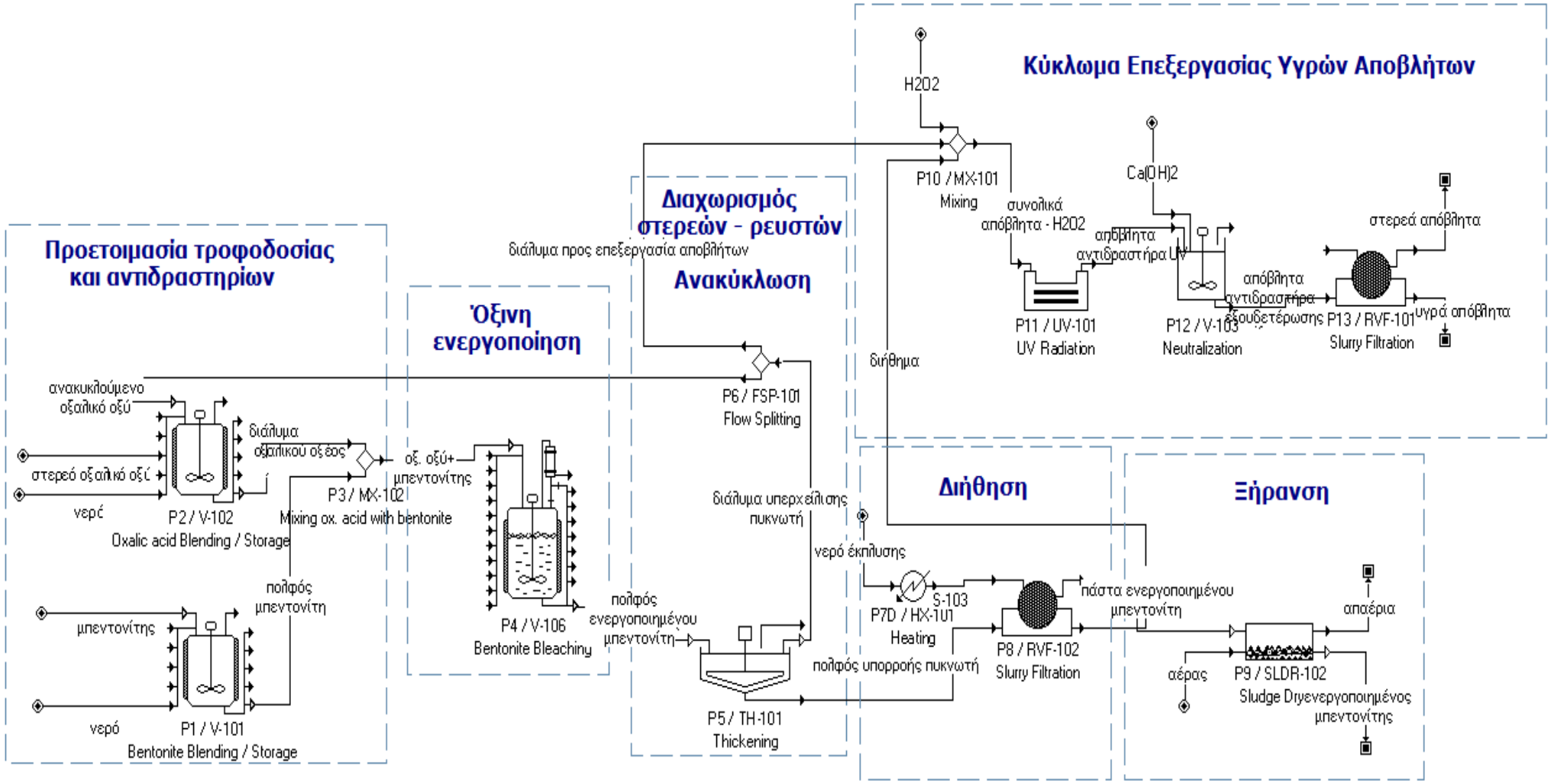
Εικόνα 36. Πρώτο κύκλωμα μπεντονίτη και επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.



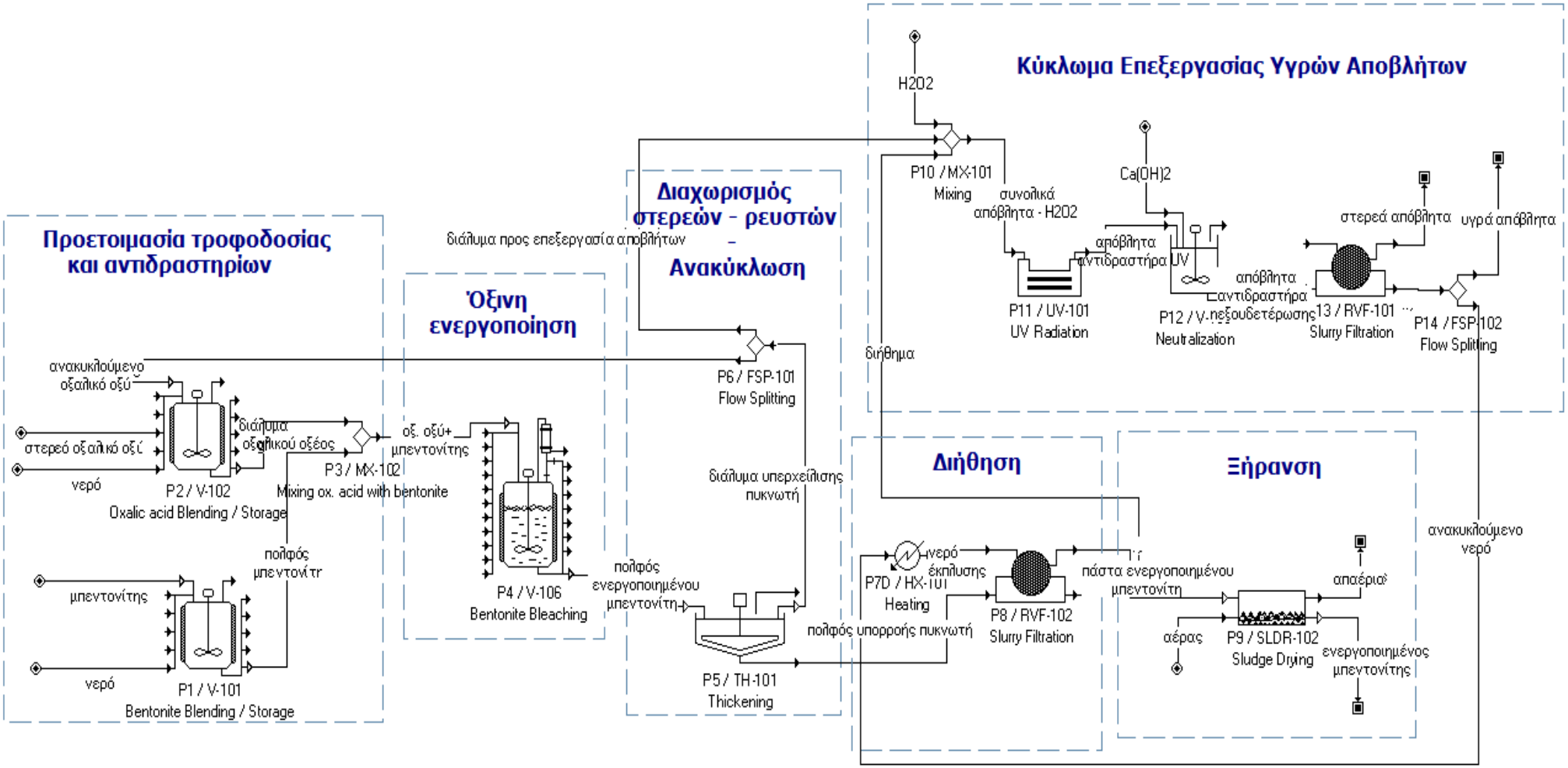
Εικόνα 37. Δεύτερο κύκλωμα μπεντονίτη και επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.



Εικόνα 38. Τρίτο κύκλωμα μπεντονίτη και επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.



Εικόνα 39. Τέταρτο κύκλωμα μπεντονίτη και επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.



Εικόνα 40. Πέμπτο κύκλωμα μπεντονίτη και επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

5.2. Ανάπτυξη κυκλώματος 2 (ανακύκλωση οξαλικού οξέος και ανάκτηση θερμότητας σε εναλλάκτη)

5.2.1.Προετοιμασία τροφοδοσίας και αντιδραστηρίων

Στην υπό μελέτη εφαρμογή η όξινη ενεργοποίηση του μπεντονίτη γίνεται με οξαλικό οξύ. Σκοπός του σταδίου αυτού είναι η προετοιμασία του πολφού μπεντονίτη – διαλύματος οξαλικού οξέος η οποία γίνεται σε δύο ξεχωριστά στάδια (δοχεία ανάμιξης πολφού).

Στο ένα στάδιο προετοιμάζεται ο πολφός του μπεντονίτη, με την ανάμιξη των απαιτούμενων ποσοτήτων μπεντονίτη και νερού. Στο άλλο στάδιο προετοιμάζεται το διάλυμα του οξαλικού οξέος, με την προσθήκη της απαιτούμενης ποσότητας στερεού οξαλικού οξέος σε νερό.

Οι παράμετροι που πρέπει να καθοριστούν από το χρήστη για να επιλυθεί το κύκλωμα στο στάδιο αυτό περιλαμβάνουν:

1. Ποσότητα, χημική σύσταση και συνθήκες υλικών τροφοδοσίας.
2. Λειτουργικές παραμέτρους των δύο δοχείων ανάμιξης.

Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της προετοιμασίας τόσο του πολφού του μπεντονίτη όσο και του διαλύματος του οξαλικού οξέος είναι αυτό του αδιαβατικού δοχείου συνεχούς ροής πλήρους ανάμιξης.

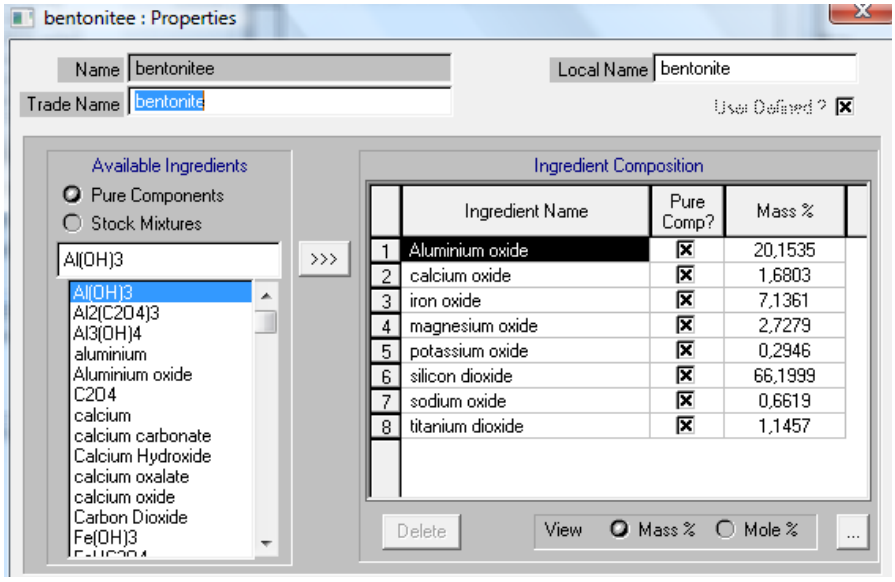
Για την επίλυση του από τον προσομοιωτή πρέπει να καθοριστούν από το χρήστη οι ακόλουθες παράμετροι για κάθε δοχείο:

- Δοχείο προετοιμασίας πολφού μπεντονίτη
  - ✓ Συνθήκες και συστατικά εισόδου.

    Στο δοχείο προετοιμασίας του πολφού του μπεντονίτη εισάγεται νερό και μπεντονίτης από τη νήσο Μήλο με χημική σύσταση η οποία παρουσιάζεται στον πίνακα 7 και το αντίστοιχο παράθυρο του προσομοιωτή στην εικόνα 41. Η αναλογία νερού – μπεντονίτη είναι 1,8:1.

Πίνακας 7. Χημική σύσταση μπεντονίτη.

Οξείδιο Μετάλλου	Σύσταση %
Al_2O_3	20,15
CaO	1,68
Fe_2O_3	7,14
MgO	2,73
K_2O	0,29
SiO_2	66,20
Na_2O	0,66
TiO_2	1,15



Εικόνα 41. Παράθυρο σύστασης μπεντονίτη στο πρόγραμμα "EnviroPro Designer".

- ✓ Λειτουργικές παράμετροι:
  1. Θερμοκρασία διεργασίας.
  2. Κατανάλωση ενέργειας ανάδευσης.
  3. Χρόνος παραμονής.
  4. Βαθμός πλήρωσης του αντιδραστήρα (πίνακας 8).

Πίνακας 8. Λειτουργικές παράμετροι του δοχείου προετοιμασίας του πολφού μπεντονίτη.

Παράμετρος	Συνθήκες
Θερμοκρασία διεργασίας (°C)	25
Κατανάλωση ενέργειας ανάδευσης(kW/m^3)	0,5
Χρόνος παραμονής (h)	1
Βαθμός πλήρωσης (%)	90

- Δοχείο προετοιμασίας οξαλικού οξέος
  - ✓ Συνθήκες και συστατικά εισόδου.

    Αντίστοιχα, στο δοχείο προετοιμασίας οξαλικού οξέος εισάγονται νερό, στερεό οξαλικό οξύ και το ανακυκλούμενο διάλυμα του οξαλικού οξέος. Η συνολική ποσότητα του οξαλικού οξέος και του ανακυκλούμενου οξέος αποτελούν την απαιτούμενη ποσότητα που χρειάζεται ώστε η συγκέντρωση του οξαλικού οξέος πριν την ενεργοποίηση να είναι 125g/L. Το στερεό οξαλικό οξύ και το νερό που προστίθενται έχουν θερμοκρασία περιβάλλοντος και το το ανακυκλούμενο οξαλικό οξύ έχει θερμοκρασία 100 °C και επειδή το δοχείο που χρησιμοποιείται είναι αδιαβατικό, το διάλυμα του οξαλικού οξέος που προκύπτει έχει θερμοκρασία 67,79 °C.

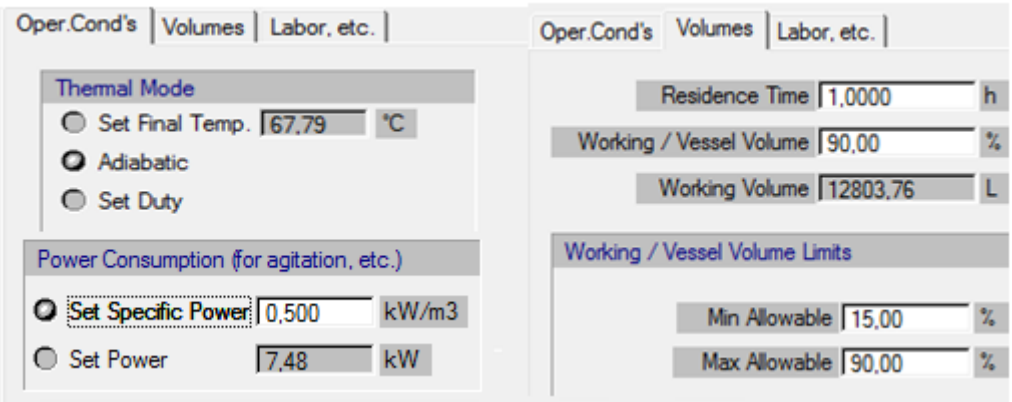
- ✓ Λειτουργικές παράμετροι.
  1. Θερμοκρασία διεργασίας.
  2. Κατανάλωση ενέργειας ανάδευσης.
  3. Χρόνος παραμονής.
  4. Βαθμός πλήρωσης του αντιδραστήρα.

Αυτές οι λειτουργικές παράμετροι συνοψίζονται στον πίνακα 9.

Πίνακας 9. Λειτουργικές παράμετροι του δοχείου προετοιμασίας του οξαλικού οξέος.

Παράμετρος	Συνθήκες
Θερμοκρασία διεργασίας (°C)	67,79
Κατανάλωση ενέργειας ανάδευσης (kW/m^3)	0,5
Χρόνος παραμονής (h)	1
Βαθμός πλήρωσης (%)	90

Πιο συγκεκριμένα το παράθυρο των λειτουργικών παραμέτρων για το δοχείο προετοιμασίας του οξαλικού οξέος παρουσιάζεται στην εικόνα 42.



Εικόνα 42. Συνθήκες λειτουργίας του δοχείου προετοιμασίας του διαλύματος οξαλικού οξέος από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.

5.2.2. Όξινη ενεργοποίηση μπεντονίτη

Σκοπός της όξινης ενεργοποίησης του μπεντονίτη είναι η εκχύλιση του με οξαλικό οξύ σε θερμοκρασία 100°C ώστε να απομακρυνθούν από αυτό ευδιάλυτα στο οξαλικό οξύ κατιόντα, όπως τα κατιόντα του αργιλίου, σιδήρου, μαγνησίου, καλίου, νατρίου και ασβεστίου και έτσι να προκύψει ένα υλικό μεγάλης ειδικής επιφάνειας και αυξημένων ροφητικών ιδιοτήτων.

Το μοντέλο που επιλέχθηκε για την προσομοίωση της διεργασίας ενεργοποίησης από τη βιβλιοθήκη του προγράμματος EnviroPro Designer είναι εκείνο του στοιχειομετρικού αντιδραστήρα συνεχούς ροής και πλήρους ανάμιξης.

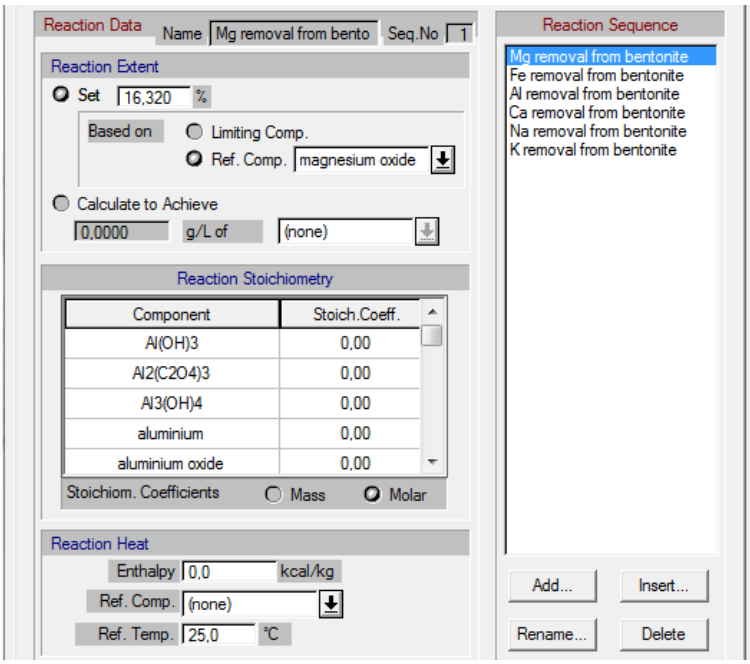
Η βασική παράμετρος που καθορίζεται για την επίλυση του συστήματος είναι ο βαθμός μετατροπής κάθε χημικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στον αντιδραστήρα με δεδομένο ότι η σύσταση και οι ιδιότητες των ρευμάτων εισόδου στον αντιδραστήρα είναι γνωστές.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα καθώς και ο βαθμός απομάκρυνσης των μετάλλων που περιέχονται στον μπεντονίτη παρουσιάζονται στον πίνακα 10.

Πίνακας 10. Βαθμοί απομάκρυνσης μετάλλων που περιέχονται στον μπεντονίτη κατά την αντίδραση του με το οξαλικό οξύ.

Χημική αντίδραση	Βαθμός απομάκρυνσης μετάλλου %
$Al_2O_3 + 3H_2C_2O_4 \rightarrow Al_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$	9,49
$CaO + H_2C_2O_4 \rightarrow CaC_2O_4 + H_2O$	57,82
$Fe_2O_3 + 3H_2C_2O_4 \rightarrow Fe_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$	8,67
$MgO + H_2C_2O_4 \rightarrow MgC_2O_4 + H_2O$	16,32
$K_2O + H_2C_2O_4 \rightarrow K_2C_2O_4 + H_2O$	7,14
$Na_2O + H_2C_2O_4 \rightarrow Na_2C_2O_4 + H_2O$	81,49

Οι αντιδράσεις αυτές καθώς και οι βαθμοί μετατροπής τους καθορίζονται από το χρήστη στο παράθυρο διαλόγου που φαίνεται στην εικόνα 43.



Εικόνα 43. Χημικές αντιδράσεις και βαθμός χημικής μετατροπής τους στον αντιδραστήρα από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.

Για την επίλυση του μοντέλου από τον προσομοιωτή καθορίζονται επίσης από το χρήστη οι ακόλουθες παράμετροι:

- Αναλογία μπεντονίτη – οξαλικού
- Πυκνότητα του πολφού πριν την ενεργοποίηση
- Συγκέντρωση του οξαλικού οξέος πριν την ενεργοποίηση.
- Θερμοκρασία αντίδρασης.
- Κατανάλωση ενέργειας ανάδευσης.

- Τρόπος θέρμανσης αντιδραστήρα.
- Χρόνος παραμονής.
- Βαθμός πλήρωσης αντιδραστήρα.

Οι συνθήκες των παραμέτρων αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 11.

Πίνακας 11. Λειτουργικές παράμετροι του αντιδραστήρα όξινης ενεργοποίησης.

Παράμετρος	Συνθήκες
Θερμοκρασία αντίδρασης (^oC)	100
Τρόπος θέρμανσης αντιδραστήρα	Steam (ατμός)
Αναλογία μπεντονίτη - οξαλικού	2:1
Πυκνότητα πολφού μπεντονίτη	250g/L
Συγκέντρωση οξαλικού οξέος	125g/L
Κατανάλωση ενέργειας ανάδευσης (kW/m^3)	1,5
Χρόνος παραμονής (h)	6
Βαθμός πλήρωσης (%)	90

5.2.3.Διαχωρισμός στερεών – ρευστών - Ανακύκλωση

Σκοπός του διαχωρισμού στερεών – ρευστών είναι ένας πρώτος διαχωρισμός των στερεών – ρευστών που περιέχονται στον πολφό του ενεργοποιημένου μπεντονίτη. Αυτή η διεργασία λαμβάνει χώρα σε έναν πυκνωτή, όπου από την υπερχείλιση του απορρέει ένα διάλυμα πλούσιο σε οξαλικά και το οποίο ανακυκλώνεται σε ποσοστό 60%. Σκοπός της ανακύκλωσης είναι η ανάκτηση μέρους του οξαλικού οξέος για οικονομικούς και περιβαλλοντικούς λόγους, διότι όσο λιγότερο οξύ χρησιμοποιηθεί στην ενεργοποίηση τόσο μειώνεται το κόστος των αντιδραστηρίων και τόσο λιγότερο θα αποτεθεί στο περιβάλλον.

Το μοντέλο που επιλέχθηκε για την προσομοίωση της πύκνωσης από τη βιβλιοθήκη του προγράμματος EnviroPro Designer είναι εκείνο του πυκνωτή, ενώ για το διαχωρισμό του ρεύματος της ανακύκλωσης επιλέχθηκε ένας διαχωριστής ρεύματος.

Για την επίλυση των δύο μοντέλων από τον προσομοιωτή πρέπει να καθοριστούν από το χρήστη οι ακόλουθες παράμετροι:

- Για τον πυκνωτή:
  - ✓ Ποσοστό της απομάκρυνσης των συστατικών στην υπορροή.

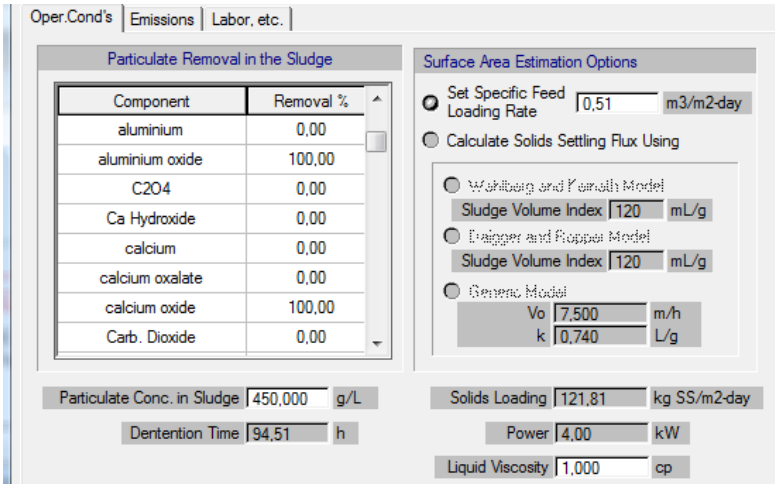
    Στην υπορροή οδηγείται όλο το στερεό με ένα ποσοστό διαλύματος.
  - ✓ Συγκέντρωση στερεών στον πολφό.

    Στη συγκεκριμένη εφαρμογή ο πολφός της υπορροής περιέχει 45% στερεά.
  - ✓ Ειδικός ρυθμός τροφοδοσίας.
  - ✓ Ιξώδες του υγρού.

Οι συνθήκες των παραμέτρων αυτών παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 12 και στο παράθυρο διαλόγου του προσομοιωτή που φαίνεται στην εικόνα 44.

Πίνακας 12. Λειτουργικές παράμετροι του πυκνωτή.

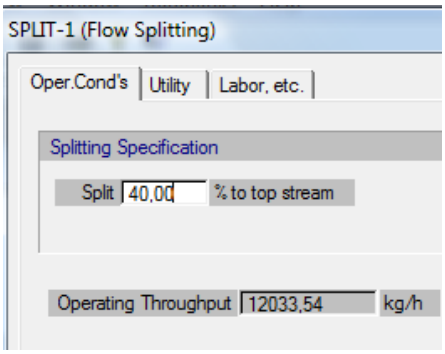
Παράμετρος	Συνθήκες
Συγκέντρωση στερεών στον πολφό (g/L)	450
Ειδικός ρυθμός τροφοδοσίας (m^3/m^2-day)	0,51
Ιξώδες του υγρού (cp)	1



Εικόνα 44. Συνθήκες λειτουργίας του πυκνωτή από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.

- Για το διαχωριστή ρεύματος:
  - ✓ Ποσοστό διαχωρισμού ρεύματος εισόδου.

    Το ποσοστό αυτό όπως φαίνεται και στην εικόνα 45 είναι 40%, δηλαδή 40% του διαλύματος της υπερχείλισης καταλήγει στο κύκλωμα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.



Εικόνα 45. Ποσοστό διαχωρισμού ρεύματος στον διαχωριστής ρεύματος από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.

5.2.4.Διήθηση

Σκοπός αυτής της διεργασίας είναι η περαιτέρω μείωση του ποσοστού νερού του πολφού που προκύπτει από τον πυκνωτή. Ταυτόχρονα στο φίλτρο προστίθεται ζεστό νερό ώστε να εκπλυθεί ο πολφός και να μειωθούν οι επικαθίσεις του οξαλικού ασβεστίου στον ενεργοποιημένο μπεντονίτη. Το ζεστό νερό θερμαίνεται σε έναν εναλλάκτη θερμότητας. Ο

εναλλάκτης λαμβάνει θερμότητα από το θερμό ρεύμα του πολφού του ενεργοποιημένου μπεντονίτη που εξέρχεται από την υπορροή του πυκνωτή την οποία στη συνέχεια χρησιμοποιεί για τη θέρμανση του νερού. Με τον τρόπο αυτό εξοικονομείται ενέργεια στο σύστημα.

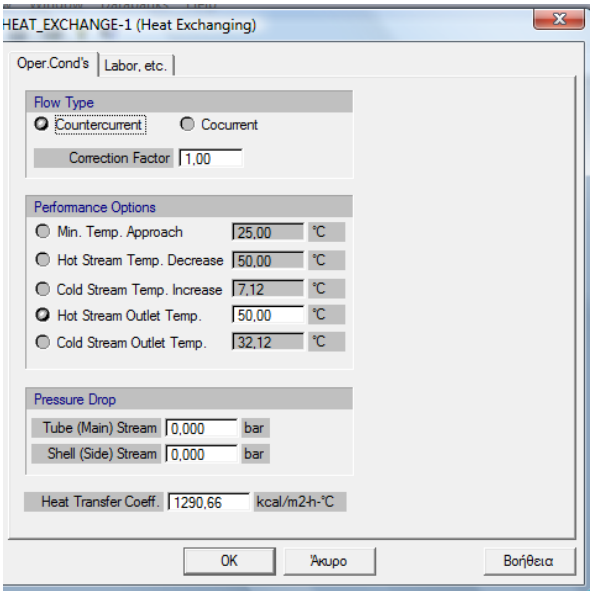
Τα μοντέλα που επιλέχθηκαν για την προσομοίωση της διήθησης και της εναλλαγής θερμότητας από τη βιβλιοθήκη του προγράμματος EnviroPro Designer είναι εκείνα του περιστροφικού φίλτρου κενού και του εναλλάκτη θερμότητας αντίστοιχα.

Για την επίλυση των δύο μοντέλων από τον προσομοιωτή πρέπει να καθοριστούν από το χρήστη οι ακόλουθες παράμετροι οι οποίες παρουσιάζονται στις εικόνες 46, 47 και στους πίνακες 13, 14 για τον εναλλάκτη και το φίλτρο αντίστοιχα.

- Για τον εναλλάκτη θερμότητας:
  - ✓ Θερμοκρασία ρεύματος εξόδου.
  - ✓ Είδος ροής και συντελεστής σφάλματος.
  - ✓ Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας.

Πίνακας 13. Λειτουργικές παράμετροι του εναλλάκτη θερμότητας.

Παράμετρος	Συνθήκες
Θερμοκρασία ρεύματος εξόδου (°C)	50
Είδος ροής	κατ΄ομορροή
Συντελεστής σφάλματος	1
Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας (kcal/m^{2}h °C)	1290,66

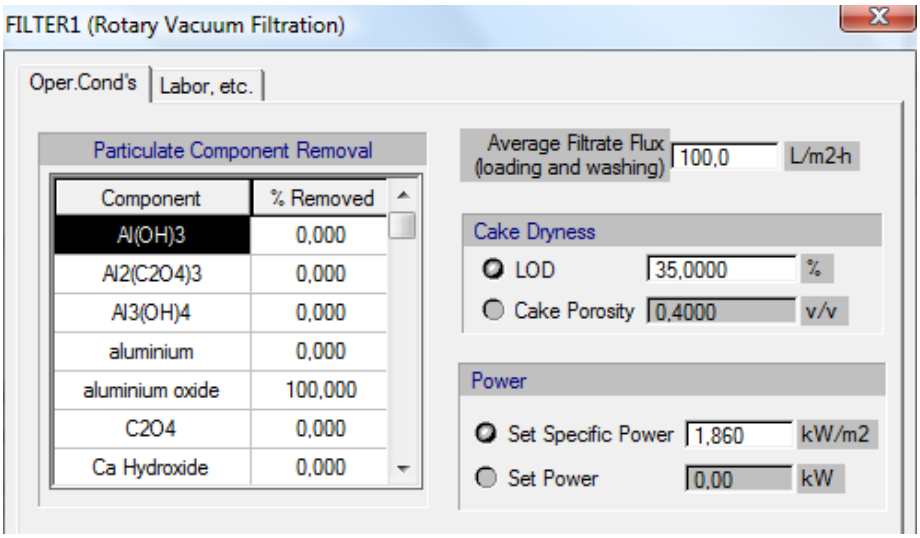


Εικόνα 46. Συνθήκες λειτουργίας του εναλλάκτη θερμότητας από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.

- Για το περιστροφικό φίλτρο κενού:
  - ✓ Ποσοστό διαχωρισμού συστατικών στα ρεύματα εξόδου (εικόνα 47) (απομακρύνονται 100% τα στερεά στην πάστα, δηλαδή τα οξείδια αργιλίου (Al_2O_3), πυριτίου (SiO_2), τιτανίου (TiO_2), νατρίου (Na_2O), καλίου (K_2O), ασβεστίου (CaO), μαγνησίου (MgO) και σιδήρου (Fe_2O_3). Οι επικαθίσεις του οξαλικού ασβεστίου απομακρύνονται στο διήθημα με τη βοήθεια της έκπλυσης.).
  - ✓ Κατανάλωση ενέργειας.
  - ✓ Μέσος ρυθμός τροφοδοσίας στο φίλτρο.
  - ✓ Ποσοστό διαλύματος που κατακρατείται στην πάστα (LOD) (%).

Πίνακας 14. Λειτουργικές παράμετροι του περιστροφικού φίλτρου κενού.

Παράμετρος	Συνθήκες
Μέσος ρυθμός τροφοδοσίας (L/ m^2h)	100
Κατανάλωση ενέργειας (kW)	1,86
Ποσοστό διαλύματος που κατακρατείται στην πάστα (LOD) (%)	35



Εικόνα 47. Συνθήκες λειτουργίας του περιστροφικού φίλτρου κενού από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.

5.2.5.Ξήρανση

Σκοπός αυτής της διεργασίας είναι να μειωθεί το ποσοστό υγρασίας του ενεργοποιημένου μπεντονίτη έως ότου φθάσει σε υγρασία 3%.

Το μοντέλο που επιλέχθηκε για την προσομοίωση της ξήρανσης από τη βιβλιοθήκη του προγράμματος EnviroPro Designer είναι εκείνο του ξηραντήρα.

Για την επίλυση του μοντέλου αυτού από τον προσομοιωτή πρέπει να καθοριστούν από το χρήστη οι ακόλουθες παράμετροι (εικόνα 48):

- Είδος συστατικών που απομακρύνεται με την ξήρανση.

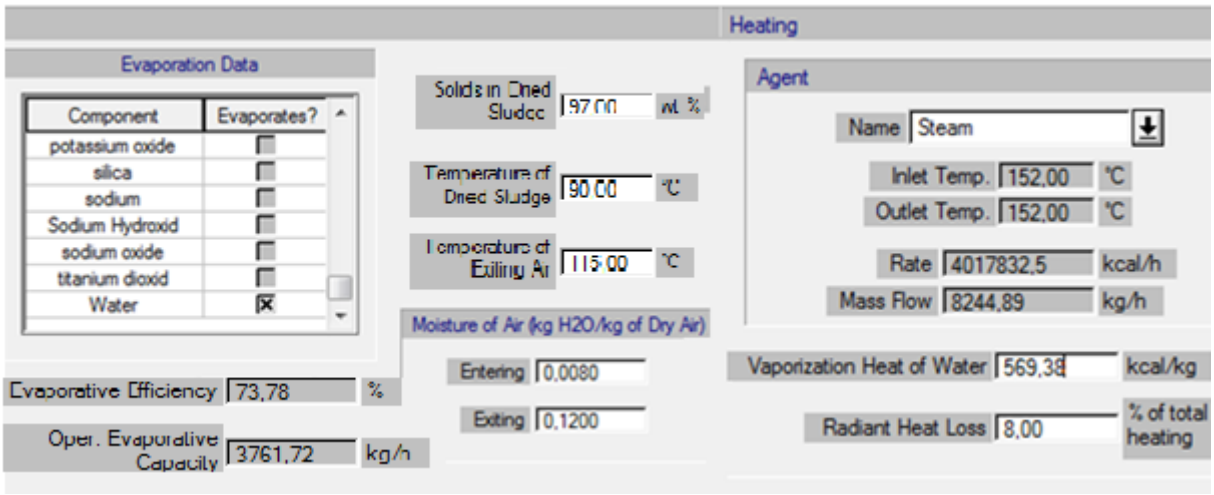
Στην προκειμένη περίπτωση, μόνο το νερό απομακρύνεται με την ξήρανση στα απαέρια.

- Ποσοστό στερεών στο ξηρό υλικό.
- Θερμοκρασία ξηρού υλικού και απαερίων.
- Υγρασία του εισερχόμενου και εξερχόμενου αέρα.
- Μέσο θέρμανσης του αέρα.

Οι παράμετροι αυτοί συνοψίζονται στον πίνακα 15.

Πίνακας 15. Λειτουργικές παράμετροι του ξηραντήρα.

Παράμετρος	Συνθήκες
Ποσοστό στερεών στο ξηρό υλικό (%)	97
Θερμοκρασία ξηρού υλικού (°C)	90
Θερμοκρασία ξηρού απαερίων (°C)	115
Υγρασία εισερχόμενου αέρα (kg H2O/ kg ξηρού αέρα)	0,008
Υγρασία εξερχόμενου αέρα (kg H2O/ kg ξηρού αέρα)	0,12
Μέσο θέρμανσης του αέρα	Steam (ατμός)



Εικόνα 48. Συνθήκες λειτουργίας του ξηραντήρα από το πρόγραμμα EnviroPRO Designer.

5.2.6. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Σκοπός της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων που προέκυψαν από την υπερχείλιση του πυκνωτή (το 40%, που δεν ανακυκλώνεται) και την διήθηση, είναι να αποτεθούν σε επιφανειακούς αποδέκτες χωρίς να προκαλέσουν περιβαλλοντικά προβλήματα στο οικοσύστημα.

Τα μοντέλα που επιλέχθηκαν για την προσομοίωση της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων από τη βιβλιοθήκη του προγράμματος EnviroPro Designer είναι εκείνα των διεργασιών υπεριώδους ακτινοβολίας, εξουδετέρωσης και διήθησης.

Για την επίλυση των μοντέλων από τον προσομοιωτή πρέπει να καθοριστούν από το χρήστη οι ακόλουθες παράμετροι:

- Για τη συσκευή υπεριώδους ακτινοβολίας:
  - ✓ Η ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου που καταναλώνεται.

    Η αναλογία υπεροξειδίου του υδρογόνου – μπεντονίτη είναι 1:21.
  - ✓ Χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν και καθορισμός του βαθμού χημικής μετατροπής για κάθε μία από αυτές. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα υπεριώδους ακτινοβολίας είναι οι εξής:

$$H_2C_2O_4 + H_2O_2 \rightarrow 2H^+ + 2CO_2 + 2OH^-$$

$$Al_2(C_2O_4)_3 + H_2O_2 \rightarrow 2Al^{3+} + 6CO_2 + 2OH^-$$

$$Fe_2(C_2O_4)_3 + H_2O_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + 6CO_2 + 2OH^-$$

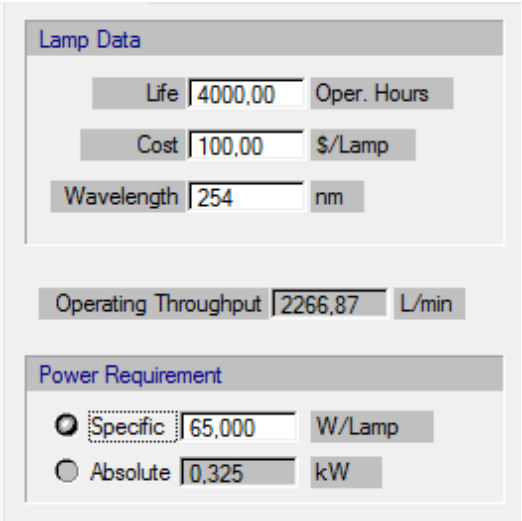
$$MgC_2O_4 + H_2O_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2CO_2 + 2OH^-$$

$$CaC_2O_4 + H_2O_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2CO_2 + 2OH^-$$

$$Na_2C_2O_4 + H_2O_2 \rightarrow 2Na^+ + 2CO_2 + 2OH^-$$

$$K_2C_2O_4 + H_2O_2 \rightarrow 2K^+ + 2CO_2 + 2OH^-$$

    Σε χρόνο παραμονής στον αντιδραστήρα 7 ωρών τα οξαλικά καθώς και το οξαλικό οξύ διασπώνται σε ποσοστό 86%.
  - ✓ Διάρκεια ζωής, κόστος, μήκος κύματος λαμπτήρα, απαιτούμενη ισχύς ανά λαμπτήρα (εικόνα 49, πίνακας 16).
  - ✓ Χρόνος παραμονής.
    Ο χρόνος παραμονής στο συγκεκριμένο αντδραστήρα ορίζεται στις 7 ώρες.



Εικόνα 49. Παράθυρο λειτουργίας λαμπτήρα

Πίνακας 16. Λειτουργικές παράμετροι του λαμπτήρα υπεριώδους ακτινοβολίας.

Παράμετρος	Συνθήκες
Διάρκεια ζωής (ώρες λειτουργίας)	4.000
Κόστος ($)	100
Μήκος κύματος (nm)	254
Απαιτούμενη ισχύς (W)	65

- Για τη συσκευή εξουδετέρωσης:
  - ✓ Θερμοκρασία αντίδρασης.
  - ✓ Χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.

    Οι χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα εξουδετέρωσης – καταβύθισης είναι οι παρακάτω:

$$Al_2(C_2O_4)_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaC_2O_4$$

$$Fe_2(C_2O_4)_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3CaC_2O_4$$

$$2Al^{3+} + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3Ca^{2+}$$

$$2Fe^{3+} + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3Ca^{2+}$$

  - ✓ Κατανάλωση ενέργειας ανάδευσης, κτλ.
  - ✓ Μέσο εξουδετέρωσης.
  - ✓ Χρόνος παραμονής.
  - ✓ Βαθμός πλήρωσης του αντιδραστήρα.

Οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα εξουδετέρωσης – καταβύθισης συνοψίζονται στον πίνακα 17.

Πίνακας 17. Λειτουργικές παράμετροι του αντιδραστήρα εξουδετέρωσης - καταβύθισης.

Παράμετρος	Συνθήκες
Θερμοκρασία αντίδρασης (°C)	65,06
Κατανάλωση ενέργειας (kW/m^3)	0,5
Μέσο εξουδετέρωσης	Υδροξείδιο του ασβεστίου
Χρόνος παραμονής (h)	0,5
Βαθμός πλήρωσης (%)	80

- Για το περιστροφικό φίλτρο κενού:
  - ✓ Ποσοστό διαχωρισμού συστατικών στα ρεύματα εξόδου (απομακρύνονται 100% τα στερεά στην πάστα, δηλαδή τα υδροξείδια του αργιλίου και του σιδήρου και το οξαλικό ασβέστιο).
  - ✓ Κατανάλωση ενέργειας.
  - ✓ Μέσος ρυθμός τροφοδοσίας στο φίλτρο.

- ✓ Ποσοστό διαλύματος που κατακρατείται στην πάστα (LOD) (%).

Οι λειτουργικές παράμετροι αυτού του εξοπλισμού παρουσιάζονται στον πίνακα 18.

Πίνακας 18. Λειτουργικές παράμετροι του περιστροφικού φίλτρου κενού.

Παράμετρος	Συνθήκες
Μέσος ρυθμός τροφοδοσίας (L/ m^2h)	100
Κατανάλωση ενέργειας (kW)	1,86
Ποσοστό διαλύματος που κατακρατείται στην πάστα (LOD) (%)	10

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής επιλύθηκαν, με τη βοήθεια του προσομοιωτή EnviroPro Designer, και τα πέντε κυκλώματα που περιγράφονται στην παράγραφο 5.1 για διαφορετικές δυναμικότητες εργοστασίου, από 1000 έως 10000 kg/h τροφοδοσία μπεντονίτη.

Παρακάτω παρουσιάζονται, αναλυτικά, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του κυκλώματος 2 για 8000 kg/h τροφοδοσία μπεντονίτη.

6.1. Σύσταση ρευμάτων

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι συστάσεις όλων των ρευμάτων του κυκλώματος όξινης ενεργοποίησης μπεντονίτη με οξαλικό οξύ καθώς και της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων που προκύπτουν από την ενεργοποίηση ανά διεργασία.

6.1.1.Προετοιμασία τροφοδοσίας και αντιδραστηρίων

6.1.1.1. Προετοιμασία πολφού μπεντονίτη

Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε μπεντονίτης από τη νήσο Μήλο με την παρακάτω χημική σύσταση (πίνακας 19):

Πίνακας 19. Χημική σύσταση του μπεντονίτη.

Οξείδιο Μετάλλου	Σύσταση %
Al_2O_3	20,15
CaO	1,68
Fe_2O_3	7,14
MgO	2,73
K_2O	0,29
SiO_2	66,20
Na_2O	0,66
TiO_2	1,15

Ο ρυθμός τροφοδοσίας του μπεντονίτη στο κύκλωμα είναι 6000kg/h.

Ο μπεντονίτης αναμιγνύεται με νερό στο δοχείο ανάμιξης P1 και από την ανάμιξη προκύπτει ο πολφός, ο οποίος τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα ενεργοποίησης (P4). Η σύσταση των ρευμάτων (εισερχόμενων και εξερχόμενων) φαίνεται στον πίνακα 20. Η αναλογία μπεντονίτη – νερού είναι 1:1,8, έτσι ώστε όταν ο πολφός αναμιχθεί με το διάλυμα του οξαλικού οξέος η συγκέντρωση του μπεντονίτη στον τελικό πολφό να είναι 25% κατά βάρος.

Πίνακας 20. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Προετοιμασία του πολφού του μπεντονίτη".

Συστατικό	Μπεντονίτης (kg/h) (Είσοδος P1)	Νερό (kg/h) (Είσοδος P1)	Πολφός μπεντονίτη (kg/h) (P1 έξοδος)
Al_2O_3	1612,28	—	1612,28
CaO	134,42	—	134,42
Fe_2O_3	570,88	—	570,88
MgO	218,23	—	218,23
K_2O	23,57	—	23,57
SiO_2	5295,99	—	5295,99
Na_2O	52,95	—	52,95
TiO_2	91,66	—	91,66
H_2O	—	14400,00	14400,00

6.1.1.2. Προετοιμασία διαλύματος οξαλικού οξέος

Στο στάδιο αυτό αναμιγνύεται στερεό οξαλικό οξύ με νερό, προσθέτοντας σε αυτό και το διάλυμα της ανακύκλωσης. Η ποσότητα του στερεού οξαλικού είναι 2256kg/h, ώστε μαζί με την ποσότητα του οξαλικού οξέος που ανακυκλώνεται να εξασφαλίζεται η αναλογία πριν την ενεργοποίηση του μπεντονίτη προς οξαλικό 2:1 και η συγκέντρωση του οξαλικού στο διάλυμα 125g/L.

Η προετοιμασία του διαλύματος πραγματοποιείται στους 60°C και επειδή το ρεύμα της ανακύκλωσης είναι θερμό (90°C) δεν απαιτείται περαιτέρω θέρμανση.

Η σύσταση των ρευμάτων (εισερχόμενων και εξερχόμενων) φαίνεται στον πίνακα 21.

Πίνακας 21. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Προετοιμασία διαλύματος οξαλικού οξέος".

Συστατικό	Στερεό οξαλικό οξύ(kg/h) (Είσοδος P2)	Νερό (kg/h) (Είσοδος P2)	Ανακυκλούμενο οξαλικό οξύ (kg/h) (Είσοδος P2)	Διάλυμα οξαλικού οξέος (kg/h) (P2 έξοδος)
$Al_2(C_2O_4)_3$	—	—	210,33	210,33
$Fe_2(C_2O_4)_3$	—	—	51,35	51,35
$H_2C_2O_4$	3008,00	—	992,42	4000,42
$K_2(C_2O_4)_3$	—	—	1,31	1,31
MgC_2O_4	—	—	43,77	43,77
$Na_2(C_2O_4)_3$	—	—	41,14	41,14
H_2O	—	4240,00	8286,51	12526,51

Για τις ανάγκες της προσομοίωσης χρησιμοποιείται ένας αναμίκτης του πολφού του μπεντονίτη και του διαλύματος του οξαλικού οξέος.

Η σύσταση των ρευμάτων (εισερχόμενων και εξερχόμενων) φαίνεται στον πίνακα 22.

Πίνακας 22. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Ανάμιξη του διαλύματος οξαλικού οξέος με τον πολφό μπεντονίτη".

Συστατικό	Πολφός μπεντονίτη (kg/h) (Είσοδος P3)	Διάλυμα οξαλικού οξέος (kg/h) (Είσοδος P3)	Πολφός μπεντονίτη – οξαλικό οξύ (kg/h) (P3 έξοδος)
$Al_2(C_2O_4)_3$	—	210,33	210,33
Al_2O_3	1612,28	—	1612,28
CaO	134,42	—	134,42
$Fe_2(C_2O_4)_3$	—	51,35	51,35
Fe_2O_3	570,88	—	570,88
MgO	218,23	—	218,23
$H_2C_2O_4$	—	4000,42	4000,42
$K_2(C_2O_4)_3$	—	1,31	1,31
MgC_2O_4	—	43,77	43,77
$Na_2(C_2O_4)_3$	—	41,14	41,14
K_2O	23,57	—	23,57
SiO_2	5295,99	—	5295,99
Na_2O	52,95	—	52,95
TiO_2	91,66	—	91,66
H_2O	14400,00	12526,51	26926,51

6.1.2. Όξινη ενεργοποίηση μπεντονίτη

Η σύσταση του πολφού του μπεντονίτη – οξαλικού οξέος που τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα καθώς και του πολφού του ενεργοποιημένου μπεντονίτη μετά το τέλος της ενεργοποίησης παρουσιάζονται στον πίνακα 23.

Πίνακας 23. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Ενεργοποίηση του μπεντονίτη".

Συστατικό	Πολφός μπεντονίτη – οξαλικό οξύ (kg/h) (Είσοδος P4)	Ενεργοποιημένος πολφός μπεντονίτη (kg/h) (P4 έξοδος)
$Al_2(C_2O_4)_3$	210,33	687,32
Al_2O_3	1612,28	1459,36
CaO	134,42	56,70
$Fe_2(C_2O_4)_3$	51,35	167,80
Fe_2O_3	570,88	521,40
MgO	218,23	182,62
$H_2C_2O_4$	4000,42	3242,98
CaC_2O_4	—	177,57
$K_2(C_2O_4)_3$	1,31	4,28
MgC_2O_4	43,77	143,02
$Na_2(C_2O_4)_3$	41,14	134,43
K_2O	23,57	21,89
SiO_2	5295,99	5295,99
Na_2O	52,95	9,80
TiO_2	91,66	91,66
H_2O	26926,51	27078,11

Παρατηρείται ότι μετά την εκχύλιση έχει απομακρυνθεί ένα ποσοστό των οξειδίων αργιλίου, σιδήρου, μαγνησίου, ασβεστίου, νατρίου και καλίου με τη μορφή οξαλικών συμπλόκων τα οποία έχουν περάσει στο διάλυμα, εκτός από το οξαλικό ασβέστιο το οποίο καταβυθίζεται ως στερεό. Παρατηρείται επίσης ότι από τα 3000 kg/h της συνολικής τροφοδοσίας του οξαλικού οξέος, καταναλώθηκαν μόνο τα 568 kg/h, πράγμα που σημαίνει ότι η επαναχρησιμοποίηση του διαλύματος είναι τεχνικά και οικονομικά επιβεβλημένη.

6.1.3.Διαχωρισμός στερεών – ρευστών — Ανακύκλωση

Το προϊόν του αντιδραστήρα, το οποίο αποτελείται από τον ενεργοποιημένο μπεντονίτη και το διάλυμα του οξαλικού οξέος – οξαλικών συμπλόκων οδηγείται σε πυκνωτή με σκοπό ένα πρώτο διαχωρισμό στερεών – ρευστών και χρησιμοποίηση του πλούσιου σε οξαλικό οξύ διαλύματος που προέκυψε από την εκχύλιση του μπεντονίτη. Η σύσταση των ρευμάτων (εισερχόμενων και εξερχόμενων) φαίνεται στον πίνακα 24.

Πίνακας 24. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Πύκνωση του ενεργοποιημένου μπεντονίτη".

Συστατικό	Ενεργοποιημένος πολφός μπεντονίτη (kg/h) (Είσοδος P5)	Πολφός υπορροής πυκνωτή (kg/h) (P5 έξοδος)	Διάλυμα υπερχείλισης πυκνωτή (kg/h) (P5 έξοδος)
$Al_2(C_2O_4)_3$	687,32	336,76	350,56
Al_2O_3	1459,36	1459,36	—
CaO	56,70	56,70	—
$Fe_2(C_2O_4)_3$	167,80	82,22	85,59
Fe_2O_3	521,40	521,40	—
MgO	182,62	182,62	—
$H_2C_2O_4$	3242,98	1588,94	1654,04
CaC_2O_4	177,57	177,57	—
$K_2(C_2O_4)_3$	4,28	2,10	2,18
MgC_2O_4	143,02	70,07	72,94
$Na_2(C_2O_4)_3$	134,43	65,87	68,57
K_2O	21,89	21,89	—
SiO_2	5295,99	5295,99	—
Na_2O	9,80	9,80	—
TiO_2	91,66	91,66	—
H_2O	27078,11	13267,27	13810,84

Η πυκνότητα του πολφού στην υπορροή του πυκνωτή είναι 450g/L. Η υπερχείλιση του πυκνωτή διαχωρίζεται σε δύο ρεύματα με αναλογία 60/40, από τα οποία το μεγαλύτερο ανακυκλώνεται στο δοχείο προετοιμασίας του οξαλικού οξέος, ενώ το άλλο οδηγείται στο κύκλωμα επεξεργασίας των αποβλήτων. Η σύσταση των ρευμάτων της ανακύκλωσης παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα 25.

Πίνακας 25. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας " Ανακύκλωση του οξαλικού οξέος".

Συστατικό	Διάλυμα υπερχείλισης πυκνωτή (kg/h) (Είσοδος P6)	Διάλυμα ανακυκλούμενου οξαλικού οξέος (kg/h) (P6 έξοδος)	Διάλυμα προς επεξεργασία αποβλήτων (kg/h) (P6 έξοδος)
$Al_2(C_2O_4)_3$	350,56	210,33	140,22
$Fe_2(C_2O_4)_3$	85,59	51,35	34,23
$H_2C_2O_4$	1654,04	992,42	661,62
$K_2(C_2O_4)_3$	2,18	1,31	0,87
MgC_2O_4	72,94	43,77	29,18
$Na_2(C_2O_4)_3$	68,57	41,14	27,43
H_2O	13810,84	8286,51	5524,34

Θα ήταν επιθυμητό να ανακυκλωθεί το σύνολο της υπερχείλισης του πυκνωτή, όμως αυτό δεν είναι δυνατόν γιατί η αυξημένη συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων στον αντιδραστήρα ενεργοποίησης μειώνει σημαντικά το βαθμό απομάκρυνσης των μετάλλων του μπεντονίτη.

6.1.4.Διήθηση

Ταυτόχρονα με τη διήθηση λαμβάνει χώρα και η έκπλυση του πολφού, ώστε να μειωθούν οι επικαθίσεις του οξαλικού ασβεστίου στον ενεργοποιημένο μπεντονίτη. Η αναλογία πολφού – νερού έκπλυσης είναι 1:3. Το διήθημα που προκύπτει ύστερα από αυτήν τη διαδικασία, οδηγείται στο κύκλωμα επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, ενώ ο πολφός ο οποίος περιέχει 35% υγρό, οδηγείται για ξήρανση.
Η σύσταση των ρευμάτων (εισερχόμενων και εξερχόμενων) φαίνεται στον πίνακα 26.

Πίνακας 26. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Διήθηση του ενεργοποιημένου μπεντονίτη".

Συστατικό	Πολφός πυκνωτή (kg/h) (Είσοδος P8)	Νερό έκπλυσης (kg/h) (Είσοδος P8)	Πάστα ενεργοποιημένου μπεντονίτη (kg/h) (P8 έξοδος)	Διήθημα (kg/h) (P8 έξοδος)
$Al_2(C_2O_4)_3$	336,76	—	16,24	320,52
Al_2O_3	1459,36	—	1459,36	—
CaO	56,70	—	56,7	—
$Fe_2(C_2O_4)_3$	82,22	—	3,97	78,25
Fe_2O_3	521,40	—	521,40	—
MgO	182,62	—	182,62	—
$H_2C_2O_4$	1588,94	—	76,64	1512,30
CaC_2O_4	177,57	—	8,57	169,00
$K_2(C_2O_4)_3$	2,10	—	0,10	2,00
MgC_2O_4	70,07	—	3,38	66,69
$Na_2(C_2O_4)_3$	65,87	—	3,18	62,69
K_2O	21,89	—	21,89	—
SiO_2	5295,99	—	5295,99	—
Na_2O	9,80	—	9,80	—
TiO_2	91,66	—	91,66	—
H_2O	13267,27	69690,6	4001,45	78956,42

Παρατηρείται ότι η τελική συγκέντρωση του οξαλικού οξέος στο διήθημα είναι κατά πολύ μικρότερη από εκείνη στο διάλυμα υπερχείλισης (109g/L). Πιο συγκεκριμένα είναι 19g/L.

6.1.5.Ξήρανση

Η ξήρανση του ενεργοποιημένου μπεντονίτη πραγματοποιείται με θερμό ατμοσφαιρικό αέρα. Η αναλογία διηθημένου ενεργοποιημένου μπεντονίτη – αέρα είναι περίπου 1:4. Η σύσταση των ρευμάτων (εισερχόμενων και εξερχόμενων) φαίνεται στον πίνακα 27.

Πίνακας 27. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Ξήρανση του ενεργοποιημένου μπεντονίτη".

Συστατικό	Πάστα ενεργοποιημένου μπεντονίτη (kg/h) (Είσοδος P10)	Αέρας (kg/h) (Είσοδος P10)	Ενεργοποιημένος μπεντονίτης (προϊόν) (kg/h) (P10 έξοδος)	Απαέρια (kg/h) (P10 έξοδος)
$Al_2(C_2O_4)_3$	16,24	—	16,24	—
Al_2O_3	1459,36	—	1459,36	—
CaO	56,7	—	56,7	—
$Fe_2(C_2O_4)_3$	3,97	—	3,97	—
Fe_2O_3	521,40	—	521,40	—
MgO	182,62	—	182,62	—
N_2	—	25764,99	—	25764,99
$H_2C_2O_4$	76,64	—	76,64	—
CaC_2O_4	8,57	—	8,57	—
$K_2(C_2O_4)_3$	0,10	—	0,10	—
MgC_2O_4	3,38	—	3,38	—
$Na_2(C_2O_4)_3$	3,18	—	3,18	—
O_2	—	7821,75	—	7821,75
K_2O	21,89	—	21,89	—
SiO_2	5295,99	—	5295,99	—
Na_2O	9,80	—	9,80	—
TiO_2	91,66	—	91,66	—
H_2O	4001,45	—	239,74	3761,72

Το τελικό προϊόν έχει 3% υγρασία και η ποιότητα του φαίνεται στον πίνακα 28.

Πίνακας 28. Χημική σύσταση του ενεργοποιημένου μπεντονίτη.

Συστατικό	Σύσταση %
Al_2O_3	19,10
CaO	0,74
Fe_2O_3	6,83
MgO	2,39
K_2O	0,29
SiO_2	69,32
Na_2O	0,13
TiO_2	1,20

6.1.6.Κύκλωμα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Όπως σε κάθε μεταλλουργική διεργασία έτσι και στη συγκεκριμένη προκύπτουν κάποια απόβλητα, τα οποία πρέπει να υποστούν κατάλληλη επεξεργασία ώστε να αποτεθούν στο περιβάλλον χωρίς να προκαλέσουν περιβαλλοντικά προβλήματα.

Τα όρια που ορίζονται από τη νομοθεσία για τη συγκέντρωση αργιλίου και σιδήρου (που είναι τα μέταλλα που περιέχονται στα υγρά απόβλητα της μελετούμενης διεργασίας) σε απόβλητα που πρόκειται να καταλήξουν σε επιφανειακούς αποδέκτες δίνονται στον πίνακα 29.

Πίνακας 29. Συγκέντρωση των μετάλλων αργιλίου και σιδήρου σε απόβλητα που ορίζει η νομοθεσία για απόληψη τους σε επιφανειακούς αποδέκτες.

Μέταλλο	Συγκέντρωση (mg/L)
Αργίλιο	2,5
Σίδηρος	7,5

Τα στάδια της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι τρία και παρουσιάζονται παρακάτω.

6.1.6.1. Διάσπαση των οξαλικών ενώσεων

Για τη διάσπαση των οξαλικών ενώσεων στη συσκευή υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιείται υπεροξείδιο του υδρογόνου. Για τις ανάγκες της προσομοίωσης χρησιμοποιείται ένας αναμίκτης ο οποίος ενώνει τα ρεύματα των υγρών αποβλήτων με το υπεροξείδιο του υδρογόνου και των οποίων οι συστάσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 30.

Πίνακας 30. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Ανάμιξη αποβλήτων – υπεροξειδίου του υδρογόνου".

Συστατικό	Διάλυμα προς επεξεργασία αποβλήτων* (kg/h) (Είσοδος P10)	Διήθημα (kg/h) (Είσοδος P10)	H_2O_2 (kg/h) (Είσοδος P10)	Συνολικά απόβλητα -H_2O_2 (kg/h) (Έξοδος P10)
$Al_2(C_2O_4)_3$	140,22	320,52	—	460,74
$Fe_2(C_2O_4)_3$	34,23	78,25	—	112,48
H_2O_2	—	—	841,14	841,14
$H_2C_2O_4$	661,62	1512,30	—	2173,91
CaC_2O_4	—	169,00	—	169,01
$K_2(C_2O_4)_3$	0,87	2,00	—	2,87
MgC_2O_4	29,18	66,69	—	95,87
$Na_2(C_2O_4)_3$	27,43	62,69	—	90,12
H_2O	5524,34	78956,42	—	84480,75

**Το διάλυμα προς επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι εκείνο που προέκυψε από την υπερχείλιση του πυκνωτή και δεν ανακυκλώθηκε.*

Αφού αναμιχθούν αυτά τα ρεύματα, εισέρχονται στη συσκευή υπεριώδους ακτινοβολίας όπου λαμβάνει χώρα η διάσπαση των οξαλικών ενώσεων με τη βοήθεια του υπεροξειδίου του υδρογόνου προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα.

Η σύσταση των ρευμάτων (εισερχόμενων και εξερχόμενων) φαίνεται στον πίνακα 31.

Πίνακας 31. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Διάσπαση των οξαλικών".

Συστατικό	Συνολικά απόβλητα -H_2O_2 (kg/h) (Είσοδος P11)	Απόβλητα από αντιδραστήρα UV (kg/h) (Έξοδος P11)
$Al_2(C_2O_4)_3$	460,74	64,50
$Fe_2(C_2O_4)_3$	112,48	15,75
H_2O_2	841,14	0,02
$H_2C_2O_4$	2173,91	304,35
CaC_2O_4	169,01	23,66
$K_2(C_2O_4)_3$	2,87	0,40
MgC_2O_4	95,87	13,42
$Na_2(C_2O_4)_3$	90,12	12,62
Al^{3+}	—	67,23
Ca^{2+}	—	45,48
CO_2	—	2441,51
H^+	—	41,53
OH^-	—	841,36
Fe^{3+}	—	28,76
Mg^{2+}	—	17,85
K^+	—	1,16
Na^+	—	26,59
H_2O	84480,75	84480,75

Το διάλυμα που προκύπτει από τη διάσπαση των οξαλικών περιέχει αργίλιο και σίδηρο στις συγκεντρώσεις του πίνακα 32.

Πίνακας 32. Συγκέντρωση βαρέων μετάλλων που περιέχει το διάλυμα που προκύπτει από τη μονάδα υπεριώδους ακτινοβολίας.

Μέταλλο	Συγκέντρωση (mg/L)
Αργίλιο	24,95
Σίδηρος	10,67

6.1.6.2. Εξουδετέρωση διαλύματος - καταβύθιση

Το διάλυμα που έχει παραχθεί από την προηγούμενη διεργασία είναι πλούσιο σε αργίλιο και σίδηρο και περιέχει μια ποσότητα οξαλικών και οξαλικού οξέος η οποία δε διασπάστηκε στην προηγούμενη διεργασία. Για την απομάκρυνση αυτών των μετάλλων λαμβάνει χώρα η διεργασία της εξουδετέρωσης τους με σκοπό να καταβυθιστούν. Η εξουδετέρωση – καταβύθιση πραγματοποιείται με την προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου.

Η σύσταση των ρευμάτων (εισερχόμενων και εξερχόμενων) φαίνεται στον πίνακα 33.

Πίνακας 33. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Εξουδετέρωση διαλύματος - καταβύθισης".

Συστατικό	Απόβλητα αντιδραστήρα UV (kg/h) (Είσοδος P12)	$Ca(OH)_2$ (kg/h) (Είσοδος P12)	Απόβλητα αντιδραστήρα εξουδετέρωσης – καταβύθισης (kg/h) (P12 έξοδος)
$Al(OH)_3$	—	—	225,39
$Ca(OH)_2$	—	387,27	0,89
$H_2C_2O_4$	304,35	—	304,35
$Fe(OH)_3$	—	—	62,75
CaC_2O_4	23,66	—	117,71
$Al_2(C_2O_4)_3$	64,50	—	—
$Fe_2(C_2O_4)_3$	15,75	—	—
H_2O_2	0,02	—	0,02
$K_2(C_2O_4)_3$	0,40	—	0,40
MgC_2O_4	13,42	—	13,42
$Na_2(C_2O_4)_3$	12,62	—	12,62
Al^{3+}	67,23	—	0,22
Ca^{2+}	45,48	—	225,07
CO_2	2441,51	—	2441,51
H^+	41,53	—	41,53
OH^-	841,36	—	841,36
Fe^{3+}	28,76	—	0,64
Mg^{2+}	17,85	—	17,85
K^+	1,16	—	1,16
Na^+	26,59	—	26,59
H_2O	84480,75	—	84480,75

Μετά την καταβύθιση το διάλυμα που προκύπτει περιέχει σε αργίλιο και σίδηρο τις συγκεντρώσεις που ορίζει η νομοθεσία.

6.1.6.3. Διήθηση πολφού αντιδραστήρα εξουδετέρωσης - καταβύθισης

Τέλος ο πολφός που προκύπτει από την εξουδετέρωση διηθείται σε περιστροφικό φίλτρο διήθησης υπό κενό, του οποίου τα εισερχόμενα και εξερχόμενα ρεύματα παρουσιάζονται στον πίνακα 34.

Πίνακας 34. Σύσταση ρευμάτων της διεργασίας "Διήθηση των αποβλήτων που προκύπτουν από την εξουδετέρωση".

Συστατικό	Απόβλητα αντιδραστήρα εξουδετέρωσης - καταβύθισης (kg/h) (Είσοδος P13)	Στερεά απόβλητα προς απόθεση (kg/h) (P13 έξοδος)	Υγρά απόβλητα προς απόθεση (kg/h) (P13 έξοδος)
$Al(OH)_3$	225,39	225,39	—
$Ca(OH)_2$	0,89	—	0,89
$H_2C_2O_4$	304,35	—	304,35
$Fe(OH)_3$	62,75	62,75	—
CaC_2O_4	117,71	117,71	—
H_2O_2	0,02	—	0,02
$K_2(C_2O_4)_3$	0,40	—	0,40
MgC_2O_4	13,42	—	13,42
$Na_2(C_2O_4)_3$	12,62	—	12,62
Al^{3+}	0,22	—	0,22
Ca^{2+}	225,07		225,07
CO_2	2441,51	0,03	2241,47
H^+	41,53	—	41,53
OH^-	841,36	0,01	841,35
Fe^{3+}	0,64	—	0,65
Mg^{2+}	17,85	—	17,85
K^+	1,16	—	1,16
Na^+	26,59	—	26,59
H_2O	84480,75	1,37	84479,38

Οι χημικές συστάσεις των στερεών και των υγρών αποβλήτων παρουσιάζονται αντίστοιχα σους πίνακες 35 και 36.

Πίνακας 35. Χημική σύσταση στερεών αποβλήτων.

Συστατικό	Σύσταση (%)
$Al(OH)_3$	55,34
$Fe(OH)_3$	15,41
CaC_2O_4	28,90
CO_2	0,01
H_2O	0,34

Πίνακας 36. Χημική σύσταση υγρών αποβλήτων.

Συστατικό	Σύσταση (%)
$H_2C_2O_4$	0,35
MgC_2O_4	0,02
$Na_2(C_2O_4)_3$	0,01
Ca^{2+}	0,26
CO_2	2,54
H^+	0,05
OH^-	0,95
Mg^{2+}	0,02
Na^+	0,03
H_2O	95,77

Όλα τα αποτελέσματα αυτής της ενότητας συνοψίζονται στο Παράρτημα Ι, όπως παρουσιάζονται από τον προσομοιωτή EnviroPro Designer.

6.2. Κατανάλωση αντιδραστηρίων

Στο κύκλωμα ενεργοποίησης του μπεντονίτη που παρουσιάστηκε χρησιμοποιούνται τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- Οξαλικό οξύ ($H_2C_2O_4$).
- Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2).
- Υδροξείδιο του ασβεστίου ($Ca(OH)_2$).
- Υδροχλωρικό οξύ (HCl) και
- Νερό.

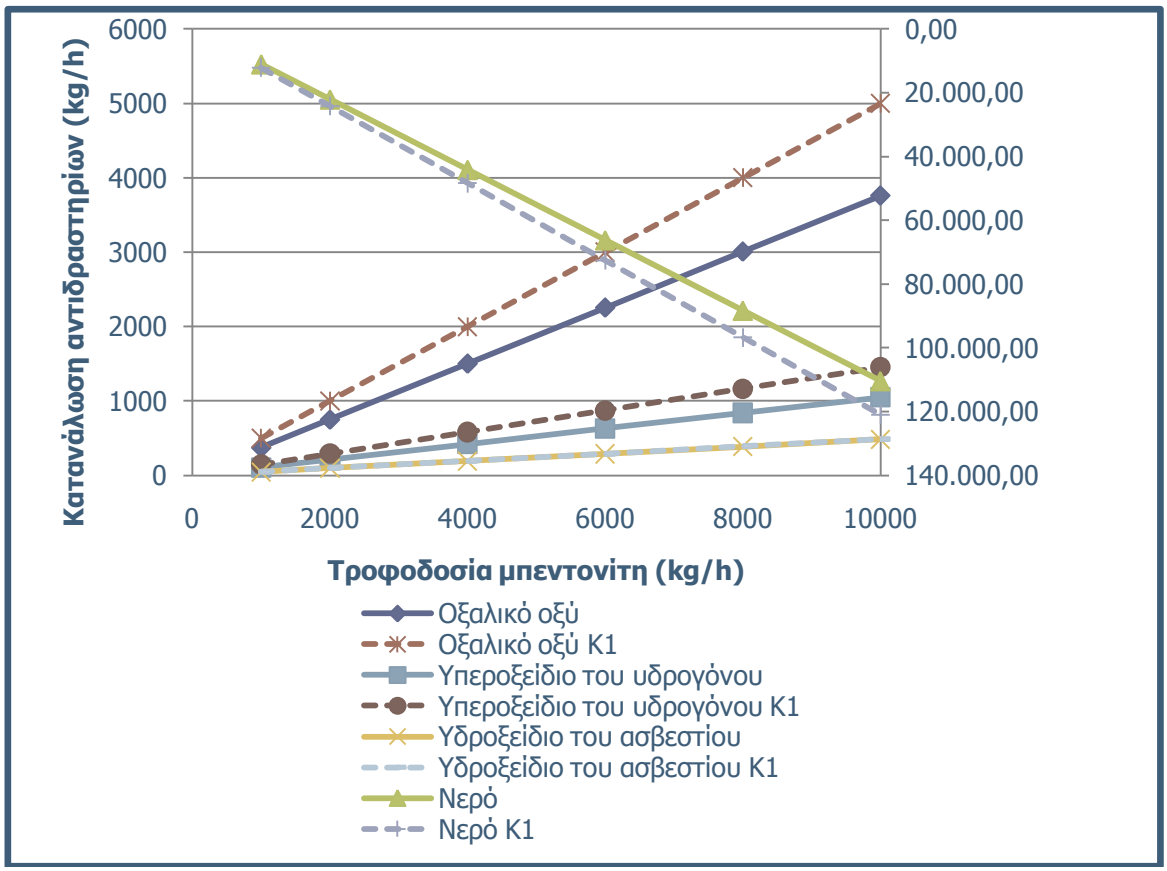
Το οξαλικό οξύ χρησιμοποιείται για την ενεργοποίηση του μπεντονίτη, ενώ τα υπόλοιπα αντιδραστήρια για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.

Στον πίνακα 37 παρουσιάζεται αναλυτικά η κατανάλωση των αντιδραστηρίων αυτών σε σχέση με την τροφοδοσία μπεντονίτη.

Πίνακας 37. Κατανάλωση αντιδραστηρίων ανά τροφοδοσία μπεντονίτη (kg/h).

Τροφοδοσία μπεντονίτη (kg/h)	$H_2C_2O_4$ (kg/h)	H_2O_2 (kg/h)	$Ca(OH)_2$ (kg/h)	H_2O (kg/h)
1000	376,00	105,14	48	11.041,33
2000	752,00	210,28	96,597	22.082,65
4000	1504,00	420,57	193,637	44.165,30
6000	2256,00	630,85	289,791	66.247,95
8000	3008,00	841,14	387,275	88.330,60
10000	3760,00	1051,42	484,093	110413,25

Όπως φαίνεται και στο γράφημα της εικόνας 50, η ανακύκλωση του οξαλικού οξέος επιφέρει μία μείωση της κατανάλωσης όλων των αντιδραστηρίων. Πιο συγκεκριμένα η κατανάλωση του οξαλικού οξέος μειώνεται κατά 33%, του υπεροξειδίου του υδρογόνου 38%, του υδροξειδίου του ασβεστίου 1% Και του νερού 10%.



Εικόνα 50. Κατανάλωση αντιδραστηρίων ανά τροφοδοσία μπεντονίτη (kg/h).

**Όπου Κ1, είναι το κύκλωμα 1, δηλαδή το κύκλωμα ενεργοποίησης μπεντονίτη με οξαλικό χωρίς ανακύκλωση του διαλύματος οξαλικού οξέος.*

6.3. Κατάλογος εξοπλισμού

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται ο τύπος του εξοπλισμού που χρησιμοποιούνται για την ενεργοποίηση καθώς και την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που προκύπτουν, καθώς και τα τεχνικά χαρακτηριστικά και το επιμέρους κόστος τους ανάλογα με το είδος της κατεργασίας που πραγματοποιείται.

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, σε αυτήν την κατεργασία του μπεντονίτη χρησιμοποιείται ο παρακάτω εξοπλισμός:

- Δύο δοχεία πλήρους ανάμιξης.
- Ένας αντιδραστήρας συνεχούς ροής πλήρους ανάμιξης.
- Ένας πυκνωτής.
- Ένας εναλλάκτης θερμότητας.
- Δύο περιστροφικά φίλτρα.
- Ένας ξηραντήρας.
- Ένας αντιδραστήρας υπεριώδους ακτινοβολίας.
- Ένας αντιδραστήρας εξουδετέρωσης - καταβύθισης.

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του εξοπλισμού αυτού καθώς και το κόστος του, όπως αυτό προκύπτει από τον προσομοιωτή EnviroPro Designer, παρουσιάζεται αναλυτικά στον πίνακα 38.

Πίνακας 38. Πίνακας εξοπλισμού του κυκλώματος όξινης ενεργοποίησης του μπεντονίτη για τροφοδοσία μπεντονίτη 6.000 kg/h.

Είδος κατεργασίας	Τύπος μηχανήματος	Ποσότητα	Τεχνικά χαρακτηριστικά				Κόστος ανά μονάδα($)
			Ύψος (m)	Διάμετρος (m)	Όγκος (m^3)	Επιφάνεια (m^2)	
Προετοιμασία πολφού μπεντονίτη	Δοχείο πλήρους ανάμιξης (V101)	1	6,01	2,00	18,97		222.000
Προετοιμασία οξαλικού οξέος	Δοχείο πλήρους ανάμιξης (V102)	1	5,75	1,92	16,62		215.000
Αντίδραση μπεντονίτη με οξαλικό οξύ	Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης συνεχούς ροής (V106)	6	6,57	2,63	35,59		448.000
Πύκνωση πολφού	Πυκνωτής (TH101)	1	2	44,28	3080,29	1540,15	576.000
Ψύξη πολφού – Θέρμανση νερού διήθησης	Εναλλάκτης θερμότητας (HX101) (Plate&Frame)	1				12,52	4.000
Διήθηση πολφού	Φίλτρο (RVF102)	11				73,11	152.000
Ξήρανση προϊόντος	Ξηραντήρας (SLDR102)	1					23.000
Έκθεση υγρών αποβλήτων σε υπεριώδη ακτινοβολία	Συσκευή υπεριώδους ακτινοβολίας (UV101)	17					30.000
Εξουδετέρωση βαρέων μετάλλων	Συσκευή εξουδετέρωσης (V103)	1	7,53	3,01	53,57		151.000
Διήθηση υγρών αποβλήτων	Φίλτρο (RVF101)	5				68,56	146.000

7. ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η διαδικασία διαμόρφωσης ενός επενδυτικού σχεδίου αποτελείται από μία συνεχή αξιολόγηση ενός μεγάλου αριθμού εναλλακτικών περιπτώσεων. Οι διάφορες αξιολογήσεις περιλαμβάνουν ένα σημαντικό αριθμό κριτηρίων με διαφορετική βαρύτητα το καθένα ανάλογα με την περίπτωση. Για την εφαρμογή των κριτηρίων, συνήθως, είναι απαραίτητη η οικονομική τους αποτίμηση. Έτσι το αποτέλεσμα κάθε αξιολόγησης αποδίδεται σε οικονομικούς όρους. Κατά συνέπεια, προϋπόθεση για να ληφθεί η απόφαση υλοποίησης ενός επενδυτικού σχεδίου είναι η εκτίμηση του κόστους και στη συνέχεια η μέτρηση της οικονομικής αποδοτικότητας της επένδυσης.

Ένα επενδυτικό σχέδιο περιλαμβάνει:

- Εκσυγχρονισμό ή τροποποίηση της παραγωγικής διαδικασίας.
- Αύξηση της δυναμικότητας της εγκατάστασης.
- Υποκατάσταση των πρώτων υλών.
- Παραγωγή ενός νέου προϊόντος.

Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις θα πρέπει να εκτιμηθεί το κόστος και παράλληλα τα αναμενόμενα μελλοντικά οικονομικά οφέλη για να γίνει ο προσδιορισμός της οικονομικής τους αποδοτικότητας.

Για την εύρεση αυτών, θα πρέπει να γνωρίζουμε έναν ικανό αριθμό στοιχείων, όπως η δυναμικότητα, το μέγεθος των συσκευών, οι καταναλώσεις των πρώτων και βοηθητικών υλών (ενέργειας, νερό). Η ακρίβεια των οικονομικών εκτιμήσεων εξαρτάται από την ακρίβεια προσδιορισμού των στοιχείων του σχεδιασμού. Έτσι οι οικονομικοί υπολογισμοί γίνονται ακριβέστεροι όσο εξελίσσεται ο σχεδιασμός της εγκατάστασης. Βέβαια, όταν γίνονται συγκρίσεις διαφόρων εναλλακτικών σχεδίων, εκείνο που έχει σημασία, είναι τα διάφορα στοιχεία κόστους σε όλες τις περιπτώσεις να έχουν υπολογιστεί με γνωστή ακρίβεια ανεξάρτητα αν είναι μικρή ή μεγάλη. Μόνο έτσι το αποτέλεσμα της επιλογής μπορεί να θεωρηθεί συγκρίσιμο.

Η εκτίμηση του κόστους και στη συνέχεια ο υπολογισμός της αποδοτικότητας αποτελούν τον τελικό στόχο του σχεδιασμού ενός εργοστασίου ή μίας μονάδας προκειμένου να ληφθεί η απόφαση για την υλοποίηση ή όχι του επενδυτικού σχεδίου.

Η οικονομική ανάλυση βασίζεται σε μελλοντικές προβλέψεις και κατά συνέπεια τα αποτελέσματά της κρύβουν μεγάλη αβεβαιότητα, κάτι το οποίο εκφράζει και τον επιχειρηματικό κίνδυνο σε κάθε επενδυτική προσπάθεια. *(Μαρίνος - Κουρής, et al., 1993)*

7.1. Οικονομική ανάλυση προσομοιωτή

Ο προσομοιωτής παρέχει μία έκθεση, η οποία εμπεριέχει πληροφορίες για:

- Το κεφάλαιο ίδρυσης.
- Το λειτουργικό κόστος.
- Την ανάλυση αποδοτικότητας.
- Την ανάλυση ταμειακών ροών. *(Valle-Riestra, 1983)*

7.1.1.Κεφάλαιο Ίδρυσης

Η ίδρυση μίας βιομηχανικής μονάδας απαιτεί δαπάνες για την αγορά του εξοπλισμού, του οικοπέδου, την εκπόνηση μελετών, κτλ. Οι συνολικές δαπάνες μέχρις ότου η βιομηχανική μονάδα αρχίσει να δημιουργεί έσοδα αποτελούν το κεφάλαιο ίδρυσης, το οποίο διακρίνεται σε πάγιο κεφάλαιο και σε αρχικό κεφάλαιο κίνησης. Επίσης στο κεφάλαιο ίδρυσης συμπεριλαμβάνεται και το κόστος που συνδέεται με την εκκίνηση και την επικύρωση της διαδικασίας, καθώς και το κόστος για την έρευνα και ανάπτυξη του προγράμματος.

Το κόστος ίδρυσης αποτελεί το συνολικό κόστος της επένδυσης.

7.1.1.1. Πάγιο Κεφάλαιο

Το πάγιο κεφάλαιο ορίζεται ως το κεφάλαιο που δαπανάται ώστε η βιομηχανική μονάδα να είναι έτοιμη για την παραγωγή των προϊόντων. Υπολογίζεται από την άθροιση των συνόλων άμεσου και έμμεσου κόστους, προσθέτοντας την αμοιβή του ανάδοχου και τον παράγοντα απρόβλεπτων γεγονότων.

Άμεσο κόστος παγίου κεφαλαίου

Τα στοιχεία του κόστους που αποτελούν τα άμεσο κόστος παγίου κεφαλαίου είναι τα εξής:

- Εξοπλισμός και άλλες συσκευές.
- Εγκατάσταση εξοπλισμού.
- Σωληνώσεις.
- Όργανα ρύθμισης και ελέγχου.
- Μόνωση και βαφή.
- Ηλεκτρολογικός εξοπλισμός.
- Κτίρια και έργα πολιτικού μηχανικού.
- Οικόπεδο και έργα διαμόρφωσης.
- Βοηθητικές εγκαταστάσεις.

Το τελικό κόστος του κάθε στοιχείου προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό του συνολικού κόστους εξοπλισμού με έναν εμπειρικό παράγοντα που καθορίζει το ποσοστό συμμετοχής της κάθε κατηγορίας στο συνολικό κόστος.

- Εξοπλισμός

Περιλαμβάνει τη δαπάνη αγοράς του κύριου εξοπλισμού (αντιδραστήρες, εναλλάκτες, αποστακτικές στήλες, δοχεία, κτλ), τους φόρους, τα μεταφορικά και κάθε άλλη δαπάνη έως ότου τα μηχανήματα και οι συσκευές βρεθούν στο χώρο που κατασκευάζεται η μονάδα. Το κόστος του μη καταχωρημένου (αμελημένου) εξοπλισμού προσδιορίζεται ως το 20% του συνολικού κόστους εξοπλισμού.

- Εγκατάσταση εξοπλισμού

Στο στοιχείο αυτό του κόστους περιλαμβάνονται οι δαπάνες για τις απαραίτητες θεμελιώσεις, τις φέρουσες κατασκευές και τη συναρμολόγηση του εξοπλισμού (συσκευές, μηχανήματα, δίκτυα σωληνώσεων, ηλεκτρολογικά).

- Σωληνώσεις

Αναφέρεται στα υλικά (σωλήνες, σύνδεσμοι, βάνες, κτλ) που διαμορφώνουν τα δίκτυα σωληνώσεων.

- Όργανα ρύθμισης και ελέγχου

Περιλαμβάνει το κόστος των στοιχείων για την κατασκευή του συστήματος ελέγχου και ρύθμισης (θερμόμετρα, πιεσόμετρα, μετρητές ροής, όργανα μέτρησης ιδιοτήτων, ενδεικτικά – καταγραφικά όργανα, κτλ).

- Μόνωση και βαφή

Το κόστος της μόνωσης και της βαφής συμπεριλαμβάνεται συνήθως στους συνιστώμενους παράγοντες για την εγκατάσταση του εξοπλισμού και τις σωληνώσεις. Στις εγκαταστάσεις χαμηλής θερμοκρασίας, εντούτοις, το κόστος μόνωσης μπορεί να γίνει ασυνήθιστα υψηλό. Μια προσαύξηση μόνωσης συστήνεται για τέτοιες εγκαταστάσεις.

- Ηλεκτρολογικός εξοπλισμός

Περιέχονται οι ηλεκτρικοί κινητήρες, οι διακόπτες, οι πίνακες, τα καλώδια, ο ηλεκτροφωτισμός, κτλ.

- Κτίρια και έργα πολιτικού μηχανικού

Περιλαμβάνονται τα κτίρια εγκαταστάσεων, διοίκησης, αποθηκών, το δίκτυο αποχέτευσης – όμβριων υδάτων, κτλ.

- Οικόπεδο και έργα διαμόρφωσης

Αφορά την αγορά του οικοπέδου, τα έργα διαμόρφωσης, τους δρόμους, κτλ.

- Βοηθητικές εγκαταστάσεις

Ένα παράδειγμα μιας βοηθητικής δυνατότητας είναι οι εγκαταστάσεις ατμού.

Έμμεσο κόστος παγίου κεφαλαίου

Το έμμεσο κόστος παγίου κεφαλαίου αποτελείται από:

- Τη μελέτη – επίβλεψη.
- Την οργάνωση του εργοταξίου.

Το τελικό κόστος του κάθε στοιχείου προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό του άμεσου παγίου κεφαλαίου με έναν παράγοντα.

- Μελέτη – επίβλεψη

Περιλαμβάνονται τα έξοδα για την εκπόνηση των μελετών (βασικού και λεπτομερούς σχεδιασμού), τις διαδικασίες προμηθειών του εξοπλισμού (συγγραφή προδιαγραφών, προκήρυξη διαγωνισμών, αξιολόγηση προσφορών) και την επίβλεψη κατά τη διάρκεια κατασκευής του έργου.

- Οργάνωση του εργοταξίου

Σε αυτό το κομμάτι αναφέρεται το κόστος φύλαξης των υλικών, το κόστος των προσωρινών κατασκευών και το κόστος λειτουργίας του (ηλεκτρική ενέργεια, νερό, κτλ).

Άλλα έξοδα

Το τελικό κόστος των παρακάτω στοιχείων προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό του συνόλου του άμεσου και έμμεσου παγίου κεφαλαίου με έναν παράγοντα.

- Αμοιβή αναδόχου

Ουσιαστικά είναι το κέρδος του αναδόχου. Πρέπει να προστεθεί ακόμα κι αν μια εταιρία κάνει την κατασκευή η ίδια, επειδή το τμήμα κατασκευής αναμένεται να παρουσιάσει ένα κέρδος.

➤ Παράγοντας απρόβλεπτων γεγονότων

Αποτελεί σημαντικό στοιχείο του κόστους, διότι σε αυτό πρέπει να περιληφθούν οι πιθανές ζημιές από φυσικές καταστροφές, οι απρόβλεπτες μεταβολές τιμών, οι αλλαγές του σχεδιασμού κατά την κατασκευή και τα σφάλματα εκτίμησης των στοιχείων κόστους του πάγιου κεφαλαίου.

7.1.1.2. Αρχικό κεφάλαιο κίνησης

Το αρχικό κεφάλαιο κίνησης είναι εκείνο που χρειάζεται για να γίνει δυνατή αυτή η παραγωγή (για παράδειγμα πρώτες ύλες, ενέργεια, εργατικά) μέχρις βέβαια του χρονικού σημείου που θα αρχίσουν οι εισπράξεις από την πώληση των προϊόντων.

Στον προσομοιωτή, το αρχικό κεφάλαιο κίνησης μπορεί είτε να τεθεί από το χρήστη είτε να υπολογιστεί βασισμένο στις συνεισφορές από τα ακόλουθα στοιχεία δαπανών:

- Εργατικά.
- Πρώτες ύλες.
- Ενέργεια.
- Επεξεργασία αποβλήτων/διάθεση, κτλ.

7.1.1.3. Κεφάλαιο εκκίνησης και επικύρωσης της διαδικασίας

Είναι το κόστος που συνδέεται με την εκκίνηση και την επικύρωση της διαδικασίας. Είτε τίθεται από το χρήστη είτε υπολογίζεται ως ποσοστό του πάγιου κεφαλαίου. Το κόστος επικύρωσης διαδικασίας μπορεί να είναι ουσιαστικό για τις φαρμακευτικές εγκαταστάσεις και όχι μόνο. Ο χρήστης έχει την επιλογή να εκτιμήσει αυτήν την κύρια δαπάνη.

7.1.1.4. Κόστος Ε&Α και πνευματικών δικαιωμάτων

Αποτελούν τις δαπάνες Έρευνας και Ανάπτυξης και πνευματικών δικαιωμάτων πριν από την έναρξη του προγράμματος. Αυτές οι κύριες δαπάνες δεν πρέπει να υποτιμώνται. *(Valle-Riestra, 1983) (Μαρίνος - Κουρής, et al., 1993)*

7.1.2.Λειτουργικό κόστος

Το λειτουργικό κόστος αφορά το κόστος λειτουργίας του εργοστασίου. Διακρίνεται σε αναλογικά και σταθερά έξοδα.
Προκειμένου να προσδιοριστεί το κόστος λειτουργίας απαραίτητο είναι να έχουν γίνει τουλάχιστον τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας.

7.1.2.1. Αναλογικά έξοδα

Τα αναλογικά έξοδα μεταβάλλονται ανάλογα της δυναμικότητας της εγκατάστασης και αφορούν τα έξοδα:

- Πρώτων και βοηθητικών υλών.
- Ενέργειας.

Πρώτες και βοηθητικές ύλες

Αναφέρεται σε όλα τα απαραίτητα υλικά (πρώτες – βοηθητικές ύλες, ενδιάμεσα προϊόντα) από την κατεργασία των οποίων θα προκύψουν τα προϊόντα. Ο υπολογισμός αυτού του

στοιχείου γίνεται εύκολα με τη βοήθεια των ισοζυγίων και του κόστους των χρησιμοποιούμενων υλών (από βιβλιογραφικά δεδομένα).

Ενέργεια

Περιλαμβάνει αποκλειστικά την ενέργεια και ισχύει ότι και στην περίπτωση των πρώτων – βοηθητικών υλών.

7.1.2.2. Σταθερά έξοδα

Σε αντίθεση με τα αναλογικά έξοδα, τα σταθερά δεν εξαρτώνται από τη δυναμικότητα της εγκατάστασης. Τα σταθερά έξοδα αποτελούνται από τα παρακάτω στοιχεία:

- Εργατικά.
- Δαπάνες εξοπλισμού.
- Ποιοτικός έλεγχος – Διασφάλιση ποιότητας.
- Αναλώσιμα.
- Επεξεργασία αποβλήτων.
- Μεταφορές.
- Γενικά έξοδα.

Εργατικά

Αναφέρονται στο προσωπικό το οποίο απασχολείται αποκλειστικά στην παραγωγή. Ο υπολογισμός του κόστους των εργατικών είναι σχετικά εύκολος και προϋποθέτει ελάχιστη σχετική εμπειρία.
Υπάρχουν δύο τρόποι να υπολογιστεί αυτό το κόστος:

- Στη "***συσσωρευμένη προσέγγιση***", το συνολικό κόστος εργασίας υπολογίζεται με τον πολλαπλασιασμό των βασικών ωρών εργασίας (BLH, Basic Labor Hours) με το ακαθάριστο ποσοστό εργασίας (LGR, Labor Gross Rate).
- Στην ***"αναλυμένη προσέγγιση"***, το συνολικό κόστος εργασίας τίθεται ίσο με το ποσό του βασικού κόστους εργασίας, των κερδών περιθωρίου, της επίβλεψης, των λειτουργουσών προμηθειών, και των δαπανών διοίκησης.

Το βασικό κόστος εργασίας (BLC, Basic Labor Cost) υπολογίζεται με τον πολλαπλασιασμό των βασικών ωρών εργασίας με το βασικό ποσοστό εργασίας (BLR, Basic Labor Rate). Η βασική απαίτηση ωρών εργασίας υπολογίζεται ως ποσό της λειτουργούσας εργασίας διαδικασίας (υπολογίζεται εξ ορισμού βασισμένη σε συγκεκριμένους πολλαπλασιαστές λειτουργίας), της γενικής εργασίας, και της εργασίας έναρξης/μεταστροφής.

Δαπάνες εξοπλισμού

Περιλαμβάνει όλες τις δαπάνες που σχετίζονται με τον εξοπλισμό, όπως η φθορά, η συντήρηση, η ασφάλεια, κτλ.

Υπάρχουν δύο τρόποι να υπολογιστεί αυτό το κόστος:

- Στην προσέγγιση "***συσσωρευμένης εκτίμησης***", οι δαπάνες εξοπλισμού υπολογίζονται με τον πολλαπλασιασμό των λειτουργουσών ωρών εξοπλισμού επί το ακαθάριστο ποσοστό εξοπλισμού (EGR, Equipment Gross Rate). Το ακαθάριστο

ποσοστό εξοπλισμού μπορεί να είναι η δαπάνη ενοικίου για τη χρήση του εξοπλισμού. Η αξία του είναι συνήθως υπολογισμένη με βάση τα ιστορικά στοιχεία δαπανών.

- Στην προσέγγιση ***"αναλυμένης εκτίμησης"*** (αποτελεί προεπιλογή), οι δαπάνες εξοπλισμού τίθενται ίσες με το ποσό της φθοράς, της συντήρησης, και των διάφορων (ασφάλεια, τοπικοί φόροι, και δαπάνη εργοστασίου) δαπανών

Ποιοτικός έλεγχος – Διασφάλιση ποιότητας

Αφορά τις δαπάνες του ποιοτικού ελέγχου και της διασφάλισης ποιότητας.
Υπάρχουν δύο τρόποι να υπολογιστεί αυτό το κόστος.

- Εξ ορισμού, αυτό το κόστος υπολογίζεται ως ποσοστό του συνολικού κόστους εργασίας.
- Εναλλακτικά, υπολογίζεται με βάση το λεπτομερές κόστος των διάφορων δοκιμών που γίνονται προσθέτοντας το σταθερό κόστος της διασφάλισης ποιότητας.

Αναλώσιμα

Αυτό το στοιχείο περιλαμβάνει το κόστος για τις μεμβράνες των φίλτρων, τις ρητίνες χρωματογραφίας, τους λαμπτήρες, κτλ σε διαδικασίες που καταναλώνουν τέτοια υλικά, όπως η διήθηση ή η εξουδετέρωση.

Επεξεργασία αποβλήτων

Το κόστος ή και ορισμένα αποτελέσματα της διαδικασίας της διαχείρισης των αποβλήτων, όπως τα ανεπιθύμητοι παραπροϊόντα, τα υγρά απόβλητα κτλ. Μπορεί να είναι στερεά , υγρά ή αέρια (εκπομπές). Ανάλογα με τη φάση, την πολυπλοκότητα της διαδικασίας, και τη φύση των αποβλήτων, το κόστος της επεξεργασίας μπορεί να ποικίλει ουσιαστικά.

Μεταφορές

Αποτελεί το κόστος της μεταφοράς των πρώτων υλών και των προϊόντων. Οι μεταφορές τους μπορεί να είναι χερσαίες (με φορτηγό ή τρένο), εναέριες (με αεροπλάνο) ή θαλάσσιες (με πλοίο). Ανάλογα με το είδος της μεταφοράς, ποικίλει και το κόστος της.

Γενικά έξοδα

Είναι τα έξοδα για έρευνα και ανάπτυξη (Ε&Α), για την προώθηση των πωλήσεων και τις πληρωμές των δικαιωμάτων χρήσης τεχνολογίας ή σήματος προϊόντων. Τα γενικά έξοδα διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με το προϊόν και την πολίτικη της επιχείρησης (ειδικότερα στον τομέα της έρευνας και ανάπτυξης). *(Μαρίνος - Κουρής, et al., 1993) (Valle-Riestra, 1983)*

7.1.3.Ανάλυση αποδοτικότητας

Η ανάλυση αποδοτικότητας περιλαμβάνει:

- Την απόδοση της επένδυσης.
- Την περίοδο αποπληρωμής επενδυμένων κεφαλαίων.
- Το ακαθάριστο περιθώριο.
- Την εσωτερική απόδοση επένδυσης.

- Την καθαρή παρούσα αξία.

7.1.3.1. Απόδοση επένδυσης (R.O.I.)

Η απόδοση της επένδυσης αποτελεί μία τεχνική αξιολόγησης των επενδύσεων η οποία λαμβάνει υπόψη της το έργο στο σύνολο του και υπολογίζεται με βάση την παρακάτω εξίσωση:

$$R.O.I. = \frac{Μέσο\ ετήσιο\ κέρδος}{Συνολικό\ κόστος\ ίδρυσης} \cdot 100 \quad (\%)$$

✓ *Μέσο ετήσιο κέρδος*

Το καθαρό κέρδος είναι το σύνολο του ακαθάριστου κέρδους και της απόσβεσης μείον τους φόρους και υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$Μέσο\ ετήσιο\ κέρδος = (Ακαθάριστο\ κέρδος - Φόροι) + Απόσβεση$$

✓ Ακαθάριστο κέρδος

Το ακαθάριστο κέρδος είναι η διαφορά μεταξύ των ετήσιων εισοδημάτων και της ετήσιας λειτουργικής δαπάνης.

✓ *Φόροι*

Οι φόροι αποτελούν το 22% του ακαθάριστου κέρδους. (άρθρο 109 ν.2238/1994 – παρ. 4 άρθρο 6 ν.3296/2004)

7.1.3.2. Περίοδος αποπληρωμής επενδυμένων κεφαλαίων

Η περίοδος αποπληρωμής εκφράζει τον χρόνο που απαιτείται ώστε να αποκομιστεί οικονομικό όφελος ίσο προς την αρχική επένδυση, από τα έσοδα που δημιουργούνται κατά τη λειτουργία της εγκατάστασης και υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$Περίοδος\ αποπληρωμής = \frac{Συνολικό\ κόστος\ ίδρυσης}{Μέσο\ ετήσιο\ κέρδος} \quad (years)$$

7.1.3.3. Ακαθάριστο περιθώριο

Το ακαθάριστο περιθώριο αποτελεί την αναλογία ακαθάριστου κέρδους και εισοδημάτων και υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$Ακαθάριστο\ περιθώριο. = \frac{Ακαθάριστο\ κέρδος}{Εισοδήματα} \cdot 100 \quad (\%)$$

✓ *Εισοδήματα*

Αποτελούν όλες τις εισπράξεις από τις ετήσιες πωλήσεις των κύριων και δευτερευόντων προϊόντων. Οι εισπράξεις αυτές προκύπτουν με βάση τον παρακάτω τύπο:

$$Εισοδήματα = Παραγωγή\ προϊόντος\ \left({}^{kg}/_{y}\right) \cdot (Τιμή\ πώλησης - Κόστος\ παραγωγής\ προϊόντος)\ \left({}^{\$}/_{kg}\right)(\$)$$

(Μαρίνος - Κουρής, et al., 1993) (Valle-Riestra, 1983)

7.1.3.4. Καθαρή παρούσα αξία

Όταν η χρηματική ροή ενός έργου στη διάρκεια ενός αριθμού ετών συνδυαστεί με την έννοια και τον υπολογισμό της παρούσας αξίας, το ποσό που προκύπτει ονομάζεται καθαρά παρούσα αξία.

Η καθαρή παρούσα αξία αποτελεί μία από τις δύο βασικές τεχνικές προεξόφλησης της χρηματικής ροής. Η τεχνική αυτή λαμβάνει υπόψη της τη μεταβολή της αξίας του χρήματος με την πάροδο του χρόνου και υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$NVP = \sum_{k=1}^{n} \frac{CF_k}{(1+i)^n}$$

Όπου,

- ✓ NVP, η καθαρή παρούσα αξία.
- ✓ CF_k, η καθαρή χρηματική ροή τη χρονιά k
- ✓ ι, το επιτόκιο.
- ✓ n, τα χρόνια της διάρκειας ζωής του έργου.

7.1.3.5. Εσωτερικός συντελεστής απόδοσης επένδυσης

Ο εσωτερικός συντελεστής απόδοσης επένδυσης αποτελεί τη δεύτερη τεχνική προεξόφλησης της χρηματικής ροής και ονομάζεται επίσης απόδοση επένδυσης βάσει προεξοφλημένων χρηματικών ροών.

Υπολογίζεται βασισμένος στις χρηματικές ροές πριν και μετά τη φορολόγηση.

7.1.4.Ανάλυση ταμειακών ροών

Σε κάθε επένδυση υπάρχει η κατασκευαστική περίοδος (όπου δε δημιουργούνται έσοδα από πωλήσεις) και η περίοδος λειτουργίας (όπου η διαφορά εσόδων και κόστους λειτουργίας καθορίζει την αποδοτικότητα της). Για το συνολικό αυτό χρονικό διάστημα (κατασκευαστική και λειτουργική περίοδος) θα πρέπει σε κάθε φάση του σχεδιασμού να καταρτίζεται (ή να αναθεωρείται) ο προϋπολογισμός του έργου. Η κατάρτιση του προϋπολογισμού γίνεται με συνδυασμό του πάγιου κεφαλαίου, του αρχικού κεφαλαίου κίνησης, του κόστους λειτουργίας και των εσόδων και ονομάζεται ταμειακό πρόγραμμα. Το ταμειακό πρόγραμμα χρησιμοποιείται για να προσδιοριστούν τα απαιτούμενα κεφάλαια, η χρονική κατανομή τους και να αξιολογηθεί ως προς την αποδοτικότητα της η επένδυση. Η διαμόρφωση του στηρίζεται στην έννοια εισροές – εκροές. Ως εισροές λαμβάνονται τα έσοδα και ως εκροές τα έξοδα.

Ως εκροές χαρακτηρίζονται οι πραγματικές ταμειακές δαπάνες και όχι οι λογιστικές. *(Μαρίνος - Κουρής, et al., 1993) (Valle-Riestra, 1983) (Burke, 1999)*

7.2. Οικονομικά δεδομένα

Οι τιμές των αντιδραστηρίων (νερό, οξαλικό οξύ, υπεροξείδιο του υδρογόνου, υδροξείδιο του ασβεστίου και υδροχλωρικό οξύ) βρέθηκαν από το διαδίκτυο σε σχετικούς ισότοπους πώλησης αντιδραστηρίων για βιομηχανική εφαρμογή. Αντίθετα η τιμή της πρώτης ύλης (μπεντονίτης) καθώς και του προϊόντος (ενεργοποιημένος μπεντονίτης) βρέθηκαν από βιβλιογραφικά δεδομένα.

Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα σε δολάρια ανά τόνο.

Πίνακας 39. Τιμές πρώτων υλών, αντιδραστηρίων και προϊόντων σε $/tn.

Πρώτη Ύλη	Αντιδραστήρια				Προϊόν
Μπεντονίτης	H_2O	$H_2C_2O_4$	H_2O_2	$Ca(OH)_2$	Ενεργοποιημένος μπεντονίτης
60	0,9	480	350	80	600

7.3. Οικονομικά αποτελέσματα

7.3.1. Κεφάλαιο Ίδρυσης

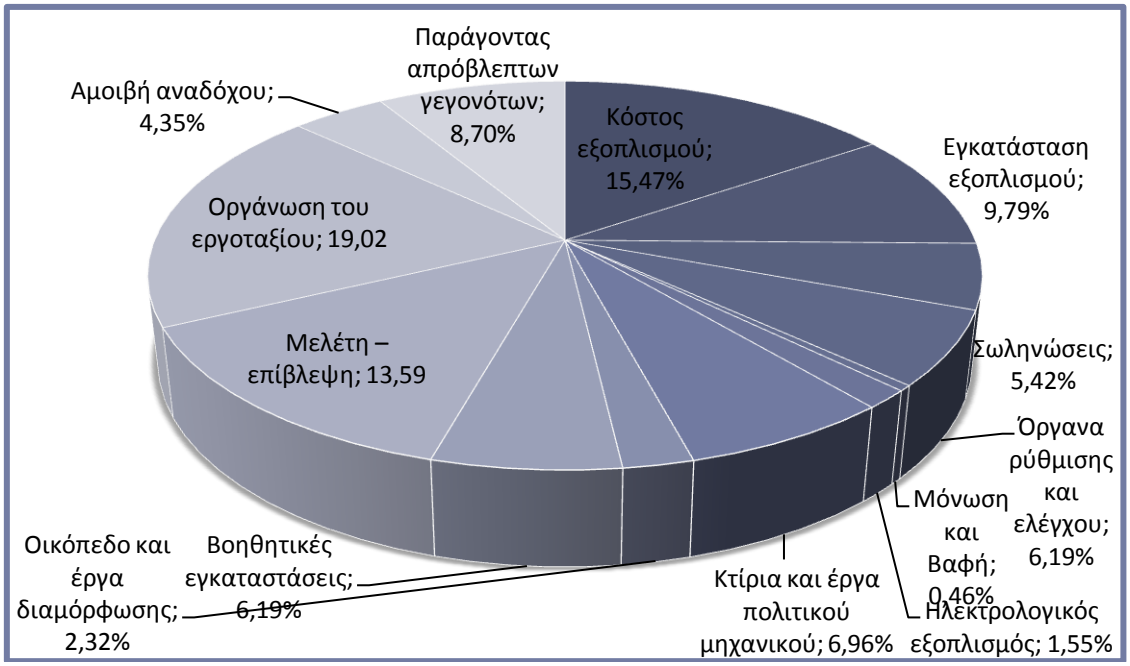
Για το κύκλωμα που παρουσιάστηκε αναλυτικά στα προηγούμενα κεφάλαια και αφορά την κατεργασία 8000kg/h τα οικονομικά αποτελέσματα που σχετίζονται με την κατανομή του κόστους ίδρυσης παρουσιάζονται στους πίνακες 40 και 41.

Παρατηρείται ότι για τη δημιουργία της παραπάνω μονάδας απαιτείται αρχικό κεφάλαιο περίπου 60 εκατομμυρίων δολαρίων.

Πίνακας 40. Αναλυτική κατανομή κόστους ίδρυσης ($).

Έξοδα			Κόστος ($)	
Κόστος Παγίου Κεφαλαίου	**Άμεσο κόστος παγίου κεφαλαίου**	Κόστος εξοπλισμού	8.494.000	29.833.000
		Εγκατάσταση εξοπλισμού	5.372.000	
		Σωληνώσεις	2.973.000	
		Όργανα ρύθμισης και ελέγχου	3.397.000	
		Μόνωση και Βαφή	255.000	
		Ηλεκτρολογικός εξοπλισμός	849.000	
		Κτίρια και έργα πολιτικού μηχανικού	3.822.000	
		Οικόπεδο και έργα διαμόρφωσης	1.274.000	
		Βοηθητικές εγκαταστάσεις	3.397.000	
	Έμμεσο κόστος παγίου κεφαλαίου	Μελέτη – επίβλεψη	7.458.000	17.900.000
		Οργάνωση του εργοταξίου	10.442.000	
	Άλλα έξοδα	Αμοιβή αναδόχου	2.387.000	7.160.000
		Παράγοντας απρόβλεπτων γεγονότων	4.773.000	
	Σύνολο Παγίου Κεφαλαίου		54.893.000	
Αρχικό κεφάλαιο κίνησης			2.014.000	
Κεφάλαιο εκκίνησης και επικύρωσης της διαδικασίας			2.745.000	
Κόστος Ε&Α και πνευματικών δικαιωμάτων			0	
Συνολικό κόστος Ίδρυσης			***59.652.000***	

Στην εικόνα 51 παρουσιάζεται η συμμετοχή της κάθε κατηγορίας κόστους στο συνολικό πάγιο κεφάλαιο της εγκατάστασης.



Εικόνα 51. Κατανομή Παγίου κεφαλαίου

Πίνακας 41. Συνοπτική ανάλυση κόστους Ίδρυσης ($).

Πάγιο κεφάλαιο ($)	54.893.000
Αρχικό κεφάλαιο κίνησης ($)	2.014.000
Κόστος εκκίνησης ($)	2.745.000
Κόστος έρευνας και ανάπτυξης ($)	0
Κόστος πνευματικών δικαιωμάτων ($)	0
Συνολικό Κόστος Ίδρυσης ($)	***59.652.000***

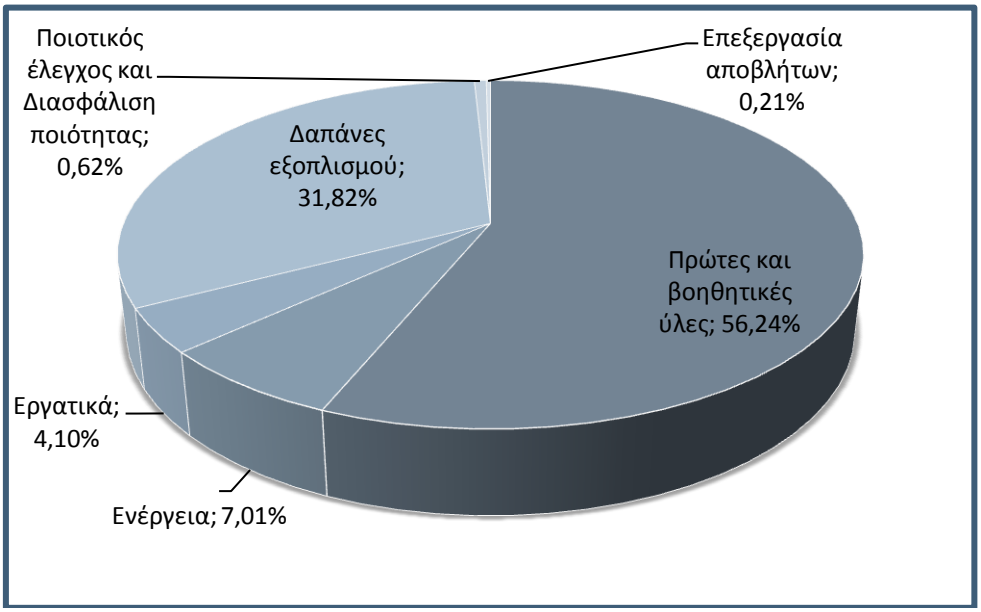
7.3.2.Λειτουργικό κόστος

Στον πίνακα 42 παρουσιάζεται η ανάλυση του λειτουργικού κόστους του εργοστασίου. Παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο κόστος αφορά την αγορά πρώτων υλών και τις δαπάνες εξοπλισμού.

Πίνακας 42. Λειτουργικό κόστος ($/y).

Έξοδα		Κόστος ($/y)	
Αναλογικά έξοδα	Πρώτες και βοηθητικές ύλες	18.443.000	20.742.000
	Ενέργεια*	2.299.000	
Σταθερά έξοδα	Εργατικά	1.343.000	12.051.000
	Δαπάνες εξοπλισμού	10.435.000	
	Ποιοτικός έλεγχος και Διασφάλιση ποιότητας	202.000	
	Αναλώσιμα	0	
	Επεξεργασία αποβλήτων	70.000	
	Μεταφορές	0	
	Γενικά έξοδα	0	
Συνολικό Λειτουργικό Κόστος		***32.793.000***	***32.793.000***

**Ορίζεται ως κόστος kWh, 0,14$/ kWh.*



Εικόνα 52. Γράφημα κατανομής λειτουργικών εξόδων.

7.3.3.Ανάλυση αποδοτικότητας

Για να υπολογιστούν οι παράγοντες αποδοτικότητας:

- Το κέρδος.
- Ο χρόνος αποπληρωμής.
- Το ακαθάριστο περιθώριο.

Πρέπει πρώτα να υπολογιστούν τα εισοδήματα και το καθαρό κέρδος.

7.3.3.1. Εισοδήματα

Οι εισπράξεις (δηλαδή τα εισοδήματα) προκύπτουν με βάση τον παρακάτω τύπο:

$$Εισοδήματα = Παραγωγή\ προϊόντος\ \left({}^{kg}/_{y}\right) \cdot (Τιμή\ πώλησης - Κόστος\ παραγωγής\ προϊόντος)\ \left({}^{\$}/_{kg}\right) \quad (\$)$$

Οι συντελεστές της παραπάνω εξίσωσης προσδιορίζονται στον πίνακα 43.

Πίνακας 43. Εισοδήματα.

Συνολική παραγωγή προϊόντος (ενεργοποιημένου μπεντονίτη) (kg/y)	63.290.450
Κόστος Παραγωγής ($/kg)	0,518
Τιμή πώλησης ($/kg)	0,600
Συνολικό εισόδημα ($/y)	***37.974.000***

7.3.3.2. Καθαρό κέρδος

Το καθαρό κέρδος υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$Μέσο\ ετήσιο\ κέρδος = (Ακαθάριστο\ κέρδος - Φόροι) + Απόσβεση$$

Ο αναλυτικός προσδιορισμός του καθαρού κέρδους φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (44).

Πίνακας 44. Μέσο ετήσιο κέρδος ($).

Ακαθάριστο κέρδος	Εισοδήματα($)	37.974.000
	Ετήσια λειτουργική δαπάνη($)	-32.793.000
	Σύνολο ($)	**5.181.000**
Φόροι	40% * Ακαθάριστο κέρδος ($)	**-1.114.000**
Απόσβεση ($)		**5.189.000**
Μέσο ετήσιο κέρδος ($)		***9.256.000***

Με βάση τα παραπάνω και λαμβάνοντας υπόψη τις παρακάτω εξισώσεις υπολογίζονται οι παράγοντες αποδοτικότητας οι οποίοι παρουσιάζονται στον πίνακα 45.

$$R.O.I. = \frac{Καθαρό\ κέρδος}{Συνολικό\ κόστος\ ίδρυσης} \cdot 100 \quad (\%)$$

$$Χρόνος\ αποπληρωμής = \frac{Συνολικό\ κόστος\ ίδρυσης}{Καθαρό\ κέρδος} \quad (years)$$

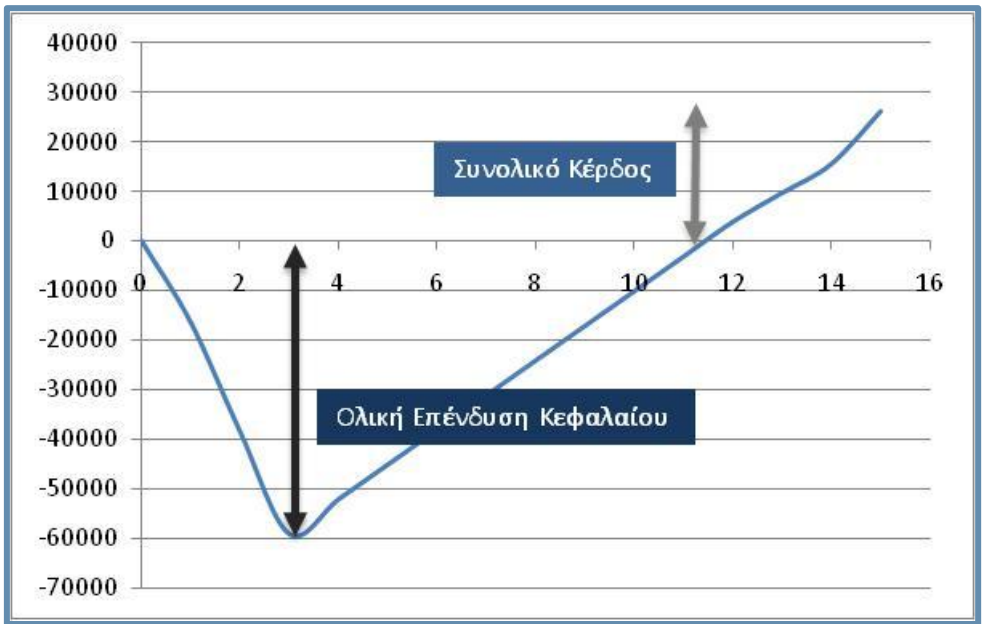
$$Ακαθάριστο\ περιθώριο. = \frac{Ακαθ\ άριστο\ \ κέρδος}{Εισοδ\ ήματα} \cdot 100 \quad (\%)$$

Πίνακας 45. Ανάλυση αποδοτικότητας.

Παράγοντας αποδοτικότητας	Τιμή
R.O.I (%)	15,52
Χρόνος αποπληρωμής (years)	6,44
Ακαθάριστο περιθώριο (%)	13,64
Καθαρά παρούσα αξία στα 3,5% ($)	6.780.833

7.3.4.Ανάλυση ταμειακών ροών

Στον πίνακα 46 παρουσιάζονται αναλυτικά οι ταμειακές ροές και στο γράφημα της εικόνας 53 απεικονίζονται οι καθαρές ταμειακές ροές για περίοδο 15 ετών. Παρατηρείται ότι το κεφάλαιο που αντιστοιχεί στον τρίτο χρόνο περίπου , αποτελεί το συνολικό κεφάλαιο ίδρυσης. Ύστερα από το χρονικό διάστημα αυτό, το έργο μπαίνει σε λειτουργία με αποτέλεσμα να ξεκινά η απόσβεση του αρχικού κεφαλαίου και κατά τον εντέκατο χρόνο η επένδυση να εμφανίζει καθαρά κέρδη. Ουσιαστικά ο χρόνος αποπληρωμής αντιστοιχεί σε περίπου 6,5 χρόνια διότι μετράται από τη χρονιά έναρξης λειτουργίας του έργου.



Εικόνα 53.Καθαρές ταμειακές ροές για περίοδο 15 ετών.

Τα αποτελέσματα της οικονομικής ανάλυσης όπως παρουσιάζονται από τον προσομοιωτή EnviroPro Designer, συνοψίζονται στο Παράρτημα ΙΙ.

Πίνακας 46. Παρουσίαση ταμειακών ροών των πρώτων 15 χρόνων λειτουργίας της εγκατάστασης σε δολάρια ($).

Χρόνος	Κόστος ίδρυσης	Χρέη	Πωλήσεις	Κόστος λειτουργίας	Ακαθάριστο κέρδος	Απόσβεση	Φορολογητέο εισόδημα	Φόροι	Καθαρό κέρδος	Καθαρές ταμειακές ροές
1	-16.468	—	—	—	—	—	—	—	—	-16.468
2	-21.957	—	—	—	—	—	—	—	—	-21.957
3	-18.482	—	18.987	21.136	-2.149	5.215	0	0	-2.149	-20.631
4	—	—	37.974	30.494	7.481	5.215	2.266	498	6.982	6.982
5	—	—	37.974	30.494	7.481	5.215	2.266	498	6.982	6.982
6	—	—	37.974	30.494	7.481	5.215	2.266	498	6.982	6.982
7	—	—	37.974	30.494	7.481	5.215	2.266	498	6.982	6.982
8	—	—	37.974	30.494	7.481	5.215	2.266	498	6.982	6.982
9	—	—	37.974	30.494	7.481	5.215	2.266	498	6.982	6.982
10	—	—	37.974	30.494	7.481	5.215	2.266	498	6.982	6.982
11	—	—	37.974	30.494	7.481	5.215	2.266	498	6.982	6.982
12	—	—	37.974	30.494	7.481	5.215	2.266	498	6.982	6.982
13	—	—	37.974	30.494	7.481	—	7.481	1.646	5.835	5.835
14	—	—	37.974	30.494	7.481	—	7.481	1.646	5.835	5.835
15	4.759	—	37.974	30.494	7.481	—	7.481	1.646	5.835	10.594

8. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ

Η επιλογή της σωστής επένδυσης πάνω στην οποία θα επενδύσει μια επιχείρηση αποτελεί κρίσιμης σημασίας απόφαση για τη μακροπρόθεσμη επιβίωση της. Λανθασμένη επιλογή σημαίνει, πιθανότατα, αποτυχία του έργου, η οποία μπορεί να οδηγήσει ακόμη και σε χρεοκοπία. Για αυτόν το λόγο έχουν αναπτυχθεί κάποια αριθμητικά και μη αριθμητικά μοντέλα.

Τα αριθμητικά μοντέλα επικεντρώνονται συνήθως σε χρηματοοικονομικά ζητήματα και επιχειρούν μία ποσοτική αποτίμηση των επενδύσεων είτε ως προς το χρόνο που απαιτείται για να εισπραχθούν τα χρήματα που δαπανήθηκαν για την επένδυση (αποπληρωμή) είτε ως προς την απόδοση της επένδυσης. Αντιθέτως τα μη αριθμητικά μοντέλα υιοθετούν μία ευρύτερη οπτική γωνία και εξετάζουν ζητήματα που μπορεί να κυμαίνονται από το μερίδιο αγοράς μέχρι τα διάφορα περιβαλλοντικά προβλήματα που μπορεί να προκύψουν.

Ο βασικός ρόλος των μοντέλων αυτών είναι να διευκολύνουν τη διαδικασία λήψης αποφάσεων, η οποία οδηγεί στη σωστή επιλογή έργου.

Τα χρηματοοικονομικά μοντέλα βασίζονται σε προβλέψεις σχετικά με τη χρηματική ροή.

Για αυτό το λόγο στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε για την παρούσα μονάδα ενεργοποίησης μπεντονίτη με οξαλικό οξύ, το βέλτιστο οικονομικά κύκλωμα για τροφοδοσίες μπεντονίτη 1.000, 2.000, 4.000, 6.000, 8.000 και 10.000 kg/h και εν συνεχεία η βέλτιστη οικονομικά τροφοδοσία για όλα τα κυκλώματα με τα αριθμητικά χρηματοοικονομικά μοντέλα που είναι τα εξής:

- Περίοδος αποπληρωμής επενδυμένων κεφαλαίων.
- Απόδοση επένδυσης.
- Καθαρά παρούσα αξία.
- Εσωτερική απόδοση επένδυσης.

Η επένδυση εξετάστηκε και με τα τέσσερα μοντέλα διότι το κάθε μοντέλο έχει τα δικά του μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα και ολοκληρώνει το άλλο. Αν εξεταστεί η επένδυση με την επιλογή μόνο ενός μοντέλου τότε αυτή η επιλογή μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένη επιλογή έργου.

Η μέθοδος της περιόδου αποπληρωμής χρησιμοποιείται σχεδόν πάντα ως το πρώτο "φίλτρο". Ουσιαστικά δίνει μια πρώτη ιδέα στην επιχείρηση για το ποια είναι η επένδυση που θα αποσβεστεί γρηγορότερα και άρα είναι και η οικονομικότερη συμφέρουσα. Χρησιμοποιεί τα ήδη διαθέσιμα λογιστικά στοιχεία για τον καθορισμό των χρηματικών ροών. Ένα βασικό της πλεονέκτημα είναι ότι μειώνει τους ενδεχόμενους κινδύνους και την αβεβαιότητα που συνδέεται με τη μελλοντική χρηματική ροή. Όταν η περίοδος αποπληρωμής είναι σύντομη, τότε υπάρχει μια βραχυπρόθεσμη θετική επίδραση στα μετοχικά κέρδη. Όμως η μέθοδος που βασίζεται στον υπολογισμό της περιόδου αποπληρωμής έχει και αρκετά μειονεκτήματα τα οποία είναι τα παρακάτω:

- Δε λαμβάνει υπόψη τη μεταβολή της αξίας του χρήματος με αποτέλεσμα να μην εξετάζει το έργο στο σύνολο του. Για παράδειγμα ένα έργο το οποίο εξελίσσεται αργά και καταλήγει να έχει εξαιρετική απόδοση θα απορριπτόταν προς χάρη ενός έργου του οποίου η απόδοση στα πρώιμα στάδια είναι χαμηλότερη, εφόσον η περίοδος επανείσπραξης του ήταν συντομότερη.

- Η τεχνική αυτή δεν είναι κατάλληλη για την αξιολόγηση μακροπρόθεσμων έργων στα οποία ο πληθωρισμός και τα επιτόκια μπορεί να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό τα οικονομικά αποτελέσματα του έργου.
- Οι υπολογισμοί βασίζονται μόνο στη χρηματική ροή του έργου. Όλα τα υπόλοιπα οικονομικά δεδομένα αγνοούνται.
- Παρότι η μέθοδος της περιόδου αποπληρωμής μειώνει τη διάρκεια του κινδύνου, δεν υπολογίζει το βαθμό έκθεσης σε κίνδυνο.

Ως μέθοδος επιλογής έργου, η απόδοση της επένδυσης, εκτός ότι είναι απλή σαν την προηγούμενη τεχνική, λαμβάνει υπόψη της τη χρηματική ροή για όλη τη διάρκεια του έργου.

Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι χρησιμοποιεί το μέσο όρο των κερδών που επιτυγχάνονται σε διαδοχικές χρονιές. Έτσι η επένδυση που έχει υψηλά αρχικά κέρδη ιεραρχείται στην ίδια θέση με την επένδυση που πετυχαίνει υψηλό κέρδος αργότερα, εφόσον και οι δύο έχουν το ίδιο μέσο κέρδος, ενώ θα πρέπει να προτιμηθεί το έργο με το υψηλότερο αρχικό κέρδος. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το μειονέκτημα, χρησιμοποιούνται οι τεχνικές της προεξόφλησης της χρηματικής ροής (καθαρή παρούσα αξία, εσωτερικός συντελεστής απόδοσης.

Η καθαρή παρούσα αξία αποτελεί μέτρο της αξίας που προστίθεται στην εταιρία ως αποτέλεσμα της υλοποίησης του συγκεκριμένου έργου.

Η μέθοδος επιλογής που βασίζεται στη καθαρή παρούσα αξία παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα:

- Εισάγει την αλλαγή της αξίας του χρήματος με την πρόοδο του χρόνου.
- Ανάγει όλες τις μελλοντικές χρηματικές ροές σε σημερινές τιμές γεγονός που επιτρέπει άμεση σύγκριση.
- Λαμβάνει υπόψη τον πληθωρισμό και τη μεταβολή των τιμών.
- Εξετάζει το έργο στο σύνολο του, από την έναρξη μέχρι την περάτωσή του.
- Ενθαρρύνει την ανάλυση εναλλακτικών λύσεων με χρήση διαφορετικών παραμέτρων.
- Προβλέπει με μεγαλύτερη ακρίβεια κέρδη και ζημίες από ότι οι μέθοδοι υπολογισμού που δε λαμβάνουν υπόψη τους την προεξοφλημένη αξία των χρηματικών ροών.

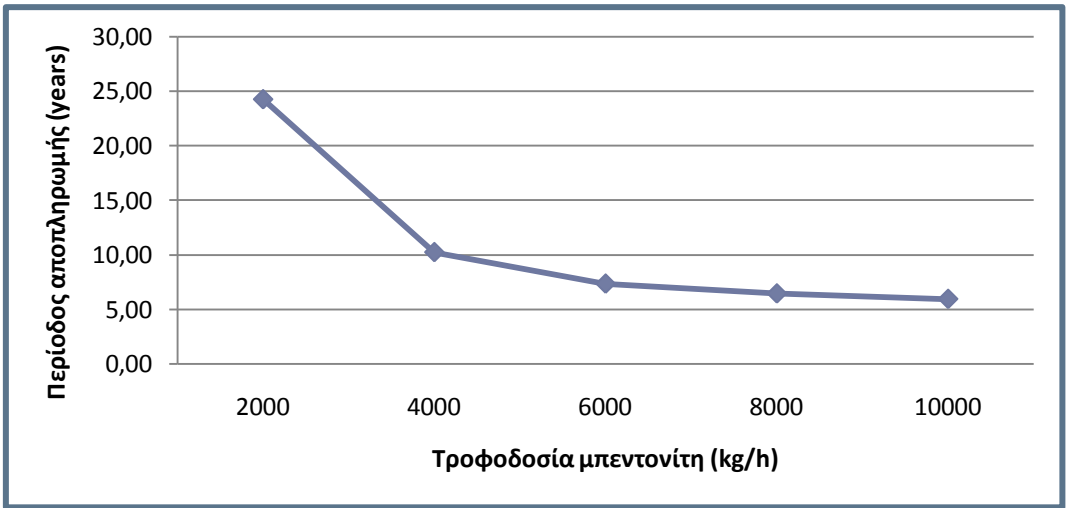
Όμως η ακρίβεια της εξαρτάται από το πόσο ακριβείς είναι οι προβλέψεις σχετικά με τις μελλοντικές χρηματικές ροές και τα επιτόκια. Επίσης ενέχει προτίμησης υπέρ των βραχυπρόθεσμων έργων και δε λαμβάνει υπόψη της μη οικονομικά στοιχεία.

Επομένως παρότι η καθαρή παρούσα αξία αποτιμά ποσοτικά το κέρδος, η αποτίμηση αυτή εκφράζεται σε απόλυτα ποσά και όχι σε ποσοστά. Το θέμα αυτό μπορεί να επιλυθεί με τη χρήση μίας ακόμη μεθόδου, της μεθόδου εσωτερική απόδοση έργου.

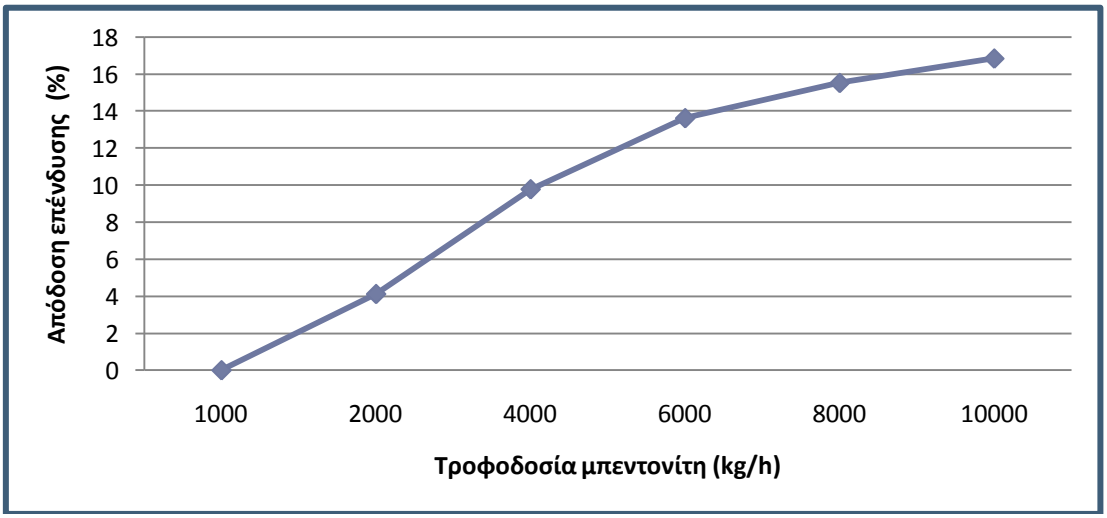
Αρχικά, ερευνήθηκε για το κύκλωμα 2 (ενεργοποίηση του μπεντονίτη με οξαλικό οξύ και ανακύκλωση του διαλύματος εκχύλισης) ποια είναι η βέλτιστη οικονομικά προτεινόμενη τροφοδοσία ώστε η επένδυση να είναι κερδοφόρα. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στον πίνακα 47 και στα γραφήματα των εικόνων 54 – 57.

Πίνακας 47. Αποτελέσματα χρηματοοικονομικών μοντέλων για το κύκλωμα 2 και όλες τις τροφοδοσίες.

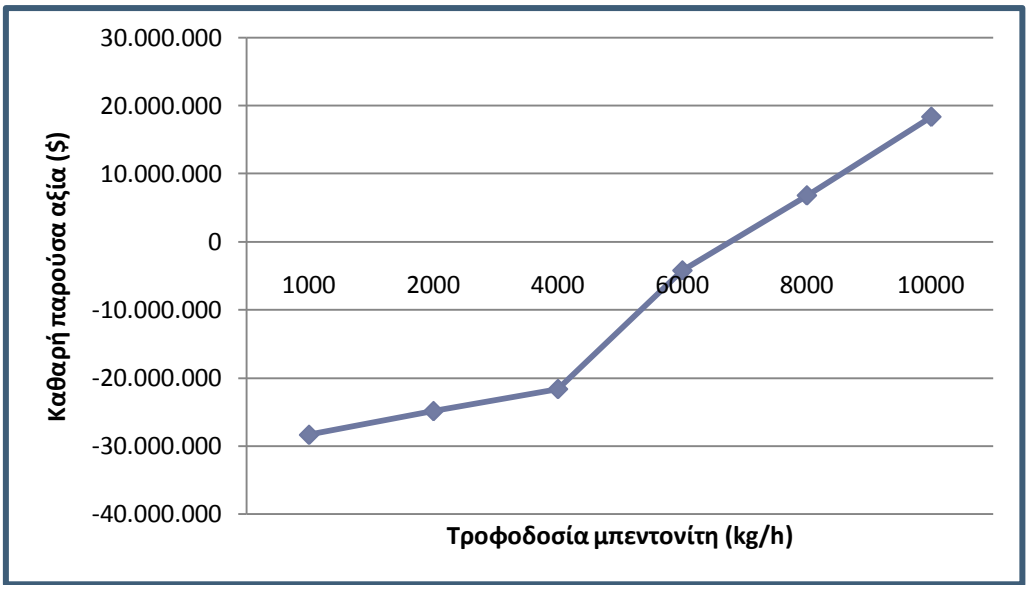
Τροφοδοσία μπεντονίτη	Απόδοση επένδυσης (%)	Περίοδος αποπληρωμής (years)	Εσωτερική απόδοση επένδυσης (%)	Καθαρή παρούσα αξία ($)
1000	-	100.000,00	-	-28.349.904
2000	4	24,25	-	-24.867.433
4000	10	10,23	-	-21.628.459
6000	14	7,34	2,11	-4.229.211
8000	16	6,44	5,23	6.780.833
10000	17	5,94	7,11	18.320.437



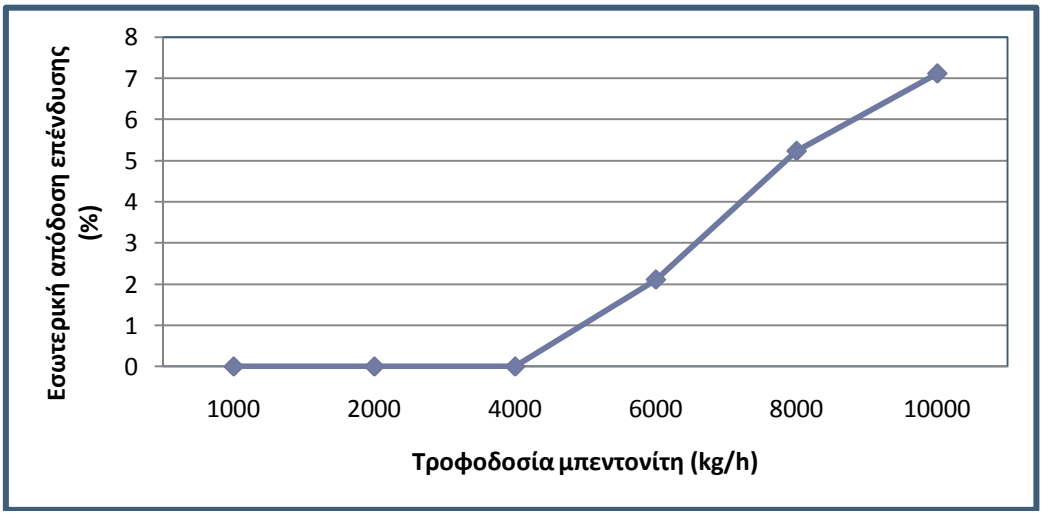
Εικόνα 54. Περίοδος αποπληρωμής (έτη) για το κύκλωμα 2 ανά τροφοδοσία μπεντονίτη.



Εικόνα 55. Απόδοση επένδυσης (%) για το κύκλωμα 2 ανά τροφοδοσία μπεντονίτη.

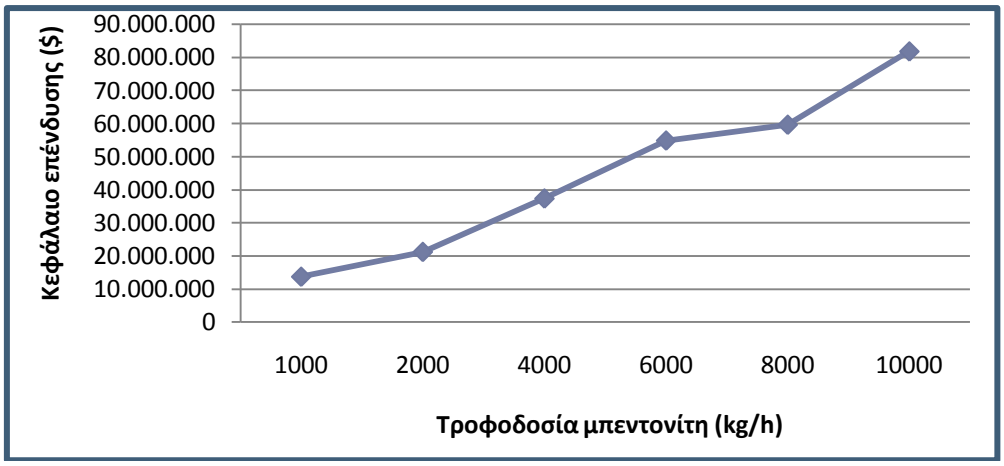


Εικόνα 56. Καθαρή παρούσα αξία ($) για το κύκλωμα 2 ανά τροφοδοσία μπεντονίτη.



Εικόνα 57. Εσωτερική απόδοση επένδυσης (%) για το κύκλωμα 2 ανά τροφοδοσία μπεντονίτη.

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι πιο συμφέρουσες δυναμικότητες είναι αυτές των 8 και 10 τόνων μπεντονίτη, διότι κάτω από αυτές τις τροφοδοσίες η καθαρή παρούσα αξία είναι αρνητική, οπότε και απορρίπτονται. Εξετάζοντας το γράφημα της εσωτερικής απόδοσης της επένδυσης, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πώς η άριστη τροφοδοσία είναι αυτή των 10 τόνων την ώρα λόγω της υψηλότερης εσωτερικής απόδοσης. Όμως από τη μελέτη των διαγραμμάτων περιόδου αποπληρωμής και απόδοσης επένδυσης παρατηρείται ότι η άριστη τροφοδοσία είναι αυτή των 8 τόνων την ώρα κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και από το γράφημα της εικόνας 58 που παρουσιάζει τη πορεία του κόστους της επένδυσης για τη κάθε τροφοδοσία του κυκλώματος 2. Παρατηρείται ότι ενώ το κόστος της επένδυσης εξελίσσεται ομαλά έως τη δυναμικότητα των 8 τόνων, στη συνέχεια εκτοξεύεται από 60 εκατομμύρια δολάρια στα 80 που αντιστοιχεί στο κεφάλαιο επένδυσης της δυναμικότητας των 10 τόνων την ώρα.

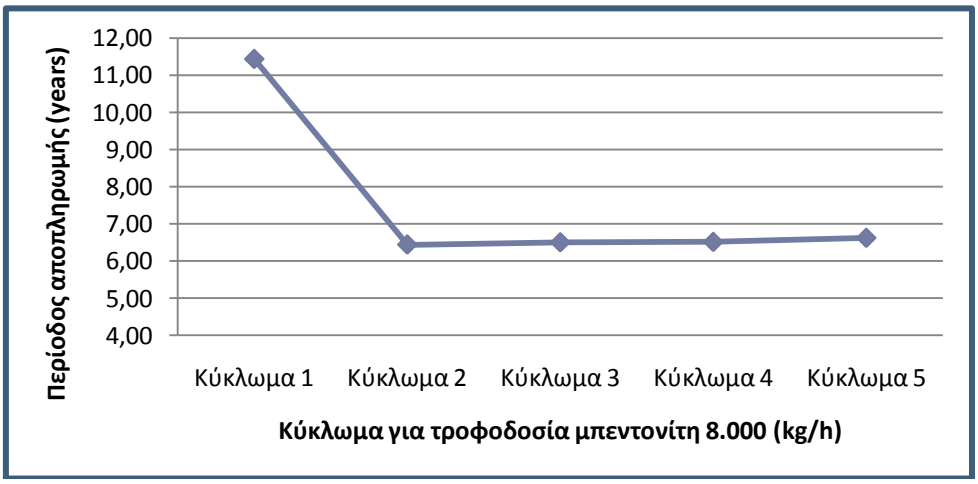


Εικόνα 58. Συνολικό κόστος επένδυσης ($) για το κύκλωμα 2 ανά τροφοδοσία μπεντονίτη.

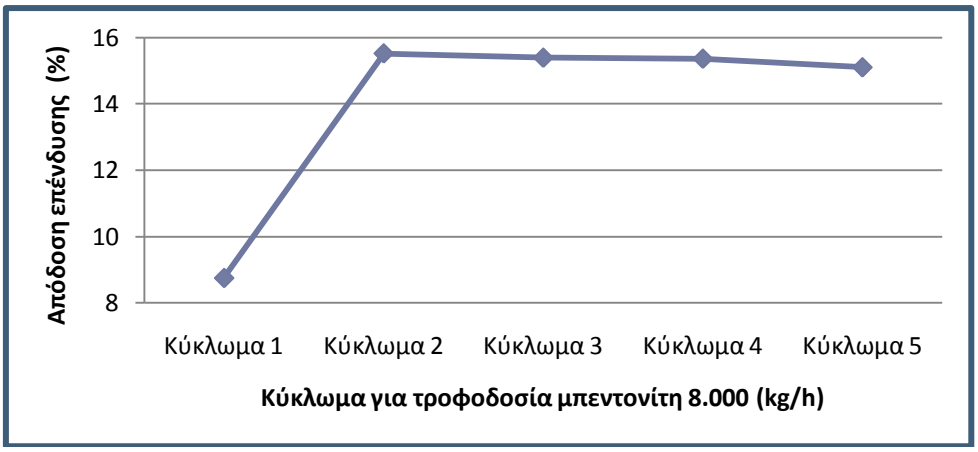
Εν συνεχεία εξετάστηκε η βέλτιστη αυτή δυναμικότητα (8tn/h) για κάθε κύκλωμα. Τα αποτελέσματα των χρηματοοικονομικών μοντέλων για αυτήν την περίπτωση παρουσιάζονται στον πίνακα 47 και στα αντίστοιχα γραφήματα των εικόνων 59-62.

Πίνακας 48. Αποτελέσματα χρηματοοικονομικών μοντέλων για όλα τα κυκλώματα και τροφοδοσία μπεντονίτη 8.000 kg/h.

Κύκλωμα	Απόδοση επένδυσης (%)	Περίοδος αποπληρωμής (years)	Εσωτερική απόδοση επένδυσης (%)	Καθαρή παρούσα αξία ($)
1	9	11,43	-	-35.337.951
2	16	6,44	5,23	6.780.833
3	15	6,5	5,08	6.475.537
4	15	6,51	5,23	6.780.000
5	15	6,62	6,17	10.734.477

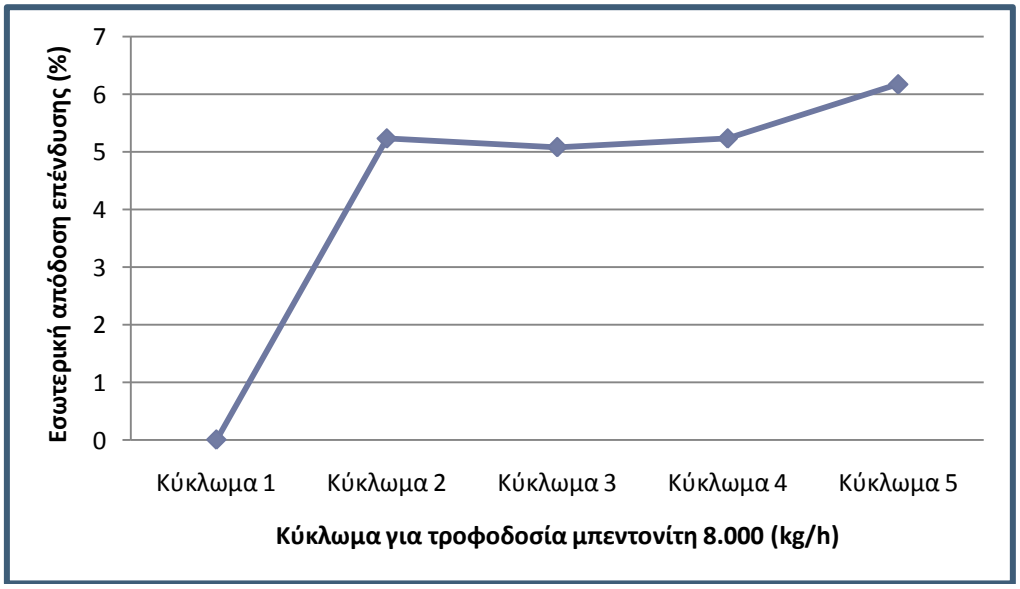


Εικόνα 59. Περίοδος αποπληρωμής (έτη) για όλα τα κυκλώματα δυναμικότητας 8 tn/h.



Εικόνα 60. Απόδοση επένδυσης (%) για όλα τα κυκλώματα δυναμικότητας 8 tn/h.

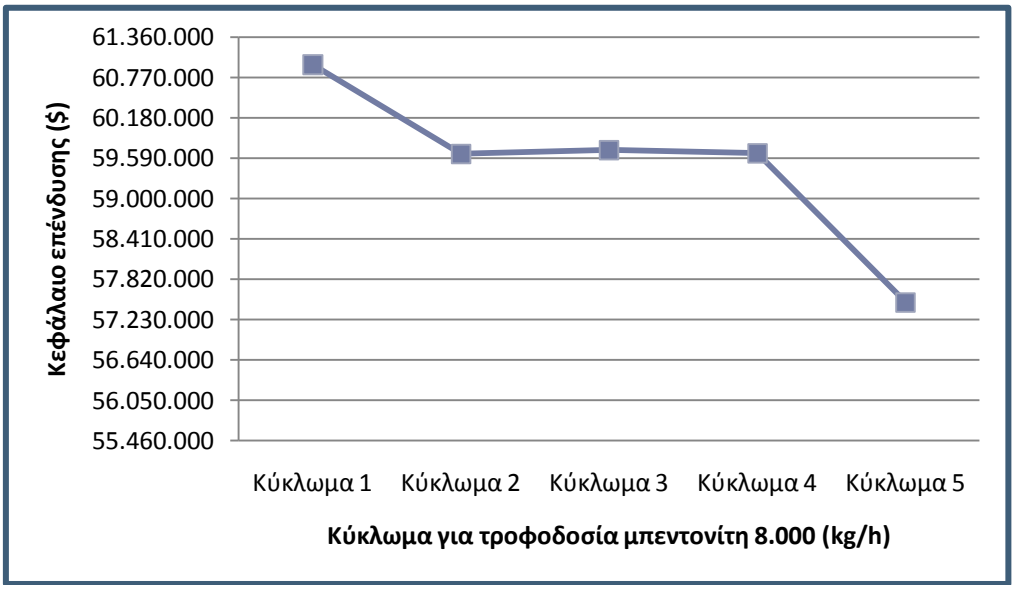
Εικόνα 61. Καθαρή παρούσα αξία ($) για όλα τα κυκλώματα δυναμικότητας 8 tn/h.



Εικόνα 62. Εσωτερική απόδοση επένδυσης (%) για όλα τα κυκλώματα δυναμικότητας 8 tn/h.

Το συμπέρασμα, λοιπόν, από τη μελέτη αυτών των χρηματοοικονομικών μοντέλων, είναι ότι η επένδυση του κυκλώματος 1 είναι αντιοικονομική και επομένως απορριπτέα. Το βέλτιστο

κύκλωμα είναι το κύκλωμα 5 όπου τα κέρδη από αυτήν την επένδυση είναι αρκετά μεγαλύτερα από των υπολοίπων και το κόστος της αρκετά μικρότερο όπως φαίνεται και στο γράφημα της εικόνας 63.



Εικόνα 63. Συνολικό κόστος επένδυσης ($)για όλα τα κυκλώματα δυναμικότητας 8 tn/h.

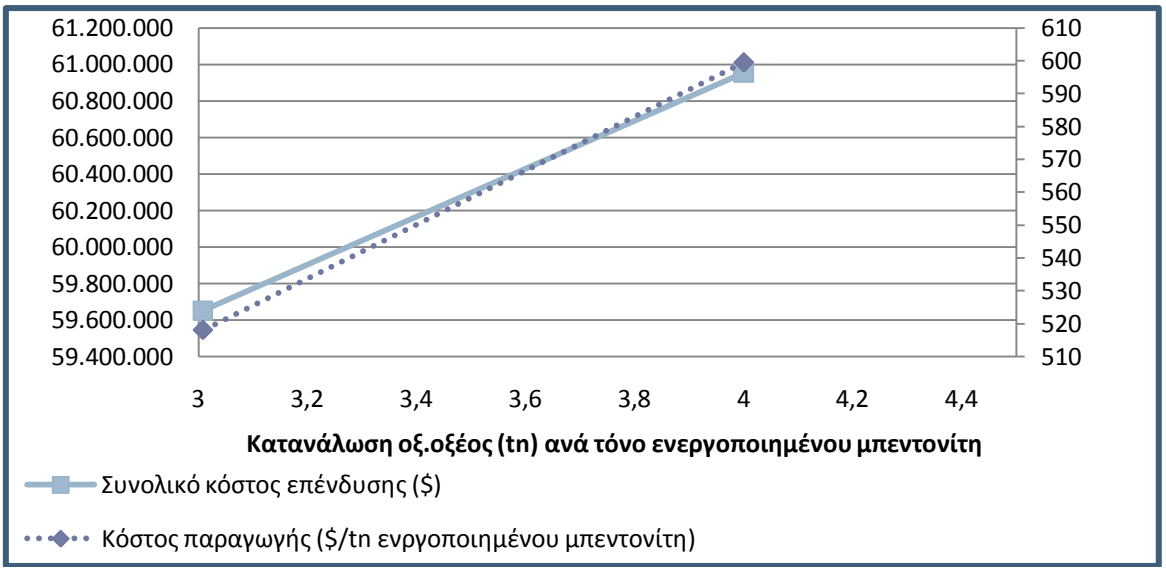
9. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκαν πέντε διαφορετικά κυκλώματα κατεργασίας όξινης ενεργοποίησης μπεντονίτη με οξαλικό οξύ για έξι διαφορετικές τροφοδοσίες μπεντονίτη (1.000 – 10.000 kg/h):

- ✓ Κύκλωμα 1, χωρίς ανακύκλωση οξαλικού οξέος.
- ✓ Κυκλώματα 2 και 3, με ανακύκλωση οξαλικού οξέος και ανάκτηση θερμότητας σε εναλλάκτη. Σε αυτήν την κατηγορία αναπτύχθηκαν δύο κυκλώματα τα οποία διέφεραν ως προς τη θέση που έχει ο εναλλάκτης θερμότητας.
- ✓ Κύκλωμα 4, με ανακύκλωση οξαλικού οξέος χωρίς ανάκτηση θερμότητας.
- ✓ Κύκλωμα 5, με ανακύκλωση οξαλικού οξέος και νερού.

Από τη μελέτη των κυκλωμάτων αυτών προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης του οξαλικού οξέος (500 kg/tn μπεντονίτη) που απαιτείται για την ενεργοποίηση του μπεντονίτη και από την οποία ένα μικρό μέρος μόνο καταναλώνεται (95 kg/tn μπεντονίτη) είναι τεχνικά και οικονομικά απαραίτητη η ανακύκλωση του υπολειπόμενου οξαλικού οξέος ώστε να μειωθεί το συνολικό κόστος της κατεργασίας. Το αχρησιμοποίητο οξαλικό οξύ είναι 395kg ανά τόνο τροφοδοσίας μπεντονίτη, πράγμα που επιβαρύνει σημαντικά το κύκλωμα κατεργασίας αποβλήτων και σε όγκο και σε αντιδραστήρια.
- Με την ανακύκλωση του οξαλικού οξέος μειώνεται κατά 30% η κατανάλωση του οξαλικού οξέος και 38% του υπεροξειδίου του υδρογόνου, κάτι το οποίο έχει άμεσες συνέπειες στο κόστος των πρώτων υλών και κατ΄ επέκταση στο κόστος της επένδυσης, όπως φαίνεται και στο γράφημα της εικόνας 64. Η μείωση του κόστους επένδυσης κατά 2% στην περίπτωση του κυκλώματος 2 συνεπάγεται κέρδος ύψους περίπου 1,5 εκατομμυρίων δολαρίων. Όμως όση μεγαλύτερη είναι η δυναμικότητα του εργοστασίου αυτό το ποσό πολλαπλασιάζεται.
- Παρότι η κατανάλωση του οξαλικού οξέος μειώνεται σημαντικά με την ανακύκλωση του, το κόστος του καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό (62%) του συνολικού κόστους των αντιδραστηρίων που καταναλώνονται, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 49.



Εικόνα 64. Παράδειγμα μεταβολής του κόστους παραγωγής ανά τόνο ενεργοποιημένου μπεντονίτη και συνολικού κόστος επένδυσης χωρίς ανακύκλωση και με ανακύκλωση 60% της ποσότητας του οξαλικού οξέος που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του ενεργοποιημένου μπεντονίτη για τροφοδοσία μπεντονίτη 8 tn/h.

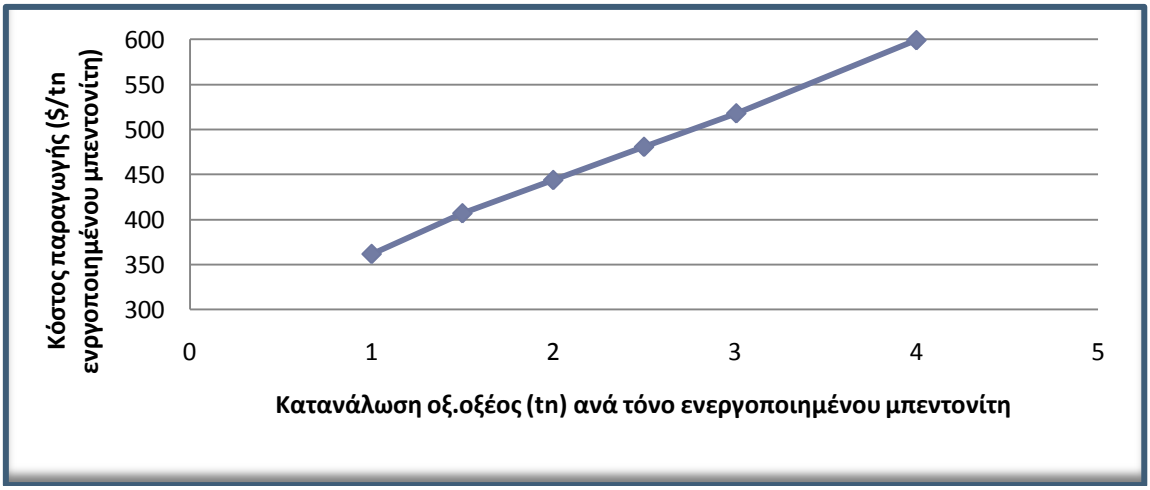
Πίνακας 49. Διαμόρφωση τιμής κόστους παραγωγής λαμβάνοντας υπόψη μόνο τις πρώτες ύλες/αντιδραστήρια

Πρώτη ύλη/ Αντιδραστήριο	Τιμή ($/tn)	Ποσότητα (tn)	Συνολικό κόστος ($/tn ενεργοποιημένου μπεντονίτη)
Μπεντονίτης	60	1	60
Οξαλικό οξύ	480	0,376	180,48
Υπεροξείδιο του υδρογόνου	350	0,105	36,75
Υδροξείδιο του ασβεστίου	80	0,0483	3,86
Νερό	0,9	11,045	9,94
Σύνολο			291,03

- Η ανάκτηση της θερμότητας στο κύκλωμα με τη χρήση εναλλάκτη θερμότητας δε διαφοροποιεί σημαντικά το κόστος και τα οικονομικά αποτελέσματα της επένδυσης. Πράγμα το οποίο σημαίνει ότι θα μπορούσε να μη χρησιμοποιηθεί εναλλάκτης στο κύκλωμα και να πραγματοποιηθεί το κύκλωμα 4 διότι είναι απλούστερο και εξίσου οικονομικό, κάτι το οποίο όμως δε θα ήταν περιβαλλοντικά ορθό διότι με τη χρήση εναλλάκτη εξοικονομείται ενέργεια.
- Η ανακύκλωση του νερού που προκύπτει από την κατεργασία των υγρών αποβλήτων και η χρήση τους στο κύκλωμα έκπλυσης του μπεντονίτη, βελτιώνει σημαντικά την οικονομικότητα της επένδυσης. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται επίσης μείωση κατά 75% του συνολικού όγκου των υγρών αποβλήτων, μιας και η ανακύκλωση

πραγματοποιείται σε αυτό το ποσοστό και μείωση κατά 65% της κατανάλωσης νερού στο κύκλωμα.

- Το κόστος που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η επένδυση για δυναμικότητα 8 τόνων είναι περίπου 60 εκατομμύρια δολάρια. Σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν το κόστος παραγωγής ανά τόνο ενεργοποιημένου μπεντονίτη κυμαίνεται από 500 έως 590 δολάρια. Παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο κόστος αφορά την αγορά πρώτων υλών και τις δαπάνες εξοπλισμού.
- Η σημαντικότερη παράμετρος που επηρεάζει σε όλες τις περιπτώσεις το κόστος παραγωγής του ενεργοποιημένου μπεντονίτη είναι το κόστος του οξαλικού οξέος. Επειδή από το οξαλικό οξύ που χρησιμοποιείται ένα μικρό μόνο μέρος καταναλώνεται για την ενεργοποίηση, η ανάπτυξη μιας τεχνολογίας που θα επέτρεπε τη μείωση της συγκέντρωσης του οξαλικού οξέος στο διάλυμα εκχύλισης θα οδηγούσε σε πολύ καλύτερα οικονομικά αποτελέσματα, όπως παρουσιάζεται και στο γράφημα της εικόνας 65.Μία τέτοια τεχνολογία θα μπορούσε να είναι η εκχύλιση υπό πίεση και σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 100°C. Στην περίπτωση αυτή για την πραγματοποίηση της θα έπρεπε να χρησιμοποιηθούν αυτόκλειστα. Μία άλλη τεχνολογική πρόταση είναι να η εύρεση μίας νέας τεχνολογίας η οποία σα στόχο θα έχει τη μελέτη περαιτέρω κατεργασίας των μετάλλων, που περιέχονται στο διάλυμα του οξαλικού οξέος και δεν ανακυκλώνεται, και επαναχρησιμοποιήσεως του αναγεννημένου οξαλικού οξέος εφόσον κριθεί οικονομικά συμφέρον και περιβαλλοντικά αποδεκτή.



Εικόνα 65. Παράδειγμα μεταβολής του κόστους παραγωγής ανά τόνο ενεργοποιημένου μπεντονίτη με μείωση της ποσότητας του οξαλικού οξέος που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του ενεργοποιημένου μπεντονίτη για τροφοδοσία μπεντονίτη 8 tn/h.

- Στην οικονομική ανάλυση δεν έχουν ληφθεί υπόψη τα οφέλη που προκύπτουν από τις πιθανές κρατικές και ευρωπαϊκές επιχορηγήσεις για τις επενδύσεις εκτός Αττικής και Θεσσαλονίκης. Στην περίπτωση αυτή, το κόστος της επένδυσης θα μπορούσε να είναι πολύ μικρότερο και η επένδυση πιο επικερδής.

10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση την παραπάνω μελέτη προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

1. Σε όλες τις περιπτώσεις η χρήση του οξαλικού οξέος ως μέσο ενεργοποίησης σε σχέση με τη χρήση των ανόργανων οξέων είναι οικονομικά συμφέρουσα και περιβαλλοντικά αποδεκτή και προτιμότερη.
2. Είναι απαραίτητη η ανακύκλωση του διαλύματος του οξαλικού οξέος ώστε να μπορεί να προκύψει οικονομικά ελκυστική επένδυση.
3. Η ελάχιστη δυναμικότητα για να είναι αποδοτική η προτεινόμενη επένδυση είναι 8 τόνοι την ώρα μπεντονίτη.
4. Το κόστος μιας τέτοιας επένδυσης ανέρχεται σε 55 – 60 εκατομμύρια δολάρια.
5. Το μεγαλύτερο μέρος του κόστους των πρώτων υλών αντιστοιχεί στο κόστος του οξαλικού οξέος.
6. Τα οικονομικά χαρακτηριστικά της πιο οικονομικά ελκυστικής και περιβαλλοντικά καλύτερης επένδυσης (το κύκλωμα με την ανακύκλωση του οξαλικού οξέος και του νερού για τροφοδοσία μπεντονίτη 8t/h) είναι:
   - ✓ Περίοδος αποπληρωμής επενδυμένων κεφαλαίων σε 6,62 χρόνια.
   - ✓ Απόδοση επένδυσης , 15%.
   - ✓ Καθαρά παρούσα αξία, περίπου 11 εκατομμύρια δολάρια.
   - ✓ Εσωτερική απόδοση επένδυσης, 6,17%.
7. Από την οικονομική ανάλυση που έγινε προκύπτει ότι η οικονομικότητα της επένδυσης θα βελτιωνόταν σημαντικά αν μειωνόταν η κατανάλωση του οξαλικού οξέος και προτείνονται για περεταίρω έρευνα η διερεύνηση της πραγματοποίηση της εκχύλισης σε αυτόκλειστα καθώς και η εύρεση μίας νέας τεχνολογίας η οποία σα στόχο θα έχει τη μελέτη της περαιτέρω κατεργασίας των μετάλλων, που περιέχονται στο διάλυμα του οξαλικού οξέος και δεν ανακυκλώνεται, και επαναχρησιμοποιήσεως του αναγεννημένου οξαλικού οξέος

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Babaki H., Salem A., Jafarizad A. 2007.** Kinetic model for the isothermal activation of bentonie by sulfuric acid. Elsevier, 2007.
2. **Bennet P.C., Melcer M.E., Siegel D.I., Hassett J.P. 1988.** The dissolution of quartz in dilute organic acids at 25oC. 1988.
3. **Bevan J., Savage D. 1989.** *The effect of organic acids on the dissolution of K - feldspar under conditions relevant to burial diagenesis.* 1989.
4. **Breen C, Watson R. 1998.** Acid activated organoclays: preparation, characterisation and catalytic activity of polycation-treated bentonites. 1998.
5. **Budjak, Janek, Komadel, Madejova. 1998.** Comparative FT-IR study of dioctaedral smectites and hectorite. *Spectochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* Slovakia : s.n., 1998.
6. **Chin P.F., Mills G.L. 1991.** Kinetics and mechanisms of kaolinite dissolution: effects of organic ligants. 1991.
7. **Christidis G.E., Scott P.W., Dunham A.C. 1997.** Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. Elsevier, 1997.
8. **Coulson J. M., Richardson J. F. 1978.** Chemical Engineering. *Pergamon Press.* 1978.
9. **D.A., Clifford. 1990.** Water Quality and Treatment. *Ion Exchange and Inorganic Adsorption.* McGraw-Hill, Inc. s.l. : McGraw-Hill, Inc., 1990.
10. *Development of settling flux curves using SVI.* **Whalberg E.J., Keinath T.M. 1988.** 12, s.l. : Journal WPCF, 1988, Τόμ. 60.
11. *Diagram for designing and operating secondary clarifiers according to the thickening criteria.* **Keinath, T.M. 1990.** 3, s.l. : Research Journal WPCF, 1990, Τόμ. 62.
12. **Eckenfelder, W.W., Jr. 1989.** *Industrial Water Pollution Control.* New York : McGraw-Hill, 1989.
13. **F.N., Kemmer. 1988.** *The NALCO Water Handbook.* s.l. : McGraw-Hill Book Company, 1988.
14. **Furrer G., Stumm W. 1986.** The coordination chemistry of weathering: I.Dissolution kinetics of Al2O3 and BeO. 1986.
15. **G.M., Clarke. 1985.** Special Clays. *Industrial Minerals.* 1985.
16. **Grim R.E., Guven N. 1978.** *Bentonites.* Amsterdam : Elsevier, 1978.
17. **Huang W.H., Keller W.D. 1970.** Dissolution of rock - forming silicate minerals iin organic acids: Simulated first - stage weathering of fresh mineral surfaces. 1970.
18. **Huang W.H., Kiang W.C. 1972.** Laboratory dissolution of plagioclase in water and organic acids at room temperature. 1972.
19. **I., Barshad.** Preparation of H saturated montmorillonite.
20. **I.E., Odom. 1984.** *Smectite clay minerals: properties and uses.* U.S.A. : American Colloid Company, 1984.

21. **J.F., Valle - Riestra. 1983.** *Project Evaluation in the Chemical Process.* NY : McGraw - Hill, 1983.
22. **Koffa E., Douni I., Taxiarchou M.** PRODUCTION OF BLEACHING CLAYS BY ACID ACTIVATION OF GREEK BENTONITES WITH OXALIC ACID.
23. **L.J., Crossey. 1991.** Thermal degradation of aqueous oxalate species. 1991.
24. **MacEwan D.M.C., Wilson M.J. 1980.** Interlayer and intercalation properties of clay minerals. *Crystal structure of clay minerals and their X-Ray identification.* s.l. : Mineralogical Society, 1980.
25. **Manley E.P., Evans W.C. 1986.** Dissolution of feldspars by low molecular weight aliphatic and aromatic acids. 1986.
26. **Meltzer, T.H. 1993.** *High Purity Water Preparation for the Semiconductor, Pharmaceutical, and Power Industries.* Colorado : Tall Oaks Publishing, Littleton, 1993.
27. **P.W., Harben.** *Bentonite.* s.l. : The industrial Minerals Handbook.
28. **Paspaliaris I., Taxiarchou M., Panias D., Douni I., Koffa E., Feretzakis N., Christodoulou I. 2001.** An innovative process fot the production of high surface area materials from natural acid clays and bentonites by organic acid treatment. N.T.U.A., 2001.
29. **Permien T., Legaly G. 1994.** *The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds.* 1994.
30. **1979.** Process Design Manual for Sludge Treatment and Disposal. EPA 625/1-79-011, 1979.
31. **R., Robertson. 1961.** *Mineral use guide.* 1961.
32. **R.E., Grim. 1968.** *Clay mineralogy.* New York : Mc Graw - Hill, 1968.
33. **R.H. Perry, D.W. Green, and J.O. Maloney. 1984.** *Perry's Chemical Engineers' Handbook.* New York : McGraw-Hill, 1984.
34. **Sifferd B., Espinasse P. 1980.** *Adsorpion of organic diacids and sodium polyacrylate onto montmorillonite.* 1980.
35. **Stumm W., Furrer G., Kunz B. 1983.** The role of surface coordination in precipitation and dissolution of mineral phase. 1983.
36. **Stumm W., Furrer G., Wieland E., Zinder B.,. 1985.** The effect of complex forming ligands on the dissolution of oxides and aluminosilicates. 1985.
37. **Surdam R.C., Boese S., Crossey L.J. 1984.** *The chemistry of secondary porosity.* Oklahoma : s.n., 1984.
38. **Taylor, et al. 1991.** *Process for making acid activated bleaching earth using high suspeptibility source clay and novel bleaching earth product.* 1991.
39. **Tchobanoglous G., Burton F.L. 1991.** *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse.* s.l. : McGraw-Hill, 1991.
40. *The relationship between SVI and activated sludge settling characteristics.* **Daigger G.T., Roper R.E. 1985.** 8, s.l. : Journal WPCF, 1985, Τόμ. 57.
41. **Valle-Riestra, J. F. 1983.** *Project Evaluation in the Chemical Process Industries.* NewYork : McGraw-Hill, 1983.

42. **Virta, Robert L. 2009.** CLAY AND SHALE. *U.S. Geological Survey.* [Ηλεκτρονικό] Μάρτιος 2009 2009.

43. **—. 2010.** Clays. *U.S. Geological Survey.* [Ηλεκτρονικό] Ιανουάριος 2010.

44. **Welsch S.A., Ullman W.J. 1986.** The effect of organic acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry. 1986.

45. **White W.A., Pichler E. 1959.** *Water sorption characteristicw of clay minerals.* U.S.A. : Illinois state geological survey, 1959.

46. Wyoming state geological survey. *Wyoming state geological survey.* [Ηλεκτρονικό] http://www.wsgs.uwyo.edu/Topics/IndustrialMinerals/bentonite.aspx.

47. **Zinder B., Furrer G., Stumm W. 1986.** The coordination chemistry of weathering : I.Dissolution kinetics of Fe3+ oxides. 1986.

48. **Zutic V., Stumm W. 1984.** Effect of organic acids and fluoride on the dissolution kinetics of hydrous aloumina. Amodel study using the rotating disc electrode. 1984.

49. **Ε., Χριστοδούλου. 1996.** *Απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα με χρήση ενεργοποιημένου μπεντονίτη.* Αθήνα : s.n., 1996.

50. **Μαρίνος-Κουρής Δ., Μαρούλης Ζ.Β. 1993.** *Σχεδιασμός Χημικών Βιομηχανιών.* Αθήνα : Παπασωτηρίου, 1993.

51. **Πασπαλιάρης, Ι. 1992.** *Μαθηματική μοντελοποίηση και προσομοίωση μεταλλουργικών κατεργασιών.* 1992.

52. **Περράκη, Θ. 2007.** *Βιομηχανικά Ορυκτά.* Αθήνα : Ε.Μ.Π., 2007.

53. **Φραγκίσκος Α.Ζ., Κατράκης Σ.Δ. 1979.** *Εισαγωγή εις τον εμπλουτισμόν των μεταλλευμάτων και βιομηχανικών ορυκτών.* Αθήνα : Τ.Ε.Ε., 1979.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

```
OVERALL PROCESS DATA
=====================================================
 Annual Operating Time      =       7920.00 h
 Annual Throughput          =   63290450.19 kg MP
 Operating Days Per Year    =        330.00
=====================================================
 MP = Main Product = Total Flow in product

 STARTING MATERIAL REQUIREMENTS
==================================================================================
 Section          Starting        Active          Gross        Amt Needed
  Name            Material        Product        Yield (%)    kg Sin/kg MP
----------------------------------------------------------------------------------
 Main Section     (none)          (none)         Unknown          0.0000
==================================================================================
 Sin  = Section Starting Material
 Aout = Section Active Product


 BULK RAW MATERIAL REQUIREMENTS PER SECTION
==========================================================================

 SECTIONS IN:  Main Branch

 Main Section
--------------------------------------------------------------------------
 Raw Material              kg/Year          kg/Hour          kg/kg MP
--------------------------------------------------------------------------
 Air                  266007039.98        33586.747            4.203
 H2O2                   6661791.73          841.135            0.105
 bentonite             63359936.64         7999.992            1.001
 Water                699578352.00        88330.600           11.053
 Oxalic Acid           23823360.00         3008.000            0.376
 Ca Hydroxide           3067215.49          387.275            0.048
--------------------------------------------------------------------------
 Section Total       1062497695.85       134153.749           16.788
--------------------------------------------------------------------------

 SUMMARY (Entire Flowsheet)
--------------------------------------------------------------------------
 Raw Material              kg/Year          kg/Hour          kg/kg MP
--------------------------------------------------------------------------
 Air                  266007039.98        33586.747            4.203
```

H2O2	6661791.73	841.135	0.105
bentonite	63359936.64	7999.992	1.001
Water	699578352.00	88330.600	11.053
Oxalic Acid	23823360.00	3008.000	0.376
Ca Hydroxide	3067215.49	387.275	0.048
Flowsheet Total	1062497695.85	134153.749	16.788

BREAKDOWN PER RAW MATERIAL AND SECTION (kg/kg MP)

Raw Material	Main Section	Subtotal
Air	4.203	4.203
H2O2	0.105	0.105
bentonite	1.001	1.001
Water	11.053	11.053
Oxalic Acid	0.376	0.376
Ca Hydroxide	0.048	0.048
TOTAL	16.788	16.788

BREAKDOWN PER RAW MATERIAL AND SECTION (kg/h)

Raw Material	Main Section	Subtotal
Air	33586.747	33586.747
H2O2	841.135	841.135
bentonite	7999.992	7999.992
Water	88330.600	88330.600
Oxalic Acid	3008.000	3008.000
Ca Hydroxide	387.275	387.275
TOTAL	134153.749	134153.749

BREAKDOWN PER RAW MATERIAL AND SECTION (kg/year)

Raw Material	Main Section	Subtotal
Air	266007040.0	266007040.0
H2O2	6661791.7	6661791.7

bentonite	63359936.6	63359936.6
Water	699578352.0	699578352.0
Oxalic Acid	23823360.0	23823360.0
Ca Hydroxide	3067215.5	3067215.5
TOTAL	1062497695.8	1062497695.8

COMPONENT BALANCE AND STREAM REPORT

STREAM NAME	air	off-gases	H2O2 active bent	solution	
SOURCE	INPUT	P-21	INPUT	P-13	P-6
DESTINATION	P-21	OUTPUT	P-1	P-6	P-8

STREAM PROPERTIES

ACTIVITY	U/ml	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TEMP	°C	25.0	115.0	25.0	100.0	100.0
PRES	bar	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
DENSITY	g/l	1.2	0.9	1463.0	1205.0	1054.1

COMPONENT FLOWRATES (kg/h averaged)

Al2(C2O4)3	0.0000	0.0000	0.0000	687.3167	350.5571
aluminium oxide	0.0000	0.0000	0.0000	1459.3552	0.0000
calcium oxide	0.0000	0.0000	0.0000	56.7000	0.0000
Fe2(C2O4)3	0.0000	0.0000	0.0000	167.8014	85.5850
H2O2	0.0000	0.0000	841.1353	0.0000	0.0000
iron oxiide	0.0000	0.0000	0.0000	521.3977	0.0000
magnesium oxide	0.0000	0.0000	0.0000	182.6209	0.0000
Nitrogen	25764.9944	25764.9944	0.0000	0.0000	0.0000
Oxalic Acid	0.0000	0.0000	0.0000	3242.9817	1654.0413
oxaliko asvesti	0.0000	0.0000	0.0000	177.5716	0.0000
oxaliko kalio	0.0000	0.0000	0.0000	4.2781	2.1820
oxaliko magnisi	0.0000	0.0000	0.0000	143.0184	72.9447
oxaliko natrio	0.0000	0.0000	0.0000	134.4344	68.5665
Oxygen	7821.7531	7821.7531	0.0000	0.0000	0.0000
potassium oxide	0.0000	0.0000	0.0000	21.8855	0.0000
silica	0.0000	0.0000	0.0000	5295.9920	0.0000
sodium oxide	0.0000	0.0000	0.0000	9.7998	0.0000
titanium dioxid	0.0000	0.0000	0.0000	91.6560	0.0000
Water	0.0000	3761.7157	0.0000	27078.1133	13810.8448
TOTAL (kg/h)	33586.7475	37348.4632	841.1353	39274.9228	16044.7213

TOTAL (m3/h)	28481.9827	43729.7447	0.5749	32.5930	15.2220

STREAM NAME	solution1	solution2	filtr.act.b	product	ox.ac.+bent
SOURCE	P-8	P-20	P-20	P-21	P-4
DESTINATION	P-1	P-1	P-21	OUTPUT	P-13

STREAM PROPERTIES

ACTIVITY	U/ml	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TEMP	°C	100.0	38.6	38.6	90.0	43.9
PRES	bar	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
DENSITY	g/l	1054.1	1009.4	1768.4	2770.6	1226.3

COMPONENT FLOWRATES (kg/h averaged)

Al2(C2O4)3	140.2228	320.5161	16.2435	16.2435	210.3342
aluminium oxide	0.0000	0.0000	1459.3552	1459.3552	1612.2800
calcium oxide	0.0000	0.0000	56.7000	56.7000	134.4240
Fe2(C2O4)3	34.2340	78.2508	3.9657	3.9657	51.3510
iron oxiide	0.0000	0.0000	521.3977	521.3977	570.8880
magnesium oxide	0.0000	0.0000	182.6209	182.6209	218.2320
Oxalic Acid	661.6165	1512.2983	76.6421	76.6421	4000.4248
oxaliko asvesti	0.0000	169.0065	8.5651	8.5651	0.0000
oxaliko kalio	0.8728	1.9950	0.1011	0.1011	1.3092
oxaliko magnisi	29.1779	66.6937	3.3800	3.3800	43.7668
oxaliko natrio	27.4266	62.6907	3.1771	3.1771	41.1399
potassium oxide	0.0000	0.0000	21.8855	21.8855	23.5680
silica	0.0000	0.0000	5295.9920	5295.9920	5295.9920
sodium oxide	0.0000	0.0000	9.7998	9.7998	52.9520
titanium dioxid	0.0000	0.0000	91.6560	91.6560	91.6560
Water	5524.3379	78956.4162	4001.4523	239.7366	26926.5069
TOTAL (kg/h)	6417.8885	81167.8673	11752.9342	7991.2185	39274.8248
TOTAL (m3/h)	6.0888	80.4156	6.6460	2.8843	32.0280

STREAM NAME	Bentonite	water for b	bentoniteSl	ox.ac.solut	oxalic acid
SOURCE	INPUT	INPUT	P-5	P-7	INPUT
DESTINATION	P-5	P-5	P-4	P-4	P-7

STREAM PROPERTIES

ACTIVITY	U/ml	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TEMP	°C	25.0	25.0	25.5	68.3	25.0
PRES	bar	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
DENSITY	g/l	1.0	1000.0	1312.1	1128.3	1900.0

COMPONENT FLOWRATES (kg/h averaged)

Al2(C2O4)3	0.0000	0.0000	0.0000	210.3342	0.0000
aluminium oxide	1612.2800	0.0000	1612.2800	0.0000	0.0000
calcium oxide	134.4240	0.0000	134.4240	0.0000	0.0000
Fe2(C2O4)3	0.0000	0.0000	0.0000	51.3510	0.0000
iron oxiide	570.8880	0.0000	570.8880	0.0000	0.0000
magnesium oxide	218.2320	0.0000	218.2320	0.0000	0.0000
Oxalic Acid	0.0000	0.0000	0.0000	4000.4248	3008.0000
oxaliko kalio	0.0000	0.0000	0.0000	1.3092	0.0000
oxaliko magnisi	0.0000	0.0000	0.0000	43.7668	0.0000
oxaliko natrio	0.0000	0.0000	0.0000	41.1399	0.0000
potassium oxide	23.5680	0.0000	23.5680	0.0000	0.0000
silica	5295.9920	0.0000	5295.9920	0.0000	0.0000
sodium oxide	52.9520	0.0000	52.9520	0.0000	0.0000
titanium dioxid	91.6560	0.0000	91.6560	0.0000	0.0000
Water	0.0000	14400.0000	14400.0000	12526.5069	0.0000
TOTAL (kg/h)	7999.9920	14400.0000	22399.9920	16874.8328	3008.0000
TOTAL (m3/h)	7999.9920	14.4000	17.0717	14.9563	1.5832

STREAM NAME	water for o recycle ofO	Ca(OH)2	S-101	S-102
SOURCE	INPUT	P-8	INPUT	P-9	P-10
DESTINATION	P-7	P-7	P-9	P-10	OUTPUT

STREAM PROPERTIES

ACTIVITY	U/ml	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TEMP	°C	25.0	100.0	25.0	54.7	54.7
PRES	bar	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
DENSITY	g/l	1000.0	1054.1	2240.0	32.9	906.0

COMPONENT FLOWRATES (kg/h averaged)

Al(OH)3	0.0000	0.0000	0.0000	225.3864	225.3864
Al2(C2O4)3	0.0000	210.3342	0.0000	0.0000	0.0000
aluminium	0.0000	0.0000	0.0000	0.2153	0.0000
Ca Hydroxide	0.0000	0.0000	387.2747	0.8865	0.0000
calcium	0.0000	0.0000	0.0000	225.0702	0.0036
Carb. Dioxide	0.0000	0.0000	0.0000	2441.5085	0.0396
Fe(OH)3	0.0000	0.0000	0.0000	62.7458	62.7458
Fe2(C2O4)3	0.0000	51.3510	0.0000	0.0000	0.0000
H2O2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0231	0.0000
Hydrogen	0.0000	0.0000	0.0000	41.5321	0.0007
hydroxide	0.0000	0.0000	0.0000	841.3595	0.0136
iron	0.0000	0.0000	0.0000	0.6447	0.0000
magnesium	0.0000	0.0000	0.0000	17.8450	0.0003
Oxalic Acid	0.0000	992.4248	0.0000	304.3481	0.0049
oxaliko asvesti	0.0000	0.0000	0.0000	117.7147	117.7147
oxaliko kalio	0.0000	1.3092	0.0000	0.4015	0.0000
oxaliko magnisi	0.0000	43.7668	0.0000	13.4220	0.0002
oxaliko natrio	0.0000	41.1399	0.0000	12.6164	0.0002
potassium	0.0000	0.0000	0.0000	1.1603	0.0000
sodium	0.0000	0.0000	0.0000	26.5932	0.0004
Water	4240.0000	8286.5069	0.0000	84480.7541	1.3697
TOTAL (kg/h)	4240.0000	9626.8328	387.2747	88814.2273	407.2802
TOTAL (m3/h)	4.2400	9.1332	0.1729	2696.1282	0.4496

STREAM NAME	S-105	S-108	S-106	S-107	S-110
SOURCE	P-10	P-11	P-6	P-12	INPUT
DESTINATION	OUTPUT	P-20	P-12	P-11	P-12

STREAM PROPERTIES

ACTIVITY	U/ml	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TEMP	°C	54.7	38.6	100.0	50.0	25.0
PRES	bar	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
DENSITY	g/l	32.8	1067.3	1337.3	1337.3	1000.0

COMPONENT FLOWRATES (kg/h averaged)

Al2(C2O4)3	0.0000	336.7596	336.7596	336.7596	0.0000
aluminium	0.2153	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
aluminium oxide	0.0000	1459.3552	1459.3552	1459.3552	0.0000
Ca Hydroxide	0.8865	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

calcium	225.0666	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
calcium oxide	0.0000	56.7000	56.7000	56.7000	0.0000
Carb. Dioxide	2441.4689	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Fe2(C2O4)3	0.0000	82.2165	82.2165	82.2165	0.0000
H2O2	0.0231	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Hydrogen	41.5314	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
hydroxide	841.3459	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
iron	0.6447	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
iron oxiide	0.0000	521.3977	521.3977	521.3977	0.0000
magnesium	17.8447	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
magnesium oxide	0.0000	182.6209	182.6209	182.6209	0.0000
Oxalic Acid	304.3431	1588.9404	1588.9404	1588.9404	0.0000
oxaliko asvesti	0.0000	177.5716	177.5716	177.5716	0.0000
oxaliko kalio	0.4015	2.0961	2.0961	2.0961	0.0000
oxaliko magnisi	13.4218	70.0737	70.0737	70.0737	0.0000
oxaliko natrio	12.6162	65.8679	65.8679	65.8679	0.0000
potassium	1.1603	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
potassium oxide	0.0000	21.8855	21.8855	21.8855	0.0000
silica	0.0000	5295.9920	5295.9920	5295.9920	0.0000
sodium	26.5928	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
sodium oxide	0.0000	9.7998	9.7998	9.7998	0.0000
titanium dioxid	0.0000	91.6560	91.6560	91.6560	0.0000
Water	84479.3845	82957.8685	13267.2685	13267.2685	69690.6000
TOTAL (kg/h)	88406.9472	92920.8015	23230.2015	23230.2015	69690.6000
TOTAL (m3/h)	2695.6786	87.0617	17.3711	17.3711	69.6906

STREAM NAME	S-111	S-112	S-113
SOURCE	P-12	P-1	P-2
DESTINATION	P-11	P-2	P-9

STREAM PROPERTIES

ACTIVITY	U/ml	0.0	0.0	0.0
TEMP	°C	34.7	42.9	54.6
PRES	bar	1.0	1.0	1.0
DENSITY	g/l	1000.0	1015.5	32.8

COMPONENT FLOWRATES (kg/h averaged)

Al2(C2O4)3	0.0000	460.7389	64.5035
aluminium	0.0000	0.0000	67.2312

calcium	0.0000	0.0000	45.4756
Carb. Dioxide	0.0000	0.0000	2441.5085
Fe2(C2O4)3	0.0000	112.4848	15.7479
H2O2	0.0000	841.1353	0.0231
Hydrogen	0.0000	0.0000	41.5321
hydroxide	0.0000	0.0000	841.3595
iron	0.0000	0.0000	28.7572
magnesium	0.0000	0.0000	17.8450
Oxalic Acid	0.0000	2173.9148	304.3481
oxaliko asvesti	0.0000	169.0065	23.6615
oxaliko kalio	0.0000	2.8678	0.4015
oxaliko magnisi	0.0000	95.8716	13.4220
oxaliko natrio	0.0000	90.1174	12.6164
potassium	0.0000	0.0000	1.1603
sodium	0.0000	0.0000	26.5932
Water	69690.6000	84480.7541	84480.7541
TOTAL (kg/h)	69690.6000	88426.8911	88426.9407
TOTAL (m3/h)	69.6906	87.0793	2695.0911

OVERALL COMPONENT BALANCE (kg/h averaged)

COMPONENT	IN	OUT	(OUT-IN)
Al(OH)3	0.000000	225.386352	225.386352
Al2(C2O4)3	0.000000	16.243517	16.243517
aluminium	0.000000	0.215256	0.215256
aluminium oxide	1612.280000	1459.355242	-152.924758
Ca Hydroxide	387.274683	0.886474	-386.388209
calcium	0.000000	225.070203	225.070203
calcium oxide	134.424000	56.700043	-77.723957
Carb. Dioxide	0.000000	2441.508504	2441.508504
Fe(OH)3	0.000000	62.745815	62.745815
Fe2(C2O4)3	0.000000	3.965691	3.965691
H2O2	841.135320	0.023127	-841.112193
Hydrogen	0.000000	41.532084	41.532084
hydroxide	0.000000	841.359506	841.359506
iron	0.000000	0.644707	0.644707
iron oxiide	570.888000	521.397719	-49.490281
magnesium	0.000000	17.844987	17.844987
magnesium oxide	218.232000	182.620902	-35.611098
Nitrogen	25764.994376	25764.994376	0.000000
Oxalic Acid	3008.000000	380.990224	-2627.009776
oxaliko asvesti	0.000000	126.279775	126.279775

oxaliko kalio	0.000000	0.502593	0.502593
oxaliko magnisi	0.000000	16.802010	16.802010
oxaliko natrio	0.000000	15.793549	15.793549
Oxygen	7821.753097	7821.753097	0.000000
potassium	0.000000	1.160291	1.160291
potassium oxide	23.568000	21.885480	-1.682520
silica	5295.992000	5295.992000	0.000000
sodium	0.000000	26.593226	26.593226
sodium oxide	52.952000	9.799827	-43.152173
titanium dioxid	91.656000	91.656000	0.000000
Water	88330.600000	88482.206392	151.606392
TOTAL	134153.749476	134153.908969	0.159493

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

EXECUTIVE SUMMARY (2009 prices)

TOTAL CAPITAL INVESTMENT	59652000	$
CAPITAL INV. CHARGED TO THIS PROJECT	59652000	$
OPERATING COST	32793000	$/year
PRODUCTION RATE	63290450	kg/year of product
UNIT PRODUCTION COST	0.518	$/kg of product
TOTAL REVENUES	37974000	$/year
GROSS MARGIN	13.64	%
RETURN ON INVESTMENT	15.52	%
PAYBACK TIME	6.44	years
IRR AFTER TAXES	5.23	%
NPV (at 3.5 % interest)	6781000	$

MAJOR EQUIPMENT SPECIFICATION AND FOB COST (2009 prices)

Quantity/ Stand-by		Description	Unit Cost ($)	Cost ($)
1/0	TH-101	Thickener Surface Area = 1540.15 m^2	576000	576000
11/0	RVF-102	Rotary Vacuum Filter Filter Area = 73.11 m^2	152000	1672000
1/0	SLDR-102	Sludge Dryer Evaporative Capacity = 3761.72 kg/h	23000	23000
1/0	MX-101	Mixer Rated Throughput = 88426.89 kg/h	0	0
1/0	FSP-101	Flow Splitter Rated Throughput = 16044.72 kg/h	0	0

```
  6/0  V-106     Stirred Jacket Vessel                 448000     2688000
                 Volume    = 35586.68 L
                 Diameter = 2.63 m

  1/0  MX-102    Mixer                                      0           0
                 Rated Throughput = 39274.82 kg/h

  1/0  V-101     Blending Tank                         222000      222000
                 Volume    = 18968.53 L
                 Diameter = 2.00 m

  1/0  V-102     Blending Tank                         215000      215000
                 Volume    = 16618.15 L
                 Diameter = 1.92 m

  1/0  V-103     Neutralizer                           151000      151000
                 Volume    = 53571.32 L
                 Diameter = 3.01 m

  5/0  RVF-101   Rotary Vacuum Filter                  146000      730000
                 Filter Area  = 68.56 m^2

  1/0  MX-103    Mixer                                      0           0
                 Rated Throughput = 92920.80 kg/h

  1/0  HX-101    Heat Exchanger                          4000        4000
                 Area = 12.52 m^2

 17/0  V-104     Stirred Jacket Vessel                  30000      510000
                 Volume    = 39840.22 L
                 Diameter = 2.73 m

                 Cost of Unlisted Equipment                       1699000

==============================================================================
 TOTAL EQUIPMENT PURCHASE COST                                    8494000
==============================================================================


 FIXED CAPITAL ESTIMATE SUMMARY (2009 prices)
=================================================================

 A. TOTAL PLANT DIRECT COST (TPDC)  (physical cost)
```

1. Equipment Purchase Cost	$	8494000
2. Installation		5372000
3. Process Piping		2973000
4. Instrumentation		3397000
5. Insulation		255000
6. Electricals		849000
7. Buildings		3822000
8. Yard Improvement		1274000
9. Auxiliary Facilities		3397000
	TPDC =	29833000

B. TOTAL PLANT INDIRECT COST (TPIC)

10. Engineering		7458000
11. Construction		10442000
	TPIC =	17900000

C. TOTAL PLANT COST (TPDC+TPIC) TPC = 47733000

12. Contractor's fee		2387000
13. Contingency		4773000
	(12+13) =	7160000

D. DIRECT FIXED CAPITAL (DFC) TPC+12+13 = 54893000

LABOR REQUIREMENT AND COST SUMMARY

Section Name	Labor Hours Per Year	Labor Cost $/year	%
Main Section	23364	1343000	100.00
TOTAL	23364	1343000	100.00

RAW MATERIALS COST SUMMARY

Raw Material	Unit Cost ($/kg)	Annual Amount (kg)	Cost ($/yr)	%
Air	0.000	266007039.98	0	0.00
H2O2	0.350	6661791.73	2331627	12.64
bentonite	0.060	63359936.64	3801596	20.61
Water	0.001	699578352.00	629621	3.41
Oxalic Acid	0.480	23823360.00	11435213	62.00
Ca Hydroxide	0.080	3067215.49	245377	1.33
TOTAL		1062497695.85	18443000	100.00

VARIOUS CONSUMABLES (2009 prices)

TOTAL	0

WASTE TREATMENT / DISPOSAL (2009 prices)

a. SOLID WASTE

Stream Name	Unit Cost ($/kg)	Annual Amount (kg)	Cost ($/yr)
S-102	1.000e-004	3225658.88	0
	a. Subtotal (Solid Waste)		0

b. LIQUID WASTE

Stream Name	Unit Cost ($/kg)	Annual Amount (kg)	Cost ($/yr)
S-105	1.000e-004	700183021.50	70000
	b. Subtotal (Liquid Waste)		70000

c. EMISSIONS

Stream Name	Unit Cost ($/kg)	Annual Amount (kg)	Cost ($/yr)
	c. Subtotal (Emissions)		0

WASTE TREATMENT/DISPOSAL TOTAL COST (a+b+c) 70000

UTILITY REQUIREMENTS (2009 prices)

ELECTRICITY

Procedure Name	Equipment Name	Annual Amount (kWh)	Cost ($/yr)
P-6	TH-101	40758	5563
P-13	V-106	2282957	311624
P-5	V-101	67604	9228
P-7	V-102	59227	8084
P-9	V-103	169714	23166
P-2	V-104	9172589	1252058
Unlisted Equipment		737053	100608
General Load		2211159	301823
SUBTOTAL			2012155

HEAT TRANSFER AGENT : Steam (4.2000 $/1000 kg)

Procedure Name	Equipment Name	Annual Amount (kg)	Cost ($/yr)
P-21	SLDR-102	47135514	197969
P-13	V-106	21205566	89063
SUBTOTAL			287033

TOTAL	2299187

ANNUAL OPERATING COST - SUMMARY (2009 prices)

Cost Item	$/Year	%
Raw Materials	18443000	56.24
Labor-Dependent	1343000	4.10
Equipment-Dependent	10435000	31.82
Laboratory/QC/QA	202000	0.61
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	70000	0.21
Utilities	2299000	7.01
Transportation	0	0.00
Miscellaneous	0	0.00
Advertising and Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	32793000	100.00

PROFITABILITY ANALYSIS (2009 prices)

A. DIRECT FIXED CAPITAL	$	54893000
B. WORKING CAPITAL		2014000
C. STARTUP COST		2745000
D. UP-FRONT R&D		0
E. UP-FRONT ROYALTIES		0
F. TOTAL INVESTMENT (A+B+C+D+E)		59652000
G. INVESTMENT CHARGED TO THIS PROJECT		59652000
H. REVENUE STREAM FLOWRATES		
kg/year of total flow (in product)		63290450
I. PRODUCTION (UNIT) COST		
$/kg of product		0.518
J. SELLING/PROCESSING PRICE		
$/kg of total flow (in product)		0.600

K.	REVENUES ($/year)	
	product	37974000
L.	ANNUAL OPERATING COST	32793000
M.	GROSS PROFIT (K-L)	5181000
N.	TAXES (22 %)	1140000
O.	NET PROFIT (M-N + Depreciation)	9256000

GROSS MARGIN	13.64 %
RETURN ON INVESTMENT	15.52 %
PAYBACK TIME (years)	6.44

CASH FLOW ANALYSIS (thousand US $)

YR	CAPITAL INVESTM	DEBT FINANCE	SALES	OPERAT. COST	GROSS PROFIT	LOAN PAYMENT	DEPREC.	TAXABLE INCOME	TAXES	NET PROFIT	NET CASH FLOW
1	-16468	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-16468
2	-21957	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-21957
3	-18482	0	18987	21136	-2149	0	5215	0	0	-2149	-20631
4	0	0	37974	30494	7481	0	5215	2266	498	6982	6982
5	0	0	37974	30494	7481	0	5215	2266	498	6982	6982
6	0	0	37974	30494	7481	0	5215	2266	498	6982	6982
7	0	0	37974	30494	7481	0	5215	2266	498	6982	6982
8	0	0	37974	30494	7481	0	5215	2266	498	6982	6982
9	0	0	37974	30494	7481	0	5215	2266	498	6982	6982
10	0	0	37974	30494	7481	0	5215	2266	498	6982	6982
11	0	0	37974	30494	7481	0	5215	2266	498	6982	6982
12	0	0	37974	30494	7481	0	5215	2266	498	6982	6982
13	0	0	37974	30494	7481	0	0	7481	1646	5835	5835
14	0	0	37974	30494	7481	0	0	7481	1646	5835	5835
15	4759	0	37974	30494	7481	0	0	7481	1646	5835	10594

IRR BEFORE TAXES =	6.641 %	INTEREST	3.5%	5.5%	7.5%
IRR AFTER TAXES =	5.234 %	NPV	6781	-1220	-7628

Depreciation Method: Straight-Line

DFC Salvage Fraction : 0.050

LOAN INFORMATION (thousand US $)

	Direct Fixed Capital	Working Capital	Up Front R&D	Up Front Royalties
Amount	54893	2014	0	0
Equity (%)	100.0	100.0	100.0	100.0
Debt (%)	0.0	0.0	0.0	0.0
Interest (%)	3.8	6.5	6.5	6.5
Loan Time (yrs)	12.0	6.0	6.0	6.0

BREAKDOWN OF CAPITAL OUTLAY (US $)

YEAR	DIRECT FIXED CAPITAL	WORKING CAPITAL	START-UP COST	UP FRONT R&D	UP FRONT ROYALTIES	TOTAL
1	-16467960	0	0	0	0	-16467960
2	-21957280	0	0	0	0	-21957280
3	-16467960	-2014217	-2744660	0	0	-18482178
4	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0
13	0	0	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0
15	2744660	2014217	0	0	0	4758878

BREAKDOWN OF LOAN PAYMENT (US $)

YEAR	DIRECT FIXED CAPITAL	WORKING CAPITAL	UP FRONT R&D	UP FRONT ROYALTIES	TOTAL

==========

1	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0
13	0	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0