



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ:  
ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ  
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

**ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΤΟΧΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΓΙΑ  
ΤΗΝ ΕΞΟΙΚΟΝΟΜΗΣΗ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΒΙΟΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΣΠΟΥΔΑΣΤΗ:**

**ΓΑΛΑΝΗ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ**  
**ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΗΤΡΩΟΥ: 05106063**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**  
**ΚΟΚΟΣΗΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**  
**ΙΟΥΛΙΟΣ 2013**

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα μελέτη αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία στα πλαίσια των σπουδών μου στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Αντώνιου Κοκόση, στον οποίο οφείλω ιδιαίτερες ευχαριστίες για την αμέριστη βοήθειά του κατά την διεκπεραίωσή της. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το μεταδιδακτορικό ερευνητή, Θανάση Νικολακόπουλο, για τη βοήθεια και την καθοδήγηση που μου παρείχε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Τέλος ιδιαίτερη ευγνωμοσύνη οφείλω στην οικογένειά μου, για την υποστήριξη που μου παρείχαν κατά την διάρκεια των σπουδών μου.

Αθήνα, Ιούλιος 2013

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση νερού στις βιομηχανίες είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη, καθώς χρησιμοποιείται είτε ως μεταφέρον μέσο διαφόρων συστατικών είτε ως αντιδραστήριο. Ως εκ τούτου, η ελαχιστοποίηση της παροχής του επιβάλλεται όχι μόνο για περιβαλλοντικούς αλλά και οικονομικούς λόγους. Για το λόγο αυτό έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες προκειμένου να υπάρξει ικανοποιητική προσέγγιση και ερμηνεία της διαδικασίας χρησιμοποίησης και ανακύκλωσης του νερού. Το κυριότερο μειονέκτημά τους είναι ότι αδυνατούν να εξηγήσουν τι συμβαίνει σε περίπτωση που υπάρχει υψηλή συγκέντρωση περισσοτέρων του ενός συστατικών μόλυνσης του νερού. Αντιθέτως εξετάζονται μόνο περιπτώσεις όπου οι συγκεντρώσεις είναι της τάξης των ppm, κάτι που οδηγεί σε μη ικανοποιητική προσέγγιση διεργασιών με υψηλή συγκέντρωση συστατικών. Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται προσπάθεια να ξεπεραστούν αυτές οι δυσκολίες. Αρχικά εξάγονται οι σχέσεις οι οποίες αντικατοπτρίζουν τον τρόπο λειτουργίας της κάθε διεργασίας, και πιο συγκεκριμένα, τον τρόπο αλληλεπίδρασης των ρυπαντών κατά την αντίδραση στο εσωτερικό της. Αυτό γίνεται με βάση προγενέστερη εργασία (Καραγιαννάκης Παναγιώτης, 2012), στην οποία εξετάζεται η κάθε διεργασία ξεχωριστά και διερευνάται η πιθανότητα αύξησης της συγκέντρωσης του εισερχόμενου ρεύματος σε οξέα, χωρίς να επηρεαστούν αρνητικά οι προδιαγραφές του ρεύματος εξόδου (προϊόν). Ξεκινώντας από αυτό, προσδιορίζεται ο τρόπος που τα διαφορετικά οξέα αλληλεπιδρούν και επηρεάζουν τη συγκέντρωση του ρεύματος εξόδου. Στη συνέχεια, δημιουργείται ένα μοντέλο που αναπαριστά τη λειτουργία της βιομηχανικής εγκατάστασης και το οποίο περιέχει το σύνολο των ισοζυγίων μάζας νερού και συστατικών σε κάθε διεργασία, καθώς και τις πιθανές συνδέσεις των διάφορων διεργασιών μεταξύ τους. Για να είναι, όμως, το μοντέλο ολοκληρωμένο, πρέπει να περιέχονται σε αυτό και οι εξισώσεις που αναπαριστούν τη λειτουργία των διεργασιών. Τέλος, δίνεται εντολή ελαχιστοποίησης του καθαρού νερού προκειμένου να επιλεγεί η καταλληλότερη από τις πιθανές σχεδιαστικές μορφές του δικτύου. Έπειτα, όλη η παραπάνω μεθοδολογία εφαρμόζεται σε ένα συγκεκριμένο βιο-διυλιστήριο. Η ελαχιστοποίηση της παροχής καθαρού νερού διερευνάται τόσο στην περίπτωση χρησιμοποίησης αποκλειστικά καθαρού νερού σε κάθε διεργασία, όσο και ήδη χρησιμοποιημένου που ανακυκλώνεται μετά από απόσταξη. Η εξοικονόμηση νερού έφτασε μέχρι και 85% της αρχικής κατανάλωσης στην περίπτωση επαναχρησιμοποίησης νερού που έχει υποστεί επεξεργασία και 35,7 % σε περίπτωση χρησιμοποίησης αποκλειστικά καθαρού νερού.

## ABSTRACT

Water use in industries is widespread, because of its use, either as a conveying mean of components or as a reagent. As a result, minimization of its consumption is imperative, not only for environmental reasons, but for economical as well. That is why, many studies have been held, so as a satisfactory approach and interpretation of the process of water use and recycle to exist. Their main disadvantage is that they are unable to explain what happens when there is high concentration of more than one pollutants of water. On the other hand, are examined only cases that the concentrations are of the order of ppm, which leads to unsatisfactory approach of processes with high concentration of contaminants. In this thesis is attempted to overcome these difficulties. Initially, the relations that reflect the operation of each process are extracted. More precisely, relations that reflect the way contaminants interact during the reaction within the process. This is based on earlier work, which examines each process separately and investigates the possibility of increasing the concentration of the incoming stream to acids, without affecting the specification of the output current (product). Starting from this, the way that different acids interact and affect the concentration of output current is determined. Then, a model that represents the operation of the industrial plant is created, and which contains all the mass balances of water and contaminants in each process, and the possible connections between the various processes as well. But, for the model to be complete, the equations that represent the processes operate have to be included. Finally, command of pure water minimization is given, in order to select the most appropriate design of the possible network forms. Then, all the above methodology is applied to a specific bio-refinery. Minimization of water supply systems is investigated both in the case of only pure water use in each process and that of already used and reused after distillation. Water saving reached up to 85% of initial consumption in case of re-use water that has been treated and 35.7% in case of using only clean water.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	11
2 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ-ΔΥΣΚΟΛΙΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΣΤΗ ΧΡΗΣΗ ΔΙΑΘΕΣΙΜΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ .....	16
3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ .....	23
3.1 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ .....	25
ΣΤΑΔΙΟ Ι .....	26
ΣΤΑΔΙΟ ΙΙ .....	31
ΣΤΑΔΙΟ ΙΙΙ .....	34
4 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ .....	36
5 ΣΤΑΔΙΟ Ι-ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΣΤΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ .....	46
5.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΣΑΚΧΑΡΩΝ C-5 .....	46
5.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΟΞΕΩΝ .....	60
5.3 ΙΖΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ-ΣΥΜΠΙΕΣΗ-ΕΚΠΛΥΣΗ .....	69
6 ΣΤΑΔΙΟ ΙΙ-ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΟΧΩΝ .....	79
7 ΣΤΑΔΙΟ ΙΙΙ-ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΙΚΤΥΩΝ .....	80
7.1 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΠΟΣΤΑΓΜΕΝΟΥ ΝΕΡΟΥ .....	81
7.2 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΧΩΡΙΣ ΑΠΟΣΤΑΓΜΕΝΟ ΝΕΡΟ .....	89
7.3 ΔΙΚΤΥΑ ΥΠΕΡΔΟΜΗΣ ΜΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΙΟCORE .....	94
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	95
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	96
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ .....	98
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α .....	98
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β .....	102
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ .....	103
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ .....	105
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε .....	115
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤ .....	118
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ζ .....	130
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Η .....	135
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Θ .....	139
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι .....	143
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Κ .....	150
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Λ .....	154

## ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 1. Απεικόνιση χρήσης νερού .....	16
Σχήμα 2: Συνθήκες περιορισμού της παροχής νερού ανάλογα με την παροχή και τη συγκέντρωση εξόδου .....	17
Σχήμα 3. Ένα εναλλακτικό profil νερού χρησιμοποιεί περισσότερο νερό αλλά δέχεται ελάχιστα μολυσμένο νερό .....	18
Σχήμα 4. Οριακή γραμμή λειτουργίας .....	18
Σχήμα 5: Η περιοριστική γραμμή λειτουργίας α) για αραιά , β) για βιο-κατεργαζόμενα ρεύματα νερού .....	19
Σχήμα 6: Μοντέλο μεταφοράς μάζας από τις διεργασίες στα ρεύματα. ....	20
Σχήμα 7: Μεταφορά μάζας μέσα από τα CID σε περίπτωση πολλών συστατικών.....	21
Σχήμα 8: Διεργασία χρήσης νερού .....	24
Σχήμα 9: Εικονική αναπαράσταση δικτύου υπερδομής (α) με το σύνολο των πιθανών συνδέσεων, (β) για το βελτιστοποιημένο δίκτυο .....	25
Σχήμα 10: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου συστατικού.....	26
Σχήμα 11: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου συστατικού.....	27
Σχήμα 12: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου συστατικού 1-συγκεντρώσεων εισόδου συστατικών 1 κ' 2 για γραμμική εξίσωση .....	30
Σχήμα 13: Γραφική απεικόνιση ρευμάτων σε σύνθετο γράφημα.....	32
Σχήμα 14: Απεικόνιση δικτύου νερού της βιομηχανικής εγκατάστασης σε περίπτωση χρήσης αποσταγμένου νερού. ....	36
Σχήμα 15: Απεικόνιση δικτύου νερού της βιομηχανικής εγκατάστασης στην περίπτωση απουσίας αποσταγμένου νερού .....	36
Σχήμα 16: Εννοιολογικό διάγραμμα διεργασίας συγκέντρωσης σακχάρων .....	37
Σχήμα 17: Βασικό διάγραμμα στήλης απογύμνωσης.....	38
Σχήμα 18: Στήλη απογύμνωσης-Διάγραμμα ροής.....	38
Σχήμα 19: Εννοιολογικό διάγραμμα διεργασίας απομάκρυνσης οξέων .....	39
Σχήμα 20: Διεργασία απομάκρυνσης οξέων-Διάγραμμα ροής .....	40
Σχήμα 21: Εννοιολογικό διάγραμμα μονάδας ιζηματοποίησης .....	41
Σχήμα 22: Εννοιολογικό διάγραμμα pressing stage .....	41
Σχήμα 23: Εννοιολογικό διάγραμμα μονάδας έκπλυσης.....	42
Σχήμα 24: Ιζηματοποίηση-Διάγραμμα ροής.....	42
Σχήμα 25: Pressing stage-Διάγραμμα ροής .....	43
Σχήμα 26: Μονάδα έκπλυσης-Διάγραμμα ροής.....	43
Σχήμα 27: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου ασετικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων .....	47
Σχήμα 28: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων .....	48
Σχήμα 29: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου ασετικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων .....	50
Σχήμα 30: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων .....	51
Σχήμα 31: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου ασετικού-συγκεντρώσεων εισόδου ασετικού και φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων και για γραμμική εξίσωση .....	55
Σχήμα 32: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου ασετικού-συγκεντρώσεων εισόδου ασετικού και φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων και για μη γραμμική εξίσωση β' βαθμού .....	57

Σχήμα 33: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου ασετικού-συγκεντρώσεων εισόδου ασετικού και φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων και για μη γραμμική σχέση γ' βαθμού .....	58
Σχήμα 34: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου φορμικού-συγκεντρώσεων εισόδου ασετικού και φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων και για γραμμική εξίσωση.....	59
Σχήμα 35: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου φορμικού-συγκεντρώσεων εισόδου ασετικού και φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων και για μη γραμμική εξίσωση β' βαθμού .....	59
Σχήμα 36: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου ασετικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων .....	60
Σχήμα 37: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων .....	61
Σχήμα 38: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου ασετικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων.....	63
Σχήμα 39: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων.....	64
Σχήμα 40: Αναπαράσταση γραφικής προσέγγισης για συγκέντρωση εξόδου ασετικού-συγκέντρωσης εισόδου οξ για διεργασία απομάκρυνσης οξέων.....	65
Σχήμα 41: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου ασετικού-συγκεντρώσεων εισόδου ασετικού και φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων.....	67
Σχήμα 42: Αναπαράσταση γραφικής προσέγγισης για τα σημεία συγκέντρωσης εξόδου φορμικού-συγκέντρωσης εισόδου ασετικού και φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων.....	67
Σχήμα 43: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου φορμικού-συγκεντρώσεων εισόδου ασετικού και φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων.....	69
Σχήμα 44: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου ασετικού για την έκπλυσης.....	70
Σχήμα 45: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία της έκπλυσης .....	70
Σχήμα 46: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου ασετικού για τη διεργασία της έκπλυσης.....	72
Σχήμα 47: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία της έκπλυσης .....	73
Σχήμα 48: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου ασετικού-συγκεντρώσεων εισόδου οξέων για μη γραμμική εξίσωση β' βαθμού στη διεργασία έκπλυσης.....	74
Σχήμα 49: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου φορμικού-συγκεντρώσεων εισόδου οξέων για μη γραμμική εξίσωση β' βαθμού στη διεργασία έκπλυσης.....	75
Σχήμα 50: Γραφική απεικόνιση του Διαγράμματος διαστημάτων συγκέντρωσης.....	78
Σχήμα 51: Τρισδιάστατη απεικόνιση της γραφικής προσέγγισης για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων.....	84
Σχήμα 52: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου ασετικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων. ....	87
Σχήμα 53: Αναπαράσταση του προκύπτοντος δικτύου νερού σε περίπτωση χρησιμοποίησης αποσταγμένου νερού. ....	88
Σχήμα 54: Αναπαράσταση του προκύπτοντος δικτύου νερού σε περίπτωση χρησιμοποίησης μόνο καθαρού νερού.....	93
Σχήμα 55: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου- συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία της έκπλυσης για μη γραμμική εξίσωση β' βαθμού.....	115

Σχήμα 56: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου- συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία της έκπλυσης για μη γραμμική εξίσωση γ' βαθμού. ....	116
Σχήμα 57: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου- συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία της έκπλυσης για μη γραμμική εξίσωση δ' βαθμού. ....	116
Σχήμα 58: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου- συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία της έκπλυσης για μη γραμμική εξίσωση ε' βαθμού. ....	116
Σχήμα 59: Τροποποιημένο διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου- συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία της έκπλυσης. ....	117
Σχήμα 60: Διεργασία απομάκρυνσης οξέων-Διάγραμμα ροής .....	130
Σχήμα 61: Διάγραμμα παροχής εισόδου νερού -παροχής εξόδου νερού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων .....	132
Σχήμα 62: Στήλη απογύμνωσης-Διάγραμμα ροής.....	133
Σχήμα 63: Διάγραμμα παροχής εισόδου νερού -παροχής εξόδου νερού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων .....	135
Σχήμα 64: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου νερού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων.....	144
Σχήμα 65: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου νερού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων .....	146
Σχήμα 66: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου νερού για τη διεργασία έκπλυσης .....	148
Σχήμα 67: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου νερού για τη διεργασία έκπλυσης .....	149
Σχήμα 68: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου νερού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων.....	149
Σχήμα 69: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου νερού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων. ....	150



## ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1: Συγκέντρωση συστατικών στα ρεύματα εισόδου και εξόδου (kg συστατικού /kg νερού) .....	29
Πίνακας 2: Συγκέντρωση συστατικών στα ρεύματα εισόδου και εξόδου (kg/kg) .....	30
Πίνακας 3: Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για γραμμική εξίσωση (kg/kg) .....	31
Πίνακας 4: Δεδομένα ρευμάτων νερού για την απομάκρυνση του ασετικού οξέος ...	44
Πίνακας 5: Δεδομένα ρευμάτων νερού για την απομάκρυνση του φορμικού οξέος ..	45
Πίνακας 6: Δεδομένα συγκέντρωσης εισόδου ασετικού -Συνολικής παροχής .....	46
Πίνακας 7: Δεδομένα συγκέντρωσης εισόδου φορμικού -Συνολικής παροχής .....	47
Πίνακας 8: Τιμές των μεταβλητών $i, n$ και των σταθερών $a, b$ .....	49
Πίνακας 9: Τιμές των μεταβλητών $i, n$ και των σταθερών $a, b$ .....	49
Πίνακας 10: Δεδομένα ροής εισόδου ασετικού- Συνολικής ροής εισόδου .....	49
Πίνακας 11: Δεδομένα ροής εισόδου φορμικού- Συνολικής ροής εισόδου για το φορμικό .....	50
Πίνακας 12: Τιμές της μεταβλητής $i$ και των σταθερών $c, d$ .....	51
Πίνακας 13: Συγκέντρωση ασετικού και φορμικού οξέος στα ρεύματα εισόδου και εξόδου (kg/kg) .....	52
Πίνακας 14: Συγκέντρωση εισόδου ασετικού και φορμικού-Συγκέντρωση εξόδου ασετικού .....	53
Πίνακας 15: Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για γραμμική εξίσωση .....	55
Πίνακας 16: Δεδομένα συγκέντρωσης εισόδου ασετικού -Συνολικής παροχής .....	60
Πίνακας 17: Δεδομένα συγκέντρωσης εισόδου φορμικού -Συνολικής παροχής .....	61
Πίνακας 16: Τιμές των μεταβλητών $i, n$ και των σταθερών $a, b$ .....	62
Πίνακας 17: Τιμές των μεταβλητών $i, n$ και των σταθερών $a, b$ .....	62
Πίνακας 18: Δεδομένα ροής εισόδου ασετικού- Συνολικής ροής εισόδου .....	62
Πίνακας 19: Δεδομένα ροής εισόδου φορμικού- Συνολικής ροής εισόδου .....	63
Πίνακας 20: Τιμές της μεταβλητής $i$ και των σταθερών $c, d$ .....	64
Πίνακας 21 : Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για γραμμική εξίσωση .....	66
Πίνακας 22 : Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για μη γραμμική εξίσωση .....	68
Πίνακας 23: Δεδομένα συγκέντρωσης εισόδου ασετικού -Συνολικής παροχής .....	69
Πίνακας 24 : Δεδομένα συγκέντρωσης εισόδου φορμικού -Συνολικής παροχής .....	70
Πίνακας 25: Τιμές των μεταβλητών $i, n$ και των σταθερών $a, b$ .....	71
Πίνακας 26: Τιμές των μεταβλητών $i, n$ και των σταθερών $a, b$ .....	71
Πίνακας 27 : Δεδομένα ροής εισόδου ασετικού- Συνολικής ροής εισόδου .....	72
Πίνακας 28 : Δεδομένα ροής εισόδου φορμικού- Συνολικής ροής εισόδου .....	73
Πίνακας 29: Τιμές της μεταβλητής $i$ και των σταθερών $c, d$ .....	73
Πίνακας 30: Οι τιμές των μέγιστων σταθερών ανάσχεσης για κάθε διεργασία .....	76
Πίνακας 31: Τροποποιημένες συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου για ασετικό οξύ... 77	77
Πίνακας 32: Τροποποιημένες συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου για φορμικό οξύ.. 77	77
Πίνακας 33 : Σταθερές ασετικού οξέος για τις διεργασίες του συστήματος .....	80
Πίνακας 34 : Σταθερές φορμικού οξέος για τις διεργασίες του συστήματος .....	81
Πίνακας 35 : Κατηγοριοποίηση των ρευμάτων νερού που εισέρχονται και εξέρχονται σε κάθε διεργασία .....	86
Πίνακας 36 : Προκύπτουσες συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου ασετικού για κάθε διεργασία .....	86

Πίνακας 37 : Προκύπτουσες συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου φορμικού για κάθε διεργασία.....	87
Πίνακας 38 : Κατηγοριοποίηση των ρευμάτων νερού που εισέρχονται και εξέρχονται σε κάθε διεργασία.....	91
Πίνακας 39 : Προκύπτουσες συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου ασετικού για κάθε διεργασία.....	92
Πίνακας 40 : Προκύπτουσες συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου φορμικού για κάθε διεργασία.....	92
Πίνακας 41: Παροχή νερού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων .....	98
Πίνακας 42: Παροχή νερού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων.....	99
Πίνακας 43: Παροχή νερού για τη διεργασία της έκπλυσης.....	100
Πίνακας 44: Σφάλμα σημείων για προσέγγιση εξίσωσης β' βαθμού για το ασετικό στη διεργασία C-5.....	105
Πίνακας 45: Σφάλμα σημείων για προσέγγιση εξίσωσης γ' βαθμού για το ασετικό στη διεργασία C-5.....	106
Πίνακας 46: Σημεία εξίσωσης φορμικού για διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων .	108
Πίνακας 47: Σφάλμα σημείων για προσέγγιση εξίσωσης α' βαθμού για το φορμικό στη διεργασία C-5.....	109
Πίνακας 48: Σφάλμα σημείων για προσέγγιση εξίσωσης β' βαθμού για το φορμικό στη διεργασία C-5.....	111
Πίνακας 49: Σημεία εξίσωσης ασετικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων ....	113
Πίνακας 50: Σημεία εξίσωσης φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων ...	114
Πίνακας 51: Δεδομένα συγκέντρωσης εισόδου ασετικού -Συνολικής παροχή.....	115
Πίνακας 52: Τροποποιημένα δεδομένα συγκέντρωσης εισόδου ασετικού -Συνολικής παροχή.....	117
Πίνακας 53: Συγκέντρωση εισόδου ασετικού και φορμικού-Συγκέντρωση εξόδου ασετικού.....	118
Πίνακας 54: Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για γραμμική εξίσωση.....	119
Πίνακας 55: Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για μη γραμμική εξίσωση.....	121
Πίνακας 56: Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για μη γραμμική εξίσωση γ' βαθμού .....	123
Πίνακας 57: Συγκέντρωση εισόδου ασετικού και φορμικού-Συγκέντρωση εξόδου φορμικού.....	125
Πίνακας 58: Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για γραμμική εξίσωση.....	127
Πίνακας 59: Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για μη γραμμική εξίσωση.....	128
Πίνακας 60: Παροχή νερού εισόδου- Παροχή νερού εξόδου για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων.....	131
Πίνακας 61: Παροχή νερού εισόδου- Παροχή νερού εξόδου για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων.....	133
Πίνακας 62: Παροχή νερού- Συνολική ροή συστατικών για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων.....	143
Πίνακας 63: Παροχή νερού- Συνολική ροή συστατικών για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων.....	144
Πίνακας 64: Παροχή νερού- Συνολική ροή συστατικών για τη διεργασία της έκπλυσης.....	146

# 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι αναμφισβήτητο πως το νερό αποτελεί βασικό συστατικό ζωής και η διατήρησή του αποτελεί ζήτημα μείζονος σημασίας. Αν λάβουμε υπόψη μας τα στοιχεία σχετικά με το διαθέσιμο όγκο νερού που καλείται να εξυπηρετήσει τις καθημερινές ανάγκες του παγκόσμιου πληθυσμού, θα συνειδητοποιήσουμε πως το νερό δεν μπορεί σε καμία περίπτωση να θεωρείται ως κάτι το δεδομένο και άρα να σπαταλάται άσκοπα. Το 97% του νερού της γης βρίσκεται στους ωκεανούς οι οποίοι και καλύπτουν το 71% της επιφάνειας της. Μόλις το 2% είναι καθαρό νερό, τα 2/3 του οποίου βρίσκονται στους πόλους και στους παγετώνες. Αυτό αφήνει περίπου ένα ποσοστό της τάξεως του 1% ως καθαρό νερό στο έδαφος, στα ποτάμια, στις λίμνες, στην ατμόσφαιρα και στο υπέδαφος. Ωστόσο, με τη ζήτηση σε νερό να αυξάνεται με ταχείς ρυθμούς λόγω της αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού, αλλά και της χρήσης ανά κάτοικο, γίνεται προφανές ότι το ένα τοις εκατό βρίσκεται ήδη υπό απειλή. Η κλιματική αλλαγή που συντελείται τα τελευταία χρόνια επιβαρύνει ακόμα περισσότερο το πρόβλημα καθώς τα καιρικά φαινόμενα έχουν καταστεί λιγότερο προβλέψιμα και περισσότερο έντονα. Έτσι, ενώ κάποιες περιοχές αντιμετωπίζουν περιόδους παρατεταμένης ξηρασίας, σε άλλες, η βροχή είναι ιδιαίτερα έντονη - και σε πολλές περιπτώσεις ακόμα και καταστροφική - με αποτέλεσμα να προκαλούνται πλημμύρες οι οποίες μολύνουν τα αποθέματα νερού.

Γίνεται προφανές, επομένως, ότι η προσπάθεια για μείωση της άσκοπης κατανάλωσής του είναι επιβεβλημένη, ιδιαίτερα αν αναλογιστούμε την πολλαπλή χρησιμότητά του σε πληθώρα κλάδων όπως η βιομηχανία, η γεωργία, η κτηνοτροφία, η οικιακή χρήση, οι τουριστικές δραστηριότητες κ.α.

Ένα πολύ σημαντικό τμήμα αυτής της ποσότητας καταναλώνεται στη βιομηχανία. Ιδιαίτερα, ορισμένες βιομηχανικές διαδικασίες είναι εξαιρετικά υδροβόρες. Για την παραγωγή ενός τόνου χάλυβα, χαρτιού, σιταριού, αμμωνίας, χρησιμοποιούνται αρκετές εκατοντάδες τόνοι νερού, ενώ για την παραγωγή ενός τόνου πλαστικού, συνθετικών νημάτων, συνθετικού καουτσούκ ή νικελίου, χρειάζονται μερικές χιλιάδες τόνοι νερού.

Το νερό χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία σε μια πληθώρα παραγωγικών διαδικασιών για διάφορους σκοπούς όπως:

- Ως μέσο αντίδρασης (σε υγρή ή αέρια μορφή)
- Σε διεργασίες εκχύλισης
- Ως ατμός σε διεργασίες απογύμνωσης
- Για τον καθαρισμό και απολύμανση του εξοπλισμού
- Για ψύξη. Θερμά και υγρά απόβλητα απορριπτόμενα σε υδάτινους αποδέκτες, αυξάνουν το μεταβολισμό των υδρόβιων οργανισμών και μειώνουν την ποσότητα

του διαλυμένου οξυγόνου στα νερά. Γι' αυτό υπάρχει και η απαίτηση από τις βιομηχανίες, να ψύχουν τα θερμά υδατικά τους απόβλητα πριν την απόρριψή τους. Κατά τη βιομηχανική χρήση του νερού υπάρχουν οι δυνατότητες ανακύκλωσής του, καθώς δεν αναλίσκεται, αλλά μόνο θερμαίνεται ή ρυπαίνεται.

Μία από τις πιο υδροβόρες βιομηχανίες είναι αυτή των βιο-δυλιστηρίων. Τα βιο-δυλιστήρια είναι μονάδες με μεγάλες απαιτήσεις σε νερό. Υπολογίζεται ότι η ποσότητα νερού που χρησιμοποιείται σε αυτά είναι 2-10 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στις εγκαταστάσεις διύλισης πετρελαίου (Nikolakopoulos et al. 2012). Το μεγαλύτερο μέρος αυτής καταναλώνεται σε πύργους ψύξης και εξατμιστήρες κατά τη διεργασία της απόσταξης. Πιο συγκεκριμένα, το βιο-δυλιστήριο που θα εξεταστεί χρησιμοποιεί περισσότερο από 44 tn/hr νερό μόνο για την απομάκρυνση συστατικών από ρεύματα διεργασιών.

Όλα αυτά έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη ακριβών τεχνικών επεξεργασίας νερού οι οποίες επιτρέπουν την ανακύκλωση ήδη χρησιμοποιημένης ποσότητας μέσα στη βιομηχανική εγκατάσταση ή την απόρριψη της στο περιβάλλον εφ' όσον, πλέον, τηρούνται τα περιβαλλοντικά κριτήρια. Επειδή όμως αυτή η μέθοδος είναι ακριβή και το νερό πολύτιμος φυσικός πόρος που δεν πρέπει να σπαταλάται άσκοπα έχουν γίνει προσπάθειες αύξησης της ποσότητας που επαναχρησιμοποιείται. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται η ροή του νερού που, είτε απευθείας είτε κατόπιν επεξεργασίας, αποβάλλεται στο περιβάλλον. Επίσης, δεδομένου ότι το κόστος των μονάδων επεξεργασίας νερού αυξάνεται αναλογικά με την ποσότητα του νερού που επεξεργάζεται, η μείωση του αποβαλλόμενου νερού έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του κόστους των μονάδων αυτών.

Για τους παραπάνω λόγους, η εξοικονόμηση νερού, ιδιαίτερα στη βιομηχανία, έχει ανακύψει ως ένα μείζον θέμα στη σημερινή επιστημονική κοινότητα. Έπειτα, λοιπόν, από την αρχική δουλειά των Takama et al (1980), έχει υπάρξει στη βιβλιογραφία πληθώρα δημοσιεύσεων που ασχολούνται με το ζήτημα. Σε γενικές γραμμές, τις υπάρχουσες μεθόδους θα μπορούσαμε να τις χωρίσουμε σε δύο βασικές κατηγορίες, τις γραφικές και τις μαθηματικές.

Οι γραφικές μέθοδοι πραγματοποιούνται σε δύο βήματα. Το πρώτο είναι ο προσδιορισμός του ζητούμενου σχεδιαστικού στόχου και το δεύτερο ο σχεδιασμός του δικτύου. Οι El-Halwagi και Manousiouthakis (1989), παρουσίασαν το σύνθετο διάγραμμα. Την ιδέα αυτή δανείστηκαν από τη μεθοδολογία των Linnhof και Hindmarsh για δίκτυα ανταλλαγής θερμότητας. Στη συνέχεια, οι Wang and Smith (1994) εισήγαγαν την έννοια του «limiting water profile», το οποίο αποτελεί το ευθύγραμμο τμήμα που ενώνει τη μέγιστη συγκέντρωση εισόδου της διεργασίας με τη μέγιστη συγκέντρωση εξόδου. Στην είσοδο, έχει επιλεγεί η μέγιστη τιμή προκειμένου να αυξηθούν οι πιθανότητες επαναχρησιμοποίησης κάποιου ρεύματος που δεν περιέχει καθαρό νερό, ενώ στην την έξοδο για να υπάρξει ελάχιστη ροή νερού (Μεγαλύτερη γωνία-Μικρότερη τιμή απαιτούμενου νερού). Η βασική ιδέα που διέπει

αυτές τις εργασίες, είναι πως οι διεργασίες λειτουργούν ως διεργασίες μεταφοράς μάζας. Για το λόγο αυτό, στη βιβλιογραφία έχει επικρατήσει να αναφέρονται ως διεργασίες «μεταβλητής μάζας».

Αυτό όμως το μοντέλο δεν είναι αντιπροσωπευτικό για μονάδες όπως αντιδραστήρες, αναβραστήρες κ.α. , όπου αυτό που ενδιαφέρει είναι η ποσότητα του νερού (διαλύτη) και όχι των διαλυμένων ουσιών. Επιπλέον, με αυτό τον τρόπο δε μπορούν να υπολογιστούν απώλειες νερού, όπως αυτή λόγω εξάτμισης από πύργο ψύξης. Οι διεργασίες αυτές αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως «μεταβλητής παροχής». Έτσι, οι Dhole et al (1996) παρουσίασαν μία νέα μέθοδο, όπου σχεδίασαν στο ίδιο διάγραμμα τόσο την καμπύλη της παροχής όσο και αυτή της ζήτησης νερού. Το σημείο όπου συναντώνται συνιστά την ελάχιστη παροχή νερού. Ωστόσο, όπως παρατήρησαν οι Polley και Polley (2000), η τεχνική αυτή αποδίδει μεγαλύτερη ελάχιστη παροχή από την πραγματική, εκτός και αν επιλεγεί το σωστό σύστημα ανάμιξης ρευμάτων (κάτι το οποίο θεωρητικά ανήκει στο επόμενο βήμα της μεθόδου δηλαδή αυτό του σχεδιασμού του συστήματος). Οι Sorin και Bedard (1999), ανέπτυξαν μια μεθοδολογία που ονομάστηκε «Evolutionary Table», αλλά όπως υπέδειξε ο Hallale (2002), όταν σε μία διεργασία εμφανίζονται πάνω από ένα σημεία ελάχιστης κατανάλωσης νερού, η συγκεκριμένη μέθοδος αποτυγχάνει να τα εντοπίσει με ακρίβεια. Έτσι, παρουσίασε τη γραφική λύση «Water Source Diagram-WSD», η οποία υιοθετήθηκε από την ανάλυση δικτύου υδρογόνου, ενώ αργότερα ακολούθησε η «WCA-Water Cascade Analysis» από τον Foo. Οι Prakash και Shenoy (2005) ανέπτυξαν μια πιο απλή μη επαναληπτική μεθοδολογία, η οποία μοιάζει πολύ με αυτή των El Halwagi et al (2003) και που επιτρέπει τόσο τον υπολογισμό προβλημάτων «μεταβλητής παροχής» όσο και «μεταβλητής μάζας».

Για το δεύτερο μέρος της γραφικής προσέγγισης, δηλαδή το σχεδιασμό του δικτύου, έχουν υπάρξει πολλές προτάσεις, τόσο για προβλήματα μεταβλητής μάζας Wang and Smith (1994), Kuo and Smith (1998), Feng et al(2001), Savelski and Bagajewicz (2000a,2000b, 2001a, 2001b) όσο και για προβλήματα μεταβλητής παροχής Dunn and Wenzel(2001), Hallale (2002), Prakash και Shenoy (2005). Πρέπει, ωστόσο να επισημανθεί ότι το σημαντικό κομμάτι αυτής της μεθόδου είναι η προσέγγιση των στόχων. Εφ' όσον γίνει αυτό, στη συνέχεια κάθε σχεδιαστικό εργαλείο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αποτελεσμάτων.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι παρά τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η γραφική μέθοδος, όπως η εξεύρεση των στόχων πριν το σχεδιασμό, η ευκολία χρήσης και παραγωγής αποτελεσμάτων ή η ποιοτική μελέτη των διεργασιών, δεν είναι αποτελεσματική σε πιο σύνθετα προβλήματα, ιδιαίτερα σε διεργασίες με πολλά συστατικά. Επιπλέον, μπορεί να υπάρχουν πρακτικές δυσκολίες, οι οποίες δε δύνανται να αναπαρασταθούν γραφικά, όπως η μη δυνατότητα σύνδεσης δύο διεργασιών (γιατί μπορεί να μην υπάρχει σωλήνας που να τις συνδέει, η μία να

περιέχει ρυπαντή ο οποίος δεν πρέπει να μεταφερθεί στην άλλη, το κόστος σύνδεσης να είναι υπερβολικό κ.α.).

Οι μαθηματικές μέθοδοι έχουν και αυτές με τη σειρά τους κερδίσει το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας. Αν και πιο πολύπλοκες από τις γραφικές και πιο απαιτητικές υπολογιστικά, μπορούν να δώσουν λύση σε πιο περίπλοκα προβλήματα, όπως εφαρμογές με πολλά συστατικά.

Η πρώτη καινοτόμος εργασία πάνω στον τομέα έγινε από τους Takama et al (1980). Ωστόσο, το περιορισμένο λογισμικό που ήταν διαθέσιμο εκείνη την εποχή απέτρεψε την εξεύρεση ολοκληρωμένης λύσης. Πρέπει να επισημανθεί, ότι υπάρχουν λίγες μέθοδοι οι οποίες καταπιάνονται ταυτόχρονα με την επεξεργασία δικτύου χρήσης νερού και δικτύου επεξεργασίας λυμάτων (WUTN-water-using and treatment network). Τα περισσότερα ασχολούνται είτε μόνο με το δίκτυο νερού (water-using network - WUN) είτε με το δίκτυο των αποβαλλόμενων νερών (wastewater treatment network - WTN).

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος επίλυσης είναι η δημιουργία μίας υπερδομής που περιλαμβάνει όλες τις πιθανές σχεδιαστικές μορφές του δικτύου. Το πρόβλημα είναι συνήθως είτε μη γραμμικό non-convex, είτε μη γραμμικό μικτού ακέрайου (MINLP). Η μεγαλύτερη δυσκολία με τα μη γραμμικά non-convex προβλήματα που προκύπτουν, είναι η δυσκολία εξεύρεσης καλών αρχικών σημείων. Η παράμετρος αυτή είναι πολύ σημαντική, ιδιαίτερα αν χρησιμοποιούνται επιλύτες τοπικής βελτιστοποίησης, οι οποίοι καθιστούν το αποτέλεσμα εξαρτημένο σε μεγάλο βαθμό από το αρχικό σημείο. Το πρόβλημα προσπάθησαν να λύσουν οι Doyle and Smith (1997) για το δίκτυο του νερού και οι Galan and Grossmann (1998) για το δίκτυο επεξεργασίας λυμάτων. Οι πρώτοι διέγραψαν τους διγραμμικούς όρους και χρησιμοποίησαν τη βέλτιστη λύση του προκύπτοντος γραμμικού προγράμματος σαν αρχικό σημείο του μη γραμμικού προγράμματος. Οι δεύτεροι χρησιμοποίησαν γραμμικοποίηση για να δημιουργήσουν ένα κάτω όριο στο μη γραμμικό πρόβλημα.

Όσον αφορά το δίκτυο WUTN οι Gunaratnam et al. (2005) πρότειναν μία μικτού ακέрайου μη γραμμική σύνθεση (MINLP) η οποία διαιρεί το πρόβλημα σε μικτού ακέрайου γραμμικά και μη γραμμικά υποπροβλήματα. Στη συνέχεια, μέσα από μία επαναληπτική διαδικασία παράγεται το αρχικό σημείο. Με βάση αυτό, οι Alva-Argaéz et al. (2006) προτείνουν μία καινούρια προσέγγιση αποσύνθεσης, η οποία απλοποιεί το πρόβλημα βελτιστοποίησης χρησιμοποιώντας γνώσεις από γραφικές μεθόδους, προκειμένου να προσδιορίσει με επιτυχία αρχικά σημεία κοντά στο σημείο της λύσης.

Οι Karupiah and Grossman (2006), κατάφεραν να πετύχουν ολικό βέλτιστο χρησιμοποιώντας τμηματικά γραμμικούς πάνω και κάτω εκτιμητές για να προσεγγιστούν οι μη κυρτοί όροι. Αυτός ο αλγόριθμος είναι υπολογιστικά γρηγορότερος από τον επιλύτη BARON, ο οποίος παρέχει ολικά βέλτιστα. Και οι δύο ωστόσο, είναι υπολογιστικά απαιτητικοί. Οι ίδιοι συγγραφείς Karupiah and Grossman (2008), προσπάθησαν να

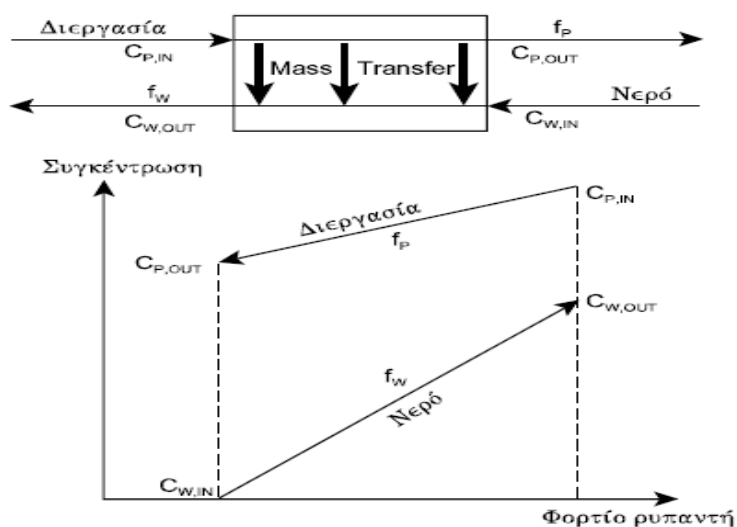
ενσωματώσουν στο μοντέλο και «αστάθμητους παράγοντες», όπως είναι το φορτίο των συστατικών για τις μονάδες που χρησιμοποιούν νερό. Είναι όμως σχεδόν αδύνατη η λύση των μη κυρτών διγραμμικών όρων που περιέχονται, καθώς χρησιμοποιούνται επιλύτες που δε μπορούν να «ξεφύγουν» από τα τοπικά βέλτιστα.

Υπάρχουν και άλλες μεθοδολογίες όπως των Hernández-Suárez et al. (2004), Castro et al. (2007) για WTNs και των Teles et al. (2008) για WUN οι οποίες θεωρούνται ολικά «search heuristics» αν και δε μπορούν να αποδώσουν ολικό βέλτιστο. Οι πιο πρόσφατες δημοσιεύσεις σε αυτό τον τομέα αφορούν κυρίως μεθόδους ασαφή προγραμματισμού και γενετικών αλγορίθμων.

## 2 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ-ΔΥΣΚΟΛΙΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΣΤΗ ΧΡΗΣΗ ΔΙΑΘΕΣΙΜΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

Σε αυτή τη διπλωματική γίνεται προσπάθεια σχεδιασμού μίας ολοκληρωμένης μεθόδου εξοικονόμησης νερού σε βίο-δυλιστήρια, η οποία θα είναι όσο το δυνατόν αντιπροσωπευτικότερη της εκάστοτε βιομηχανικής εγκατάστασης περιέχοντας παράλληλα όσο το δυνατόν λιγότερες παραδοχές. Για το λόγο αυτό, εξετάζονται τα πλεονεκτήματα αλλά και οι παραλείψεις που προσφέρουν σε αυτού του είδους τις βιομηχανίες, οι δύο βασικοί τρόποι επίλυσης, ο γραφικός και ο μαθηματικός.

Από το σύνολο της βιομηχανικής εγκατάστασης, εξετάζεται μόνο το δίκτυο που δημιουργείται από τις διεργασίες εκείνες, στις οποίες υπάρχει χρησιμοποίηση σημαντικών ποσοτήτων νερού. Το νερό έρχεται σε επαφή με τα υπόλοιπα συστατικά, και τελικά μολύνεται. Η ποιοτική απεικόνιση της παραπάνω διαδικασίας σε κάθε διεργασία, παρουσιάζεται στο σχήμα 1, όπου αναπαριστάται η μεταφορά μάζας του συστατικού στο ρεύμα νερού και η συνακόλουθη μείωση της συγκέντρωσής του.

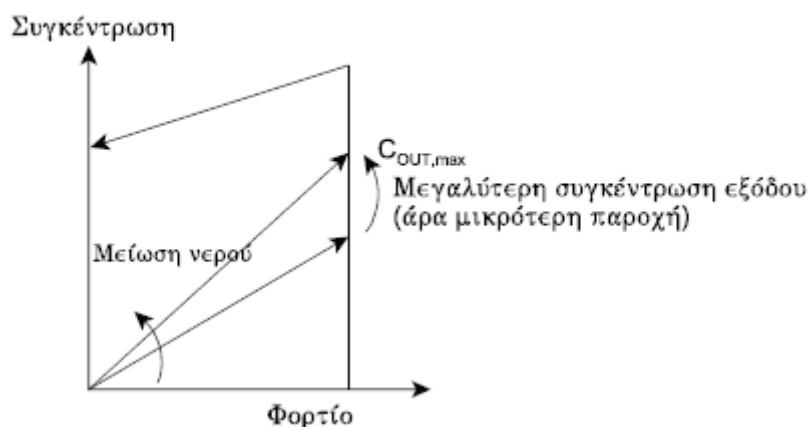


Σχήμα 1. Απεικόνιση χρήσης νερού

Εάν σε μια διεργασία, η συγκέντρωση του νερού μεταβληθεί λόγω κάποιας μεταβολής στην διαδικασία, τότε για την ίδια μεταφορά μάζας, η αύξηση της συγκέντρωσης θα οδηγήσει σε ευθεία μικρότερης κλίσης και άρα μικρότερη παροχή νερού στο ρεύμα εξόδου, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.



## Μείωση παροχής νερού

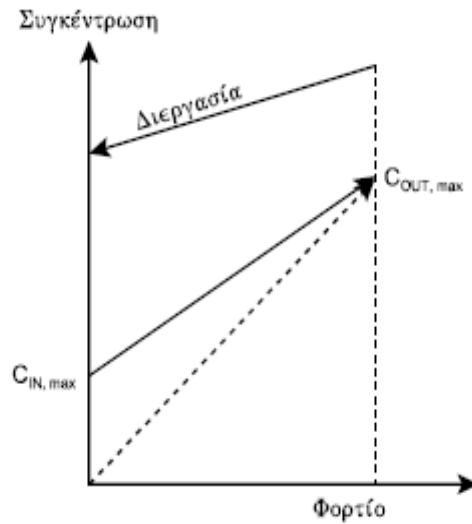


Σχήμα 2: Συνθήκες περιορισμού της παροχής νερού ανάλογα με την παροχή και τη συγκέντρωση εξόδου

Η μείωση της ποσότητας του χρησιμοποιούμενου νερού μπορεί να περιορίζεται είτε επειδή η διεργασία έχει απαίτηση ελάχιστης παροχής νερού, κάτω από την οποία δεν είναι εφικτό να πραγματοποιηθεί, είτε επειδή η συγκέντρωση του ρεύματος εξόδου οδηγεί στην μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή και δεν υπάρχει δυνατότητα αύξησης του ορίου αυτού. Η μέγιστη συγκέντρωση προκύπτει από τον συνδυασμό διαφόρων παραμέτρων, όπως :

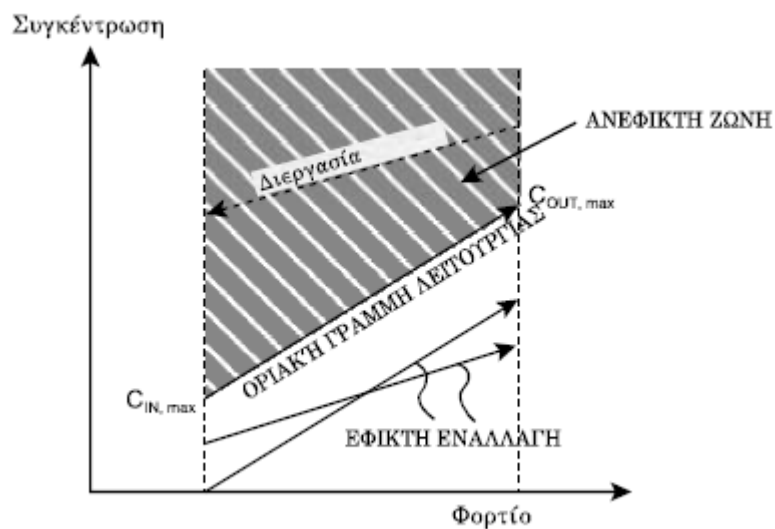
- Μέγιστη διαλυτότητα
- Περιορισμοί λόγω διάβρωσης
- Περιορισμοί λόγω δημιουργίας ακαθαρσιών στα ρεύματα
- Ελάχιστο δυναμικό μεταφοράς μάζας
- Ελάχιστες απαιτήσεις παροχής
- Μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση εισόδου ρευστού στην μονάδα επεξεργασίας

Αν όλες οι διεργασίες χρησιμοποιούσαν καθαρό νερό, τότε η μείωση της παροχής του στην ελάχιστη επιτρεπόμενη τιμή θα οδηγούσε σε ελαχιστοποίηση της κατανάλωσής του, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2. Όμως κάτι τέτοιο δεν επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση του. Η επαναχρησιμοποίηση του νερού προϋποθέτει την ύπαρξη αποδεκτού ορίου συγκέντρωσης συστατικών στην είσοδο των διεργασιών. Η εικόνα 3, απεικονίζει την περίπτωση όπου οι συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου έχουν οριστεί να έχουν την μέγιστη τιμή τους.



Σχήμα 3. Ένα εναλλακτικό profil νερού χρησιμοποιεί περισσότερο νερό αλλά δέχεται ελάχιστα μολυσμένο νερό

Έχοντας ορίσει την συνθήκη αυτή, κατά την οποία η συγκέντρωση εισόδου και η συγκέντρωση εξόδου παίρνουν τις μέγιστες τιμές τους, ορίζεται η οριακή γραμμή λειτουργίας. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα η οριακή γραμμή λειτουργίας αποτελεί το όριο μεταξύ των εφικτών και των μη-εφικτών συγκεντρώσεων. Οι συγκεντρώσεις θεωρούνται εφικτές όταν βρίσκονται κάτω από αυτήν.

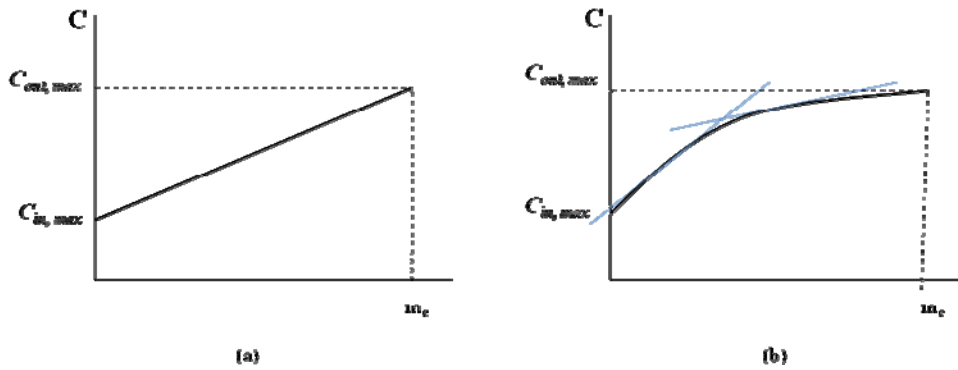


Σχήμα 4. Οριακή γραμμή λειτουργίας

Στην περίπτωση, όμως, των βιοδιυλιστηρίων, η παραπάνω μεθοδολογία δε μπορεί να εφαρμοστεί, γιατί παραβιάζεται μία βασική προϋπόθεση της : Η ύπαρξη αραιών διαλυμάτων.

Έτσι, η συνηθισμένη παραδοχή  $\frac{m_i}{m_i + m_w} = \frac{m_i}{m_w}$  που δημιουργεί γραμμική περιοριστική

γραμμή λειτουργίας δεν ισχύει (Σχήμα 5α). Αντιθέτως, δημιουργείται σημαντική καμπυλότητα. (Σχήμα 5β).



Σχήμα 5: Η περιοριστική γραμμή λειτουργίας α) για αραιά, β) για βιο-κατεργαζόμενα ρεύματα νερού

Ένα άλλο σημαντικό μειονέκτημα των γραφικών μεθόδων είναι η αδυναμία προσέγγισης διεργασιών με πολλά συστατικά όπου το πρόβλημα πρέπει να λυθεί για περισσότερους από έναν ρυπαντές ταυτόχρονα. Σε αυτή την περίπτωση μία μετριοπαθής λύση είναι να υπολογισθεί η ελάχιστη παροχή νερού για κάθε συστατικό και να επιλεγεί η μεγαλύτερη από τις δύο.

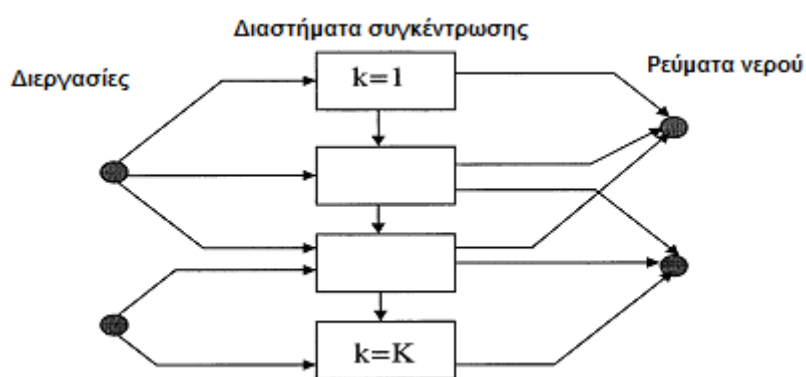
Ωστόσο, αυτή η λύση δεν είναι ακριβής, γιατί αυτός ο τρόπος επίλυσης δε λαμβάνει υπ' όψιν την αλληλεπίδραση των συστατικών. Σε αυτή την περίπτωση απαιτείται πιο εξελιγμένη λύση, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μείωση της χρησιμοποιούμενης ποσότητας νερού.

Όπως είπαμε, γίνεται προσπάθεια να δημιουργηθεί μία μέθοδος, όσο το δυνατόν αντιπροσωπευτικότερη σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας βιο-δυλιστηρίου. Επομένως, το πρόβλημα που εξετάζεται είναι το ενδεχόμενο συνύπαρξης δύο διαφορετικών συστατικών στα ρεύματα νερού (σπάνια δεν υπάρχει συνύπαρξη συστατικών). Άρα, με βάση τα όσα προαναφέρθηκαν, η χρησιμοποίηση γραφικής μεθόδου καθίσταται ασύμφορη και προκρίνεται η ανάπτυξη μαθηματικής μεθόδου, με την οποία υπάρχει η ευχέρεια επεξεργασίας πιο σύνθετων προβλημάτων (πέρα από γραμμικά) και χρησιμοποίησης πάνω από ένα συστατικά.

Ωστόσο, το κυριότερο μειονέκτημα και των μαθηματικών μεθόδων που έχουν αναπτυχθεί μέχρι στιγμής, είναι ότι δε λαμβάνεται υπ' όψιν η αλληλεπίδραση των διαφορετικών συστατικών στις αντιδράσεις που υφίστανται στο εσωτερικό των διεργασιών. Απουσία σχέσεων αλληλεπίδρασης πρακτικά σημαίνει ότι όση ποσότητα και αν προστεθεί από το ένα συστατικό, η ποσότητα, που απαιτείται από το άλλο, προκειμένου η διεργασία να είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή, αυξάνεται γραμμικά. Ακόμα όμως και όταν δεν αγνοούνται οι

σχέσεις αλληλεξάρτησης, η αντίδραση θεωρείται πως γίνεται σε πολύ αραιά διαλύματα, όπου το νερό (διαλύτης) είναι το κυρίαρχο συστατικό, κάτι που επίσης οδηγεί σε απλουστευμένες γραμμικές σχέσεις, αφού η επίδραση των διαλυμένων ουσιών στη διεργασία θεωρείται αμελητέα. Οι συγκεκριμένες παραδοχές ωστόσο, δεν ισχύουν στην περίπτωση των βιοδιυλιστηρίων όπου υπάρχει σημαντική χρήση ποσότητας των διαλυμένων στο νερό συστατικών, με αποτέλεσμα οι μεταξύ τους σχέσεις να καθίστανται πιο περίπλοκες (δηλαδή μη γραμμικές) και να χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης ως προς τη μορφή τους. Επιπλέον, σε πολλές μεθοδολογίες, οι διάφορες διεργασίες της βιομηχανικής εγκατάστασης και οι συνδέσεις των μεταξύ τους ρευμάτων νερού δεν είναι σαφώς διαχωρισμένες με αποτέλεσμα να μη μπορεί να παραχθεί ολοκληρωμένη πρόταση για τη δημιουργία δικτύου νερού. Έτσι, για την επίλυση των μοντέλων που προκύπτουν, είναι απαραίτητη η προσφυγή σε περίπλοκες μαθηματικές σχέσεις που καθιστούν το πρόβλημα ακόμα δυσκολότερο.

Μία τέτοια μέθοδος στηρίζεται στην κατασκευής γραφήματος διαστημάτων συγκέντρωσης (CID- Concentration Interval Diagram) (El-Halwagi and Manousiouthakis, 1989). Σε αυτή, τα όρια των διαστημάτων συγκέντρωσης αντιστοιχούν στις μέγιστες συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου των επιμέρους διεργασιών και στις συγκεντρώσεις εισόδου των πηγών παροχής καθαρού νερού. Η βασική ιδέα ανάπτυξης της μεθόδου έχει τις βάσεις της στο δίκτυο μεταφοράς θερμότητας ( HEN- Heat Exchange Network). Στο μοντέλο μεταφόρτωσης που θεωρείται, η μάζα του ρυπαντή μεταφέρεται από τις διεργασίες στα ρεύματα νερού μέσω των διαστημάτων συγκέντρωσης, κατά τον τρόπο που φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



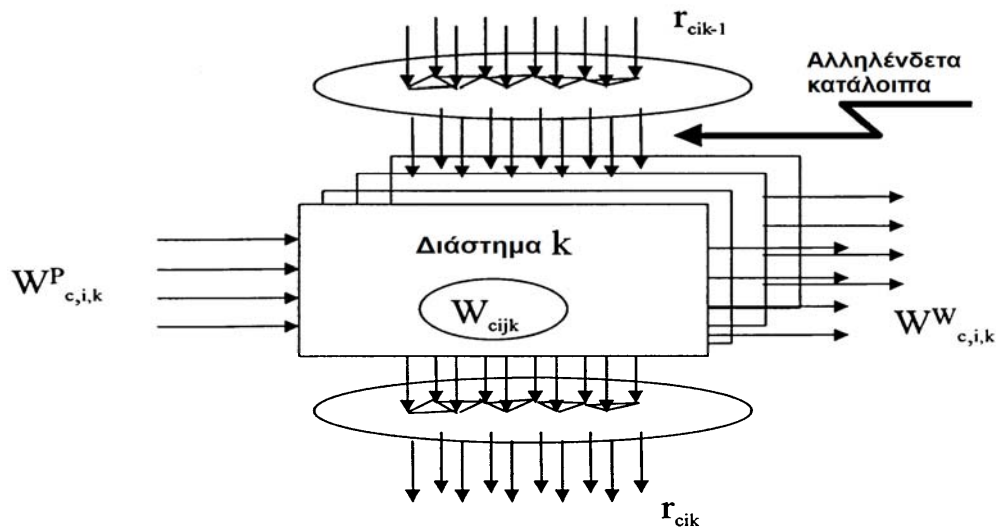
Σχήμα 6: Μοντέλο μεταφοράς μάζας από τις διεργασίες στα ρεύματα.

Το υψηλότερης τιμής διάστημα συγκέντρωσης λαμβάνει την τιμή  $k=1$  και το χαμηλότερης τιμής (π.χ. το  $K$ -οστό) την τιμή  $K$ . Στο πρώτο διάστημα συγκέντρωσης δεν εισέρχονται υπολείμματα ρυπαντών από άλλα διαστήματα (συστατικό εισέρχεται μόνο από τη διεργασία). Στο τελευταίο διάστημα δεν υπάρχει απόρριψη ρυπαντή και η απώλεια μάζας είναι μόνο προς το ρεύμα του νερού. Γενικότερα, κατά την κατασκευή του τηρούνται οι εξής κανόνες : 1) Η

μάζα του ρυπαντή μεταφέρεται σε ένα συγκεκριμένο διάστημα από εκείνες τις διεργασίες των οποίων τα όρια συγκέντρωσης περιλαμβάνουν τα όρια του διαστήματος συγκέντρωσης, 2) Η μάζα του ρυπαντή μεταφέρεται από ένα συγκεκριμένο διάστημα συγκέντρωσης από εκείνα τα ρεύματα νερού των οποίων τα όρια συγκέντρωσης περιλαμβάνουν τα όρια του διαστήματος συγκέντρωσης, 3) Η μάζα μεταφέρεται από ένα συγκεκριμένο διάστημα συγκέντρωσης στο επόμενο χαμηλότερο διάστημα. Αυτή η μάζα είναι το υπόλειμμα που δε μπορεί να μεταφερθεί στο προαναφερθέν διάστημα. 4) Η μάζα μεταφέρεται σε ένα συγκεκριμένο διάστημα συγκέντρωσης από το προηγούμενο που βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση.

Η βασική ιδέα της ελαχιστοποίησης του καθαρού νερού μέσω του μοντέλου, είναι η εισαγωγή μεταβλητών για το σύνολο των πιθανών ροών μάζας, η γραφή όλων των ισοζυγίων μάζας γύρω από το κάθε διάστημα και η εφαρμογή του μαθηματικού μοντέλου που ελαχιστοποιεί την παροχή φρέσκου νερού, λαμβάνοντας παράλληλα υπ' όψιν τους περιορισμούς για τα ισοζύγια μάζας. Αξίζει να σημειωθεί πως οι παραπάνω κανόνες ισχύουν σε περίπτωση που στη διεργασία υπάρχει μόνο ένας ρυπαντής.

Στην περίπτωση που το μοντέλο πρέπει να επεκταθεί σε εφαρμογή με πάνω από ένα συστατικά, ισχύουν κάποιοι επιπλέον περιορισμοί, όπως ότι α) αν για έναν ρυπαντή, υπάρχει σύνδεση ανάμεσα σε μία διεργασία και ένα ρεύμα μέσω ενός διαστήματος συγκέντρωσης, τότε αυτή η σύνδεση θα πρέπει να υπάρχει και για όλα τα υπόλοιπα συστατικά, β) τα όρια συγκέντρωσης των διάφορων συστατικών εισάγονται σε κοινό διάγραμμα. Το σχήμα που ακολουθεί είναι ενδεικτικό πολυσυστατικής λειτουργίας διεργασίας.



Σχήμα 7: Μεταφορά μάζας μέσα από τα CID σε περίπτωση πολλών συστατικών

Οι Wang και Smith (1994a,b) θεώρησαν ότι η συγκέντρωση του ενός συστατικού αυξάνεται γραμμικά σε σχέση με αυτή των άλλων συστατικών και προτείνανε μία μέθοδο όπου η λύση υπολογίζεται μέσω «τροποποιημένων» συγκεντρώσεων εισόδου και εξόδου και

της σταθεράς ανάσχεσης  $RR_{c,i}$ , η οποία ισούται με  $RR_{c,i} = 1 - (Cin_{c,i}^{max} / Cout_{c,i}^{max})$ . Οι Vallianatos et al (1999), προκειμένου η λύση να καταστεί εφικτή, θεώρησαν ότι «τροποποιείται» μόνο η συγκέντρωση εισόδου. Είναι προφανές ότι αν η διεργασία χρησιμοποιεί καθαρό νερό στην είσοδο τότε η σταθερά ανάσχεσης λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της, δηλαδή τη μονάδα. Αν στη διεργασία δεν υπάρχει καμία αλλαγή συγκέντρωσης, τότε  $RR_{c,i} = 0$ . Έπειτα, υπολογίζεται η συνολική σταθερά ανάσχεσης για μια διεργασία, από τη σχέση  $RR_i^{max} = \max(RR_{c,i})$ . Τέλος, η «τροποποιημένη» συγκέντρωση εισόδου σε κάθε διεργασία για κάθε οξύ υπολογίζεται από τη σχέση  $CSin_{c,i}^{max} = (1 - RR_i^{max}) * Cout_{c,i}^{max}$ . Τα CIDs δημιουργούνται χρησιμοποιώντας αυτές τις καινούριες τιμές.

Είναι εμφανές, ότι η θεώρηση πως η συγκέντρωση του ενός συστατικού αυξάνεται γραμμικά σε σχέση με αυτή των άλλων συστατικών, είναι αυθαίρετη και μπορεί να έχει ισχύ μόνο στην περίπτωση πολύ αραιών διαλυμάτων, όπου οι ποσότητες των ρυπαντών είναι αμελητέες σε σχέση με του νερού, με αποτέλεσμα να μην επηρεάζουν σημαντικά

Με τη συγκεκριμένη μέθοδο, αν και υπάρχει δυνατότητα ταυτόχρονης επεξεργασίας πολλών συστατικών, η αλληλεπίδρασή τους θεωρείται αυθαίρετα ως γραμμική. Επιπλέον, παρουσιάζονται προβλήματα ανάλογα με αυτά των γραφικών μεθόδων, λόγω έλλειψης δυνατότητας δημιουργίας του δικτύου νερού, π.χ. η μη δυνατότητα σύνδεσης δύο διεργασιών λόγω υπερβολικού κόστους σύνδεσης. Αυτό είναι απότοκο του περίπλοκου μοντέλου που χρησιμοποιείται για την αναπαράσταση της μεταφοράς μάζας.

### 3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Το πρώτο που πρέπει να γίνει, επομένως, είναι να υπάρξουν οι κατάλληλες σχέσεις που θα αντικατοπτρίζουν τη λειτουργία των επιμέρους διεργασιών στα βιο-διυλιστήρια, λαμβάνοντας υπ' όψιν την αυξημένη ποσότητα συστατικών που χρησιμοποιείται και τον τρόπο που αυτά αλληλεπιδρούν. Οι σχέσεις αυτές οφείλουν να είναι συναρτήσεων των συγκεντρώσεων για διάφορους λόγους. Πρώτα απ' όλα γιατί είναι το μέγεθος που χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανική κλίμακα για μέτρηση της ποσότητας της διαλυμένης ουσίας. Επιπλέον, η συγκεκριμένη μεταβλητή φανερώνει την αναλογία που υπάρχει ανάμεσα στη διαλυμένη ουσία και το διαλύτη (νερό), υποδηλώνοντας έτσι και πόσο αραιό είναι το διάλυμα. Για να φανεί όμως ολοκληρωμένα πως το ένα συστατικό επηρεάζει τη συγκέντρωση του άλλου, οι σχέσεις που θα εξαχθούν οφείλουν να είναι συναρτήσεων των συγκεντρώσεων εισόδου και εξόδου τους. Πιο συγκεκριμένα, οι σχέσεις αλληλεπίδρασης των συστατικών φαίνονται από τον τρόπο που η συγκέντρωση εξόδου του ενός αυξάνεται σε σχέση με τις συγκεντρώσεις εισόδου των . Αν αυτή αυξάνεται γραμμικά, τότε υπάρχει απουσία σχέσεων αλληλεπίδρασης. Αν όχι, τότε τα συστατικά αλληλεπιδρούν και οφείλονται να εξαχθούν οι αντίστοιχες εξισώσεις. Με τον τρόπο αυτό, δημιουργούνται οι εξισώσεις που αναπαριστούν τη λειτουργία των διεργασιών. Πέρα από την προσομοίωση όμως του εσωτερικού των διεργασιών, πρέπει να υπάρξει και προσομοίωση του τρόπου σύνδεσης των μεταξύ τους ρευμάτων, δηλαδή της εγκατάστασης συνολικά. Για το λόγο αυτό, δημιουργείται ένας αλγόριθμος ο οποίος αναπαριστά το σύνολο των πιθανών ανταλλαγών μάζας μεταξύ των διάφορων διεργασιών. Αυτό γίνεται με μία μέθοδο όσο το δυνατόν μαθηματικά απλούστερη, ώστε η λύση, παρά το μεγάλο αριθμό εξισώσεων, να καταστεί δυνατή. Η πιο απλή και παράλληλα πρόσφορη μορφή για το πρόβλημα ώστε η λύση να καταστεί εφικτή είναι του μη γραμμικού προβλήματος (NLP).

Με βάση τα παραπάνω, προτείνεται μία μεθοδολογία η οποία δύναται να χωριστεί σε τρία διαφορετικά στάδια. Πριν όμως εφαρμοστεί, οφείλει να προηγηθεί μία διαδικασία αποσκοπεί στην αύξηση των ορίων συγκέντρωσης του ρεύματος εισόδου.

Αυτό η διαδικασία πραγματοποιείται διότι η εφαρμογή των μεγαλύτερων δυνατών συγκεντρώσεων εισόδου των συστατικών στα ρεύματα νερού είναι ένας συνηθισμένος και επιθυμητός τρόπος μείωσης της παροχής καθαρού νερού, αφού αυτό επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση μεγάλων ποσοτήτων που έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί σε άλλες διεργασίες. Η εξεύρεση αυτών των μέγιστων συγκεντρώσεων εισόδου βασίζεται στην εκτεταμένη χρήση του εργαλείου της παραμετρικής ανάλυσης στο εργαλείο προσομοίωσης διεργασιών Aspen Plus. Η αύξηση της συγκέντρωσης αντισταθμίζεται από την αύξηση της ροής της συνολικής ροής του ρεύματος νερού. Η μέγιστη συγκέντρωση εισόδου του

ρεύματος νερού επιτυγχάνεται, μόνο εάν υπάρχει και η αντίστοιχη διαθέσιμη συνολική ροή, η οποία μειώνει τη συγκέντρωση του ρεύματος της διεργασίας στα όρια της προδιαγραφής. Ως προδιαγραφή θεωρείται η συγκέντρωση εξόδου του ρεύματος της διεργασίας  $C^{p,out}$ , σε μία διεργασία όπως αυτή του Σχήματος 8, όπου το ρεύμα της διεργασίας (υψηλής συγκέντρωσης σε συστατικά), εισέρχεται σε συγκέντρωση  $C^{p,in}$  και εξέρχεται σε  $C^{p,out}$ , μεταφέροντας ποσό μάζας ίσο με  $m^c$  του συστατικού  $c$ , στο ρεύμα του νερού.



Σχήμα 8: Διεργασία χρήσης νερού

Εκτός από τα αυξημένα όρια της συγκέντρωσης εισόδου, οι σχέσεις συνολικής ροής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου συστατικού που εξάγονται χρησιμοποιούνται στη μεθοδολογία που αναπτύσσεται στη συνέχεια.

### Στάδιο I - Προσομοίωση μεταφοράς μάζας στις διεργασίες

Επιχειρείται να αναπαρασταθεί ο τρόπος λειτουργίας της κάθε διεργασίας. Όπως έχει προαναφερθεί, αυτό θα γίνει με την εξαγωγή σχέσεων συναρτήσεων των συγκεντρώσεων εισόδου ( $C_{εισ,συστ.1}$ ,  $C_{εισ,συστ.2}$ ) και εξόδου ( $C_{εξ,συστ.1}$ ,  $C_{εξ,συστ.2}$ ) των συστατικών. Ο πιο δόκιμος τρόπος προκειμένου να εξεταστεί η αλληλεπίδρασή τους, είναι οι ζητούμενες εξισώσεις να επεξεργάζονται τη συγκέντρωση του κάθε συστατικού στην έξοδο της κάθε διεργασίας, συναρτήσεων των συγκεντρώσεων και των δύο συστατικών στην είσοδο. Για κάθε διεργασία δηλαδή δημιουργούνται δύο εξισώσεις της μορφής  $C_{εξ,συστ.1} = f(C_{εισ,συστ.1}, C_{εισ,συστ.2})$  και  $C_{εξ,συστ.2} = f(C_{εισ,συστ.1}, C_{εισ,συστ.2})$ . Στο στάδιο αυτό θεωρούνται γνωστά δεδομένα που προκύπτουν από το στάδιο I. Με αφετηρία αυτά και μετά από διαδοχικές προσομοιώσεις και υπολογισμούς στο πρόγραμμα Aspen Plus, προκύπτουν τα δεδομένα από τα οποία προσδιορίζονται οι ζητούμενες σχέσεις.

### Στάδιο II - Προσδιορισμός στόχων

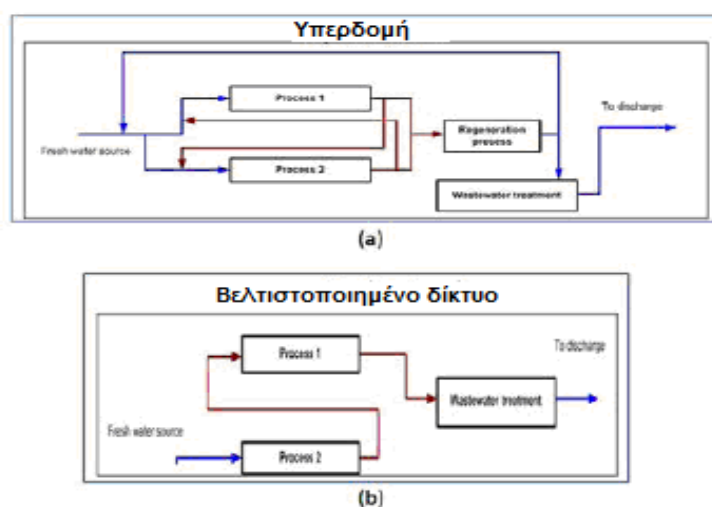
Το συγκεκριμένο στάδιο είναι σχετικά ανεξάρτητο από την υπόλοιπη μεθοδολογία καθώς δεν είναι απαραίτητο για την επίτευξη λύσης. Είναι ωστόσο πιθανό να καταφέρει να απλοποιήσει τη διαδικασία επίλυσης και παράγει στόχους για τη βιομηχανική εγκατάσταση που εξετάζεται, προσφέροντας έτσι μία αρχική εκτίμηση του επιδιωκόμενου αποτελέσματος. Με αυτό τον τρόπο αξιοποιούνται κάποια πλεονεκτήματα που συνήθως παρουσιάζουν οι



γραφικές μέθοδοι, όπως η εξεύρεση των στόχων πριν το σχεδιασμό και η ποιοτική ανάλυση της διεργασίας. Παρά τη φαινομενική έλλειψη χρησιμότητάς του, περαιτέρω ανάπτυξη του εν λόγω σταδίου είναι πιθανό να συμβάλλει στην αντιμετώπιση του κυριότερου μειονεκτήματος της μεθοδολογίας που είναι η μαθηματική της περιπλοκότητα. Τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου σταδίου, παράγονται από την εφαρμογή του μοντέλου των διαστημάτων συγκέντρωσης (Vallianatos et al, 1999) που αναπτύχθηκε προηγουμένως, με κάποιες τροποποιήσεις, ώστε η μεταφορά μάζας να μη θεωρείται ως γραμμική συνάρτηση των συστατικών. Το εμπόδιο αυτό ξεπερνιέται με την εισαγωγή των εξισώσεων που προκύπτουν από το στάδιο I.

### Στάδιο III - Βελτιστοποίηση και ανάπτυξη δικτύων

Δημιουργείται αναπαράσταση του δικτύου με τη μέθοδο της υπερδομής. Σε αυτή σχηματίζονται όλες οι πιθανές διασυνδέσεις μεταξύ των διεργασιών και συμπεριλαμβάνεται το σύνολο των περιορισμών συγκέντρωσης διεργασιών και συνδέσεων που προκύπτουν, συμπεριλαμβανομένων των εξισώσεων του Σταδίου II (Σχήμα 9a). Η βελτιστοποίηση της υπερδομής προσδιορίζει ένα δίκτυο υδατικών διεργασιών το οποίο προσεγγίζει τη βέλτιστη λύση που προκύπτει και ικανοποιεί όλους τους περιορισμούς (Σχήμα 9b).



Σχήμα 9: Εικονική αναπαράσταση δικτύου υπερδομής (a) με το σύνολο των πιθανών συνδέσεων, (b) για το βελτιστοποιημένο δίκτυο

### 3.1 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ

Η διερεύνηση των σχέσεων συνολικής ροής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου συστατικού έχει ήδη πραγματοποιηθεί σε προγενέστερη διπλωματική εργασία (Καραγιαννάκης Παναγιώτης, 2012). Τα δεδομένα που προκύπτουν από τις παραμετρικές αναλύσεις αποτελούν το εφαλτήριο βήμα της μεθοδολογίας που αναπτύσσεται στη συνέχεια.

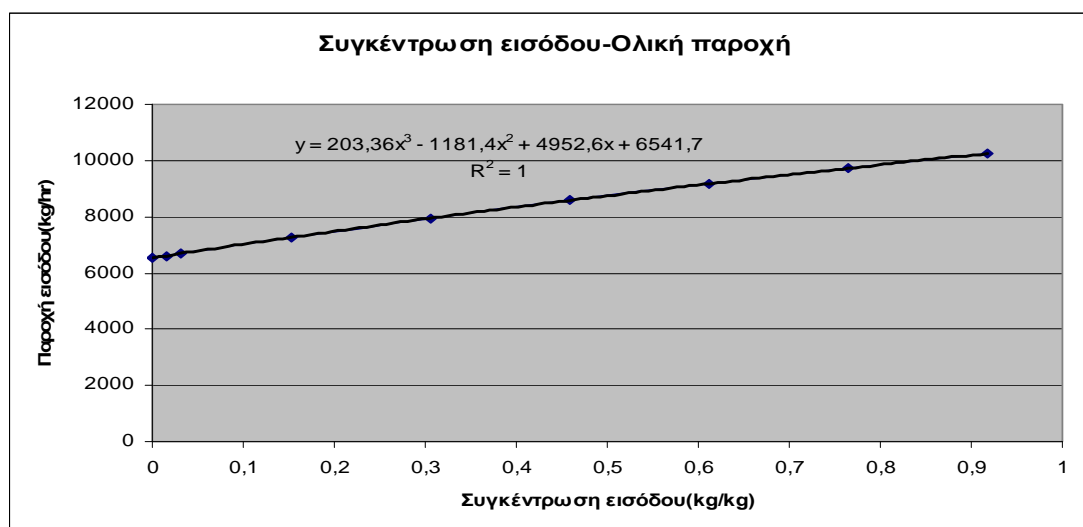
## ΣΤΑΔΙΟ Ι - ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΣΤΙΣ

### ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Το στάδιο Ι αποτελείται από 3 βήματα. Πραγματοποιείται σχεδόν εξ ολοκλήρου στο ASPEN, αν και για δύσκολους μαθηματικά υπολογισμούς και προσομοιώσεις χρησιμοποιείται και το MATLAB. Σε αυτό το στάδιο εξάγονται οι σχέσεις  $C_{εξ.συστ.1} = f(C_{εισ.συστ.1}, C_{εισ.συστ.2})$  και  $C_{εξ.συστ.2} = f(C_{εισ.συστ.1}, C_{εισ.συστ.2})$  που αντικατοπτρίζουν τη λειτουργία των επιμέρους διεργασιών.

#### 1<sup>ο</sup> Βήμα - Τροποποίηση δεδομένων για ευκολότερη επεξεργασία

Τα δεδομένα προέρχονται από τη διαδικασία διερεύνησης αυξημένων ορίων συγκέντρωσης εισόδου και είναι η συνολική παροχή (ροή νερού και συστατικών μαζί) στην είσοδο της διεργασίας συναρτήσει της συγκέντρωσης εισόδου συστατικού (Σχήμα 10).



Σχήμα 10: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου συστατικού

Επειδή το ASPEN δεν είναι σε θέση να επεξεργαστεί δεδομένα συγκέντρωσης, αλλά μόνο παροχής, η εξαρτημένη μεταβλητή της εξίσωσης (συγκέντρωση) θα πρέπει να μετατραπεί σε παροχή και οι σχέσεις συνολικής ροής-συγκέντρωσης εισόδου συστατικού σε συνολικής ροής-παροχής εισόδου συστατικού. Για το λόγο αυτό, εισάγουμε τις εξισώσεις συνολικής ροής-συγκέντρωσης εισόδου συστατικού σε μορφή Fortran, στην αντίστοιχη επιλογή του ASPEN, για τη διεργασία που εξετάζεται.

Προετοιμάζονται δύο παραμετρικές αναλύσεις (μία για κάθε συστατικό), όπου σε κάθε μία μεταβάλλεται η ροή του εκάστοτε συστατικού ενώ διατηρείται σταθερή η παροχή του νερού και του άλλου συστατικού. Σε κάθε παραμετρική ανάλυση εισάγεται, σε μορφή Fortran, η εξίσωση που δίνει τη σχέση συγκέντρωσης συστατικού – συνολικής ροής, για το εξεταζόμενο

συστατικό. Στις εξισώσεις αυτές οι συγκεντρώσεις γράφονται σα πηλίκο μιας ροής του συστατικού (εικονική) προς τη σταθερή ροή νερού. Η πραγματική ροή του κάθε συστατικού στην είσοδο είναι αυτή που προκύπτει μετά την επεξεργασία των δεδομένων. Η αρχική δίνεται μόνο εικονικά, προκειμένου να υπάρξουν δεδομένα προς επεξεργασία

Έχουμε λοιπόν τις εξισώσεις :

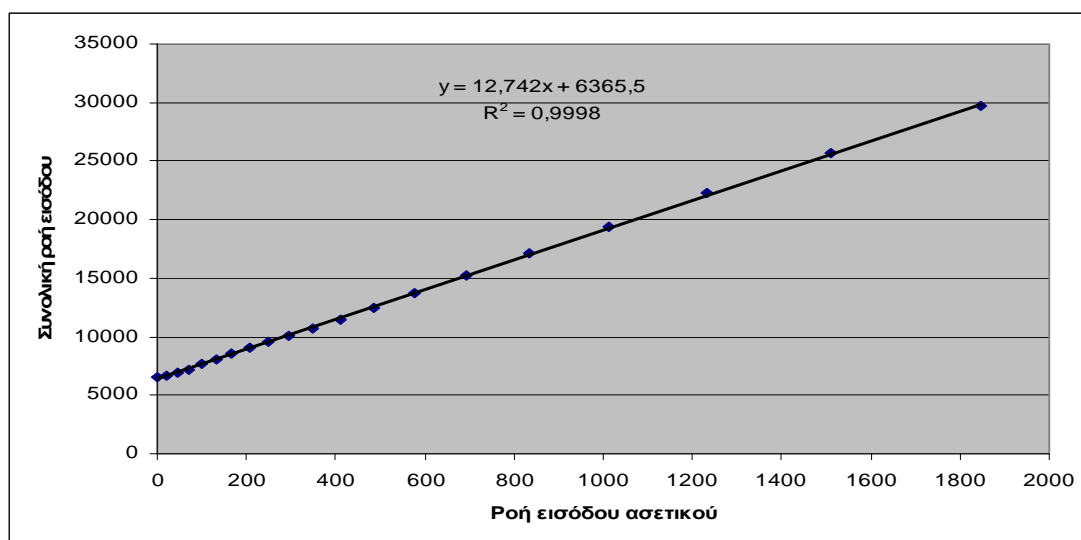
$$X = \sum_i X_i \quad (1)$$

$$X_i = b * (MFLM / a)^v \quad (2)$$

$$Y = (MFLM / a) * (X - MFLM - MFLS) \quad (3)$$

όπου X συνολική ροή, Y η προκύπτουσα από την εξίσωση ροή συστατικού (πραγματική), MFLM η μεταβαλλόμενη εικονική ροή του συστατικού στη συγκεκριμένη παραμετρική ανάλυση, MFLS η σταθερή ροή του έτερου συστατικού για το ρεύμα του νερού, b μία σταθερά και a η σταθερή αρχική ποσότητα νερού. Τα X και Y που προκύπτουν αποτελούν τα δεδομένα συνολικής παροχής και παροχής εισόδου συστατικού αντίστοιχα, και έτσι μπορούμε να προχωρήσουμε στο 2<sup>ο</sup> βήμα

Σε περίπτωση που τα δεδομένα που μας δίνονται είναι συνολικής παροχής στην είσοδο της διεργασίας συναρτήσει της παροχής εισόδου του συστατικού (Σχήμα 11), μπορούμε να παραλείψουμε αυτό το βήμα και να ξεκινήσουμε από το επόμενο.



Σχήμα 11: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου συστατικού

## 2<sup>ο</sup> Βήμα - Προσδιορισμός συγκεντρώσεων εισόδου και εξόδου

Πραγματοποιείται καινούρια παραμετρική ανάλυση, όπου οι εξισώσεις συνολικής παροχής εισόδου - παροχής εισόδου συστατικού εισάγονται μαζί σε μορφή Fortran, ενώ παράλληλα μεταβάλλονται, ταυτόχρονα αυτή τη φορά, οι ροές των δύο συστατικών στα όρια της μεταβλητής Y (προκύπτουσα ροή συστατικού). Από τη στιγμή όμως που έχουμε δύο εξισώσεις οι οποίες δίνουν τη συνολική ροή (μία για κάθε συστατικό), θα έχουμε και δύο διαφορετικές τιμές για την ολική ροή. Προκειμένου να υπάρξει η μεγαλύτερη δυνατή ασφάλεια στον υπολογισμό της ελαχιστοποίησης του νερού επιλέγουμε τη μεγαλύτερη από τις δύο. Έχουμε, λοιπόν,

$$X_i = c * (MFLC_i) + d \quad (4)$$

$$X = MAX(X_i) \quad (5)$$

$$MFLW = X - \sum_i MFLC_i \quad (6)$$

όπου  $X_i$  η συνολική ροή που απαιτείται στο ρεύμα εισόδου προκειμένου η συγκέντρωση συστατικού του προϊόντος στην έξοδο να διατηρείται εντός των επιθυμητών ορίων  $MFLC_i$  οι μεταβαλλόμενες ροές των διαλυμένων ουσιών και  $MFLW$  η ροή νερού.

Από τα ισοζύγια μάζας που προκύπτουν, ωστόσο, γίνεται εμφανές ότι αν και στον πίνακα των αποτελεσμάτων το ρεύμα  $MFLW$  (νερό στο ρεύμα εισόδου) έχει τις τιμές που προκύπτουν από τον παραπάνω αλγόριθμο, όλα τα αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης (νερό στο ρεύμα εξόδου) έχουν προκύψει χρησιμοποιώντας ως δεδομένο την αρχική σταθερή τιμή του νερού στην είσοδο. Η τιμή δηλαδή του  $MFLW$  δίνεται εικονικά μόνο. Για να μπορούμε όμως να έχουμε σωστή εκτίμηση της διεργασίας, πρέπει η κάθε τιμή συγκέντρωσης των συστατικών να υπολογιστεί με βάση την προκύπτουσα σωστή ποσότητα νερού.

Για να υπερβούμε αυτό το εμπόδιο, πραγματοποιείται μία τρίτη παραμετρική ανάλυση, όπου εισάγονται στο Aspen, σαν τρίτη μεταβαλλόμενη μεταβλητή, εκτός από τα δύο οξέα και όλες οι τιμές ροής νερού που υπολογίστηκαν στο παραπάνω βήμα.

Από την παραμετρική ανάλυση προκύπτουν συνολικά  $n \cdot n$  σημεία, από το σύνολο των πιθανών συνδυασμών των  $n$  τιμών ζευγών οξέων και  $n$  τιμών νερού. Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων περιέχονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1: Συγκέντρωση συστατικών στα ρεύματα εισόδου και εξόδου (kg συστατικού /kg νερού)

A/A	Συγκέντρωση συστατικού 1 εισόδου	Συγκέντρωση συστατικού 2 εισόδου	Συγκέντρωση συστατικού 1 εξόδου	Συγκέντρωση συστατικού 2 εξόδου
1	0	0	0,117	0,012
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
v+1	...	...	...	...
v+2	0	0,014	0,117	0,023
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
2v+1	...	...	...	...
2v+2	...	...	...	...
2v+3	0	0,028	0,118	0,035
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
3v+1	...	...	...	...
3v+2	...	...	...	...
3v+3	...	...	...	...
3v+4	0	0,043	0,118	0,045
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
v*v	0,066	0,010	0,090	0,012

Επειδή είχαμε  $v$  ζεύγη τιμών συστατικών και άλλες τόσες τιμές ροής νερού, παρατηρούμε ότι εάν χωρίσουμε την κάθε στήλη που προκύπτει (π.χ. στήλη συγκέντρωσης εισόδου συστατικού 1 με  $v^2$  στοιχεία) σε ισομήκειες στήλες των  $v$  τιμών η κάθε μία, δημιουργείται ένας  $v \times v$  πίνακας, του οποίου τα διαγώνια στοιχεία αποτελούν τις ζητούμενες τιμές.

Γράφοντας στο Matlab τις κατάλληλες εντολές ( Παράρτημα Β), ξεδιαλέγονται τα στοιχεία της διαγωνίου του και τοποθετούνται σε ξεχωριστή στήλη. Έτσι, προκύπτουν οι τιμές συγκέντρωσης εξόδου και εισόδου για το κάθε συστατικό (πίνακας 2). Έχουμε, δηλαδή, τα απαραίτητα στοιχεία προκειμένου να εξαχθούν οι σχέσεις

$$C_{εξ.συστ.1} = f(C_{εισ.συστ.1}, C_{εισ.συστ.2}) \quad \text{και} \quad C_{εξ.συστ.2} = f(C_{εισ.συστ.1}, C_{εισ.συστ.2}).$$

Πίνακας 2: Συγκέντρωση συστατικών στα ρεύματα εισόδου και εξόδου (kg/kg)

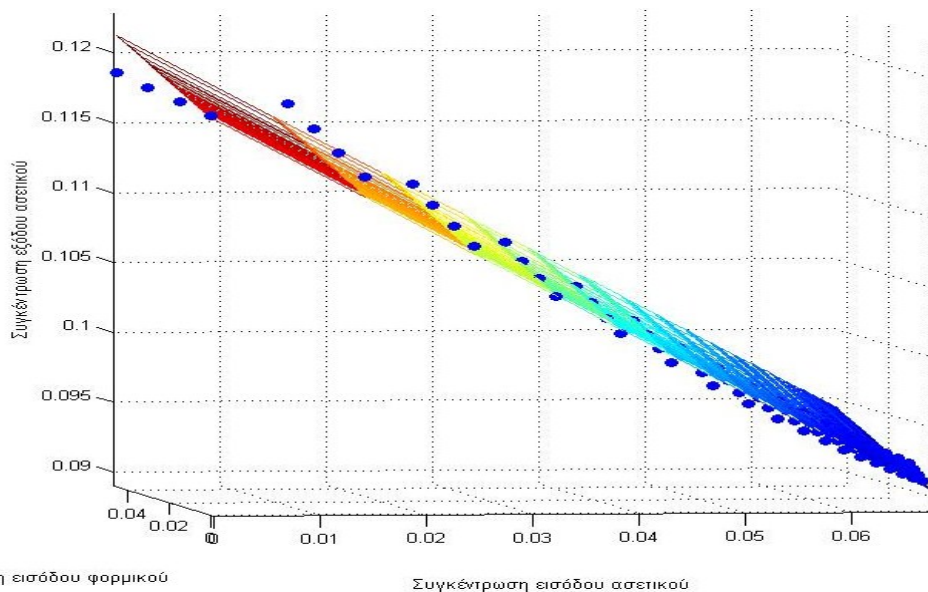
A/A	Συγκέντρωση εισόδου συστατικού 1	Συγκέντρωση εισόδου συστατικού 2	Συγκέντρωση εξόδου συστατικού 1
1	0	0	0,117
v+2	0	0,014	0,117
2v+3	0	0,028	0,118
3v+4	0	0,043	0,118
4v+5	0,014	0	0,112
5v+6	0,014	0,012	0,113
6v+7	0,014	0,025	0,115
7v+8	0,014	0,038	0,116
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
v*v	0,066	0,01	0,09

### 3<sup>ο</sup> Βήμα - Προσδιορισμός εξισώσεων μεταφοράς μάζας

Στη συνέχεια εξετάζεται πόσο καλά προσεγγίζονται τα συγκεκριμένα σημεία από ένα πολυώνυμο το οποίο δημιουργείται στο MATLAB (Παράρτημα Γ), με βάση τα παραπάνω σημεία.

Οι εξαρτημένες μεταβλητές είναι οι συγκεντρώσεις των συστατικών στην είσοδο και η ανεξάρτητη η συγκέντρωση του ενός από τα δύο στην έξοδο. Παράλληλα με την εξαγωγή της σχέσης, δημιουργείται και το αντίστοιχο τρισδιάστατο διάγραμμα.

Η προσέγγιση αυτή, αρχικά γίνεται για πολυώνυμα α' βαθμού. Το διάγραμμα του πολυωνύμου που προσεγγίζει τα σημεία παρατίθεται στο σχήμα 12.



Σχήμα 12: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου συστατικού 1-συγκεντρώσεων εισόδου συστατικών 1 κ' 2 για γραμμική εξίσωση

Η αντιπροσωπευτική εξίσωση του διαγράμματος που προκύπτει είναι η  $y=a-b*x_1+c*x_2$ , όπου  $x_1, x_2$  οι συγκεντρώσεις εισόδου των συστατικών, και  $y$  η συγκέντρωση στην έξοδο.

Για να επαληθευτεί η ακρίβεια της προσέγγισης, αντικαθιστούμε τις μεταβλητές  $x_1, x_2$  με τις τιμές τους από τον πίνακα 2 και βρίσκουμε μία νέα τιμή, έστω  $y_2$ . Η διαφορά  $(y- y_2)^2$  (όπου  $y$  η πειραματική συγκέντρωση του συστατικού στην έξοδο και  $y_2$  η θεωρητική) δείχνει το σφάλμα για τη συγκεκριμένη τιμή. Ένα τέτοιο παράδειγμα για γραμμική συνάρτηση έχουμε στον πίνακα 3:

Πίνακας 3: Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για γραμμική εξίσωση (kg/kg)

Συγκέντρωση ασετικού ΡΟ28 (y)	Προσέγγιση γραμμικής εξίσωσης( $y_2$ )	Σφάλμα προσέγγισης σημείου
0,117	0,117	2,5E-08
0,117	0,118	5,6E-07
0,118	0,119	2,8E-06
0,118	0,121	6,7E-06
.	.	.
.	.	.
0,090	0,090	2,8E-07

Το συνολικό σφάλμα της εξίσωσης ισούται με το άθροισμα των επιμέρους σφαλμάτων. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για εξισώσεις μεγαλύτερου βαθμού ( συνήθως έως τρίτου), μέχρι να καταλήξουμε στην εξίσωση που παράγει το μικρότερο σφάλμα.

Οι εξισώσεις που προκύπτουν, χρησιμοποιούνται στα στάδια III και IV που ακολουθούν.

## ΣΤΑΔΙΟ II-ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΟΧΩΝ

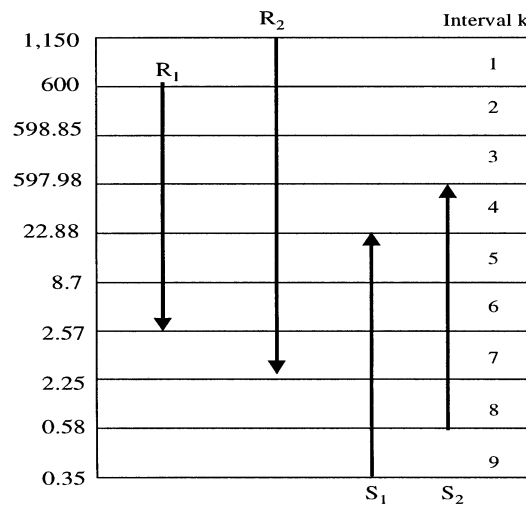
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, από το συγκεκριμένο στάδιο δε γίνεται να υπάρξει αναλυτική προσέγγιση του συνόλου του δικτύου που θα δημιουργηθεί, αλλά μόνο αρχική εκτίμηση για τη ζητούμενη ποσότητα νερού. Επιπλέον, ακριβώς επειδή δεν είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με την ύπαρξη και εύρεση λύσης, θα μπορούσε κάλλιστα να έχει παραλειφθεί ή να είναι το τελευταίο κατά σειρά που πραγματοποιείται και να χρησιμοποιηθεί σε περίπτωση που δεν παράγεται αποτέλεσμα, σαν εναλλακτικός τρόπος προσέγγισης λύσης ή για τη βελτίωση της ήδη υπάρχουσας. Ωστόσο, επειδή η προσέγγιση των στόχων είθισται να προηγείται της κύριας μεθοδολογίας, έχει τοποθετηθεί σαν το πρώτο κατά σειρά βήμα.

Για τον προσδιορισμό των στόχων του προβλήματος, θα χρησιμοποιηθεί η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε πιο πάνω, μέσω της κατασκευής γραφήματος διαστημάτων συγκέντρωσης (CID- Concentration Interval Diagram) (Vallianatos et al,1989).

Η συγκεκριμένη μεθοδολογία τροποποιείται, προκειμένου να καταστεί αντιπροσωπευτικότερη του προβλήματος που επεξεργαζόμαστε. Αντί η μεταφορά μάζας να

θεωρηθεί αυθαίρετα ως γραμμική συνάρτηση, η αλληλεπίδραση των συστατικών υπολογίζεται μέσω των σχέσεων που εξάγονται στο Στάδιο II. Πιο συγκεκριμένα, κατά το τον υπολογισμό των σταθερών ανάσχεσης  $RR_{c,i} = 1 - (Cin_{c,i}^{max} / Cout_{c,i}^{max})$ , οι  $Cout_{c,i}^{max}$  υπολογίζονται με βάση τις συγκεκριμένες εξισώσεις. Οι  $Cin_{c,i}^{max}$  είναι οι αυξημένες συγκεντρώσεις εισόδου που προέκυψαν κατά το στάδιο I.

Όσον αφορά τη γραφική απεικόνιση του μοντέλου μεταφόρτωσης, τοποθετούνται κατά φθίνουσα σειρά οι τιμές συγκέντρωσης εισόδου και εξόδου, οι οποίες αποτελούν και τα όρια των διαστημάτων συγκέντρωσης. Τα ρεύματα των οποίων η συγκέντρωση αυξάνεται παριστάνονται με ανοδική φορά, ενώ αυτά που κατέρχονται είναι τα ρεύματα πλούσια σε συστατικά, των οποίων η συγκέντρωση μειώνεται. Ένα τέτοιο παράδειγμα έχουμε στο Σχήμα 13.



Σχήμα 13: Γραφική απεικόνιση ρευμάτων σε σύνθετο γράφημα.

Είναι προφανές, ότι σε μια υπόθεση εργασίας όπως αυτή που εξετάζεται, στην οποία τα ρεύματα νερού χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση συστατικών, θα υπάρχουν μόνο ανοδικά βέλη.

Στη συνέχεια, γράφονται τα ισοζύγια που αντιπροσωπεύουν τη ροή μάζας από και προς τα διαστήματα συγκέντρωσης και ζητείται από τον αλγόριθμο να υπολογίσει την ελάχιστη παροχή νερού που απαιτείται.

Τα ισοζύγια αυτά είναι

$$r_{c,i,kc} - r_{c,i,kc-1} + \sum_j W_{c,i,j,kc} \geq WP_{c,i,kc} \quad (7)$$

$$WW_{c,j,kc} = L(j) * (Cup_{kc} - Cloc_{kc}) \quad (8)$$

$$\sum_{kc} W_{c,i,j,kc} = W_{c,i,j}^{TOT} \quad (9)$$



$$\sum_i W_{c,i,j,k} = WW_{c,j,k} \quad (10)$$

$$W_{c,i,j}^{TOT} = U_{c,i,j} * Y_{c,i,j} \quad (11)$$

$$Y_{c,i,j}^R = Y_{c,i,j} \quad (12)$$

$$Y_{c,i,j}^R = Y_{i,j}^T \quad (13)$$

όπου

c: τα εξεταζόμενα συστατικά

i: οι εξεταζόμενες διεργασίες

j: τα ρεύματα νερού

kc: τα διαστήματα συγκέντρωσης (intervals)

$r_{c,i,kc}$ : η μάζα που βγαίνει από το interval kc της διεργασίας i και κατευθύνεται προς το interval kc+1 της διεργασίας i για το συστατικό c

$W_{c,i,j,kc}$ : η μάζα που ανταλλάσσεται ανάμεσα σε μια διεργασία i και μια πηγή νερού j σε ένα interval kc για το συστατικό c

$W_{c,i,kc}^P$ : η μάζα που μεταφέρεται μέσω ενός interval από τη διεργασία i για το συστατικό c

$W_{c,j,kc}^W$ : μάζα που μεταφέρεται μέσω ενός interval στην πηγή νερού j για το συστατικό c

$L_j$ : η παροχή νερού στο δίκτυο

$Cup_{c,kc}$ : άνω όριο συγκέντρωσης interval για το συστατικό c

$Clo_{c,kc}$ : κάτω όριο συγκέντρωσης interval για το συστατικό c

$W_{c,i,j}^{TOT}$ : συνολική μάζα που ανταλλάσσεται μεταξύ μιας διεργασίας i και μιας πηγής νερού j για το συστατικό c

$Y_{c,i,j}^R, Y_{i,j}^T, Y_{c,i,j}$ : σταθερές που εξασφαλίζουν την κοινή παρουσία των δύο συστατικών σε κάποιο interval, ή διεργασία

Η εξίσωση (7) εκφράζει τα ισοζύγια μάζας σε κάθε interval, ενώ η (9) περιορισμούς για τη μάζα που μεταφέρεται στα εξερχόμενα ρεύματα νερού μέσα στα διάφορα intervals. Η (8) τη συνολική ποσότητα νερού που απαιτείται για να μεταφερθεί η μάζα που κατευθύνεται από τα intervals στα εξερχόμενα ρεύματα νερού. Η (10) υπολογίζει τη συνολική ποσότητα οξέος που ανταλλάσσεται ανάμεσα στις πηγές νερού και τις διεργασίες. Οι υπόλοιπες(11)-(13) εξασφαλίζουν πως οι υπολογισμοί και οι σχέσεις για το κάθε οξύ γίνονται πλέον σε κοινά intervals, και όχι σε ξεχωριστά.

Αξίζει, επίσης, να σημειωθεί ότι το αρχικό μοντέλο των Vallianatos et al (1999) καταπιάνεται μόνο με μικρές ποσότητες συστατικών, σε αντίθεση με το παρόν τροποποιημένο μοντέλο που εξετάζει τη λειτουργία βίο-δωλιστηρίου και επομένως χρησιμοποιεί μεγαλύτερες ποσότητες.

### ΣΤΑΔΙΟ ΙΙΙ- ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΙΚΤΥΩΝ

Δημιουργείται στο GAMS ένα μοντέλο υπερδομής το οποίο περιλαμβάνει το σύνολο των ισοζυγίων μάζας νερού και συστατικών σε κάθε διεργασία, τις πιθανές συνδέσεις των διάφορων διεργασιών μεταξύ τους, τις εξισώσεις-περιορισμούς στις οποίες καταλήξαμε κατά το στάδιο ΙΙ καθώς και άλλους περιορισμούς που μπορεί να προκύπτουν την ίδια τη βιομηχανική εγκατάσταση. Με αυτά τα δεδομένα, ζητείται από το πρόγραμμα να ελαχιστοποιήσει την ελεύθερη μεταβλητή που είναι η παροχή καθαρού νερού.

Οι εξισώσεις που περιγράφουν το μοντέλο είναι οι ακόλουθες

$$\sum_i F_i = Eis \quad (14)$$

$$F_i^{in} = F_i + F_i^{dist} + \sum_j F_{j,i} \quad \forall i \neq j \quad (15)$$

$$F_i^{out} = F_i^w + \sum_j F_{i,j}^{out} \quad \forall i \neq j \quad (16)$$

$$C_{i,c}^{eis} * F_i^{in} = \sum_j C_{j,c}^{eks} * F_{j,i}^{out} + F_i^{dist} * C_c^d \quad (17)$$

$$F^{ww} = \sum_i F_i^w \quad (18)$$

$$m_{i,c} = F_i^{out} * C_{i,c}^{eks} - F_i^{in} * C_{i,c}^{eis} \quad (19)$$

$$F_i^{out} = a * F_i^{in} - b \quad (20)$$

όπου  $a=1$  και  $b=0$  όταν δεν υπάρχουν απώλειες νερού

$$F^d = \sum_i F_i^{dist} \quad (21)$$

$$C_{i,c}^{eis} \leq C_{i,c}^{eis \max} \quad (22)$$

$$C_{i,c}^{eks} \leq C_{i,c}^{eks \max} \quad (23)$$

$$C_{i,j}^{eks} = f(C_{i,j}^{eis} + C_{j,i}^{eis}) \quad (24)$$

$$C_{j,i}^{eks} = f(C_{i,j}^{eis} + C_{j,i}^{eis}) \quad (25)$$

$Eis$  η συνολική παροχή καθαρού νερού στο δίκτυο

$F_i$  η παροχή καθαρού νερού στην εκάστοτε διεργασία

- $F_i^{in}$  η συνολική παροχή νερού στη συγκεκριμένη διεργασία
- $F_i^{dist}$  η παροχή αποσταγμένου νερού σε συγκεκριμένη διεργασία
- $F_{i,j}^{out}$  παροχή νερού από τη διεργασία i στη διεργασία j
- $F_i^{oout}$  η συνολική ποσότητα νερού που εξέρχεται από τη διεργασία
- $F_i^w$  η ποσότητα νερού κάθε διεργασίας που απορρίπτεται
- $C_{i,c}^{eis}$  η συγκέντρωση του οξέος c στην είσοδο της διεργασίας i
- $C_{i,c}^{eks}$  η συγκέντρωση του οξέος c στην έξοδο της διεργασίας i
- $F_i^{dist}$  η ποσότητα αποσταγμένου νερού που παρέχεται στη διεργασία
- $F^d$  η συνολική ποσότητα αποσταγμένου νερού που παρέχεται στο δίκτυο
- $C_c^d$  η συγκέντρωση του οξέος c του αποσταγμένου νερού
- $F^{ww}$  η συνολική ποσότητα νερού που απορρίπτεται από το δίκτυο
- $m_{i,c}$  η ποσότητα οξέος που πρέπει να απομακρυνθεί από την κάθε διεργασία
- $C_{i,c}^{eis\ max}$  η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του οξέος c στην είσοδο της διεργασίας i
- $C_{i,c}^{eks\ max}$  η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του οξέος c στην έξοδο της διεργασίας i

Οι εξισώσεις (15),(16) αποτελούν τα ισοζύγια μάζας του νερού στην είσοδο και την έξοδο της κάθε διεργασίας, ενώ οι (14),(18)είσοδο και την έξοδο του συστήματος που εξετάζεται. Η εξίσωση (17) εκφράζει το ισοζύγιο μάζας οξέος στην κάθε διεργασία. Η εξίσωση (19) δίνει το ισοζύγιο μάζας οξέος στο εσωτερικό της κάθε διεργασίας, ενώ η (20) τα ισοζύγια μάζας νερού στο εσωτερικό της κάθε διεργασίας.

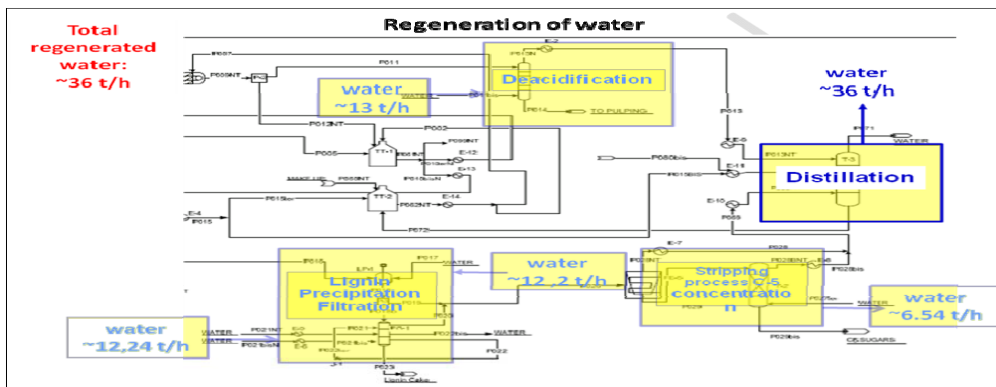
Η (21) απλώς δείχνει το σύνολο του αποσταγμένου νερού που δημιουργείται.

Οι (22)-(23) περιορίζουν τις συγκεντρώσεις (πραγματικές και εικονικές) εντός των επιθυμητών ορίων. Τέλος, οι (24)-(25) αποτελούν τις σχέσεις που εξήχθησαν στο προηγούμενο στάδιο και δείχνουν τον τρόπο που επηρεάζεται η συγκέντρωση εξόδου του κάθε συστατικού συναρτήσει της συγκέντρωσης και των δύο συστατικών στην είσοδο.

Παρ' όλα αυτά η συγκεκριμένη μεθοδολογία δεν είναι απαλλαγμένη από παραδοχές. Πρώτα απ' όλα υποθέτουμε συνθήκες συνεχούς ροής. Επιπλέον, λόγω των διάφορων υπολογισμών που έγιναν στο πρόγραμμα προσομοίωσης Aspen Plus, τα αποτελέσματα που έχουν παραχθεί είναι βασισμένα στη θερμοδυναμική ιδανικότητα που υποθέτει η Aspen, αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα σφάλματος, λόγω απόκλισης από τις πραγματικές συνθήκες των διεργασιών.

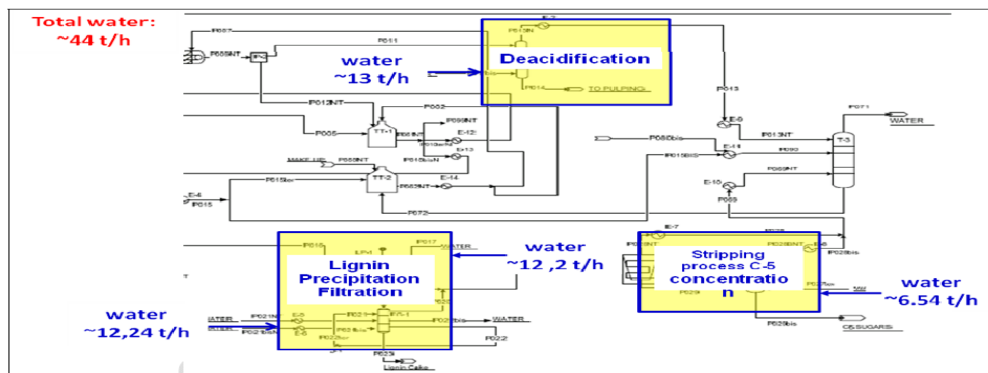
## 4 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Η βιομηχανική εγκατάσταση που εφαρμόζεται η παραπάνω μεθοδολογία είναι του BIOCORE. Αξίζει να παρατηρηθεί ότι, όπως φαίνεται και από σχήματα που ακολουθούν, από το σύνολο των διεργασιών που βρίσκονται στη βιομηχανική εγκατάσταση, εξετάζονται μόνο αυτές στις οποίες υπάρχει χρησιμοποίηση και ανταλλαγή μεγάλων ποσοτήτων νερού.



Σχήμα 14: Απεικόνιση δικτύου νερού της βιομηχανικής εγκατάστασης σε περίπτωση χρήσης αποσταγμένου νερού.

Σε περίπτωση που δεν έχουμε επαναχρησιμοποίηση αποσταγμένου νερού το δίκτυο τροποποιείται σε αυτό του σχήματος 15.



Σχήμα 15: Απεικόνιση δικτύου νερού της βιομηχανικής εγκατάστασης στην περίπτωση απουσίας αποσταγμένου νερού

Συνολικά, τρεις είναι οι διεργασίες που χρησιμοποιούν νερό (διεργασία απομάκρυνσης οξέων, διεργασία ιζηματοποίησης και διήθησης της λυγνίνης, διεργασία συγκέντρωσης C-5 σακχάρων) από τη βιομηχανική εγκατάσταση του BIOCORE. Η διεργασία ιζηματοποίησης-διήθησης της λυγνίνης έχει χωριστεί σε τέσσερις μεμονωμένες διεργασίες και συγκεκριμένα, την κατακράτηση λυγνίνης (Lignin Precipitation ή LP) και τρία στάδια έκπλυσης (FG stage 1, 2 and 3), διότι κάθε μια διεργασία χρησιμοποιεί διαφορετικό ρεύμα νερού. Τα εξεταζόμενα

συστατικά είναι το ασετικό (οξικό) και το φορμικό οξύ. Στη συνέχεια, παρατίθενται αναλυτικότερα οι επιμέρους διεργασίες.

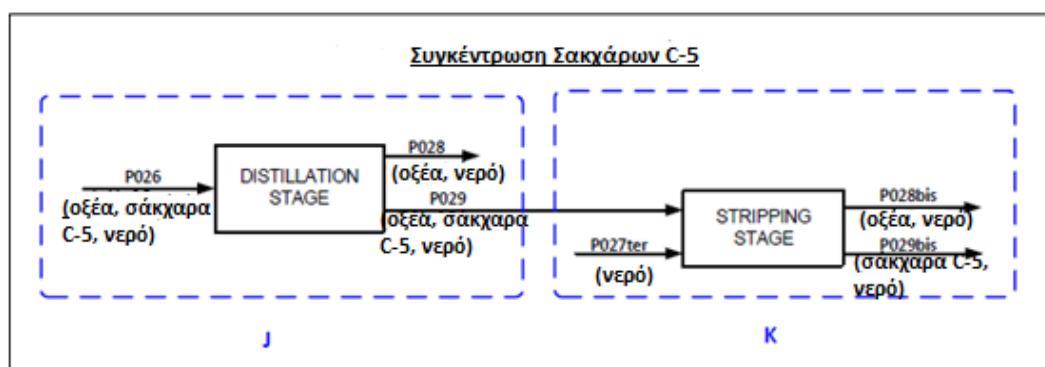
### ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΣΑΚΧΑΡΩΝ C-5

Στόχος της μονάδας είναι ο διαχωρισμός των σακχάρων C-5 από τα οξέα και το νερό.

Περιλαμβάνει δύο στάδια,

- Την απόσταξη
- Τη στήλη απογύμνωσης

Στο σχήμα παρουσιάζεται η συνολική διεργασία. Κάθε στάδιο περιβάλλεται από διακεκομμένες γραμμές [BIOCORE 1]. Το σχήμα είναι :

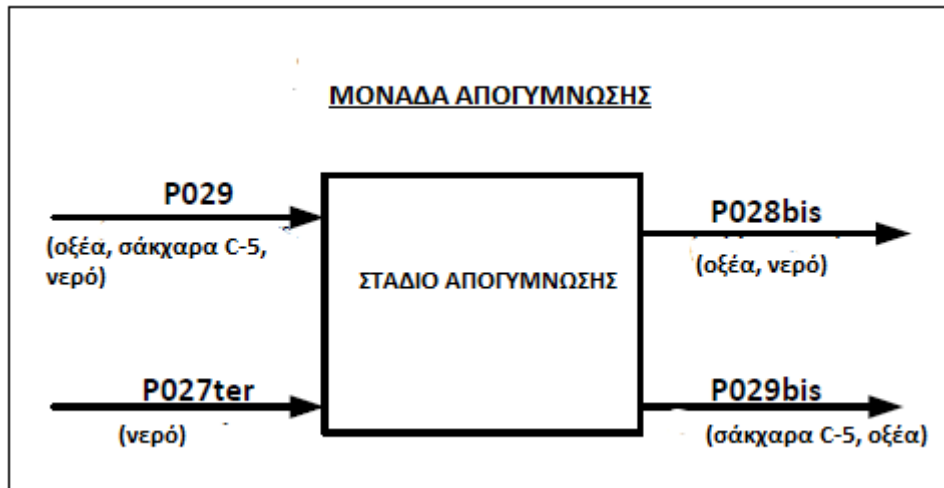


Σχήμα 16: Ενοιολογικό διάγραμμα διεργασίας συγκέντρωσης σακχάρων C-5

Επειδή σημαντική ποσότητα νερού επεξεργάζεται μόνο στη στήλη απογύμνωσης, στην ανάλυση για ελαχιστοποίηση της παροχής νερού παραβλέπεται η διεργασία της απόσταξης. Από εδώ και στο εξής, τόσο στην ανάλυση που θα ακολουθήσει όσο και στο βελτιστοποιημένο δίκτυο που θα κατασκευαστεί, για την ελαχιστοποίηση του νερού, εξετάζεται μόνο η στήλη απογύμνωσης.

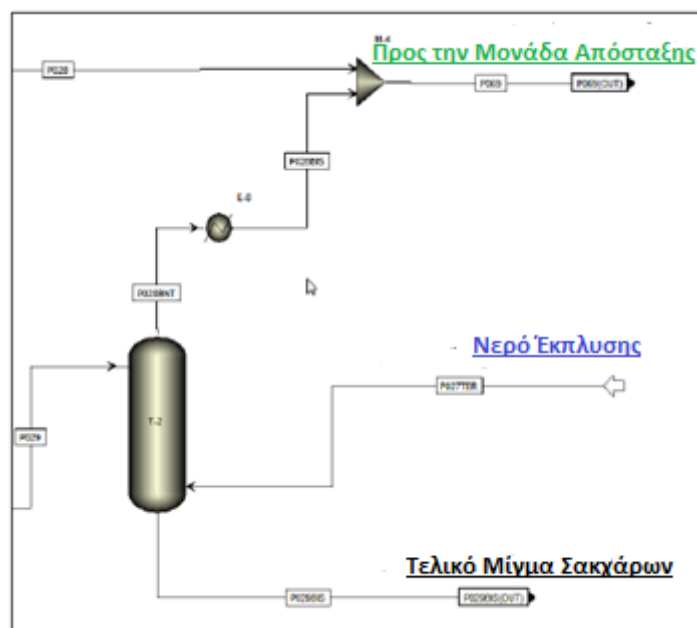
#### Στήλη απογύμνωσης

Στο στάδιο αυτό τα οξέα απομακρύνονται από το μίγμα του ρεύματος P029 με χρήση ατμού (ρεύμα P027ter). Έπειτα το ρεύμα των οξέων και νερού (P028bis) που προκύπτει υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία στην τελική μονάδα απόσταξης. Το βασικό διάγραμμα της διεργασίας παρουσιάζεται στην εικόνα **Error! Reference source not found.** 17.



Σχήμα 17: Βασικό διάγραμμα στήλης απογύμνωσης

Το διάγραμμα ροής παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα,



Σχήμα 18: Στήλη απογύμνωσης-Διάγραμμα ροής

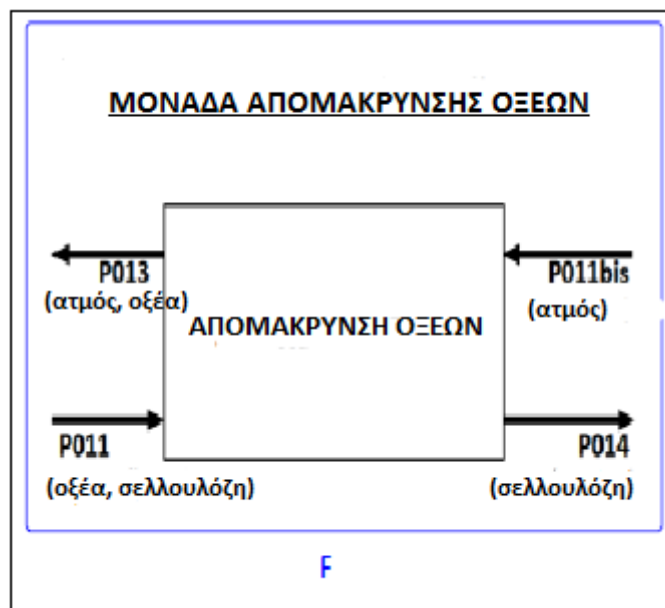
Με βάση την υπάρχουσα διεργασία

- Η στήλη αποτελείται από δύο δίσκους και δεν χρησιμοποιείται αναβραστήρας και συμπυκνωτής
- Το ρεύμα P029, που προέρχεται από την απόσταξη εισέρχεται στον πρώτο δίσκο
- Το ρεύμα P027TER τροφοδοτεί τον τρίτο δίσκο με μορφή ατμού
- Το ρεύμα P028BNT εξέρχεται από τον πρώτο δίσκο ως ατμός
- Το ρεύμα P029BIS εξέρχεται από τον τρίτο δίσκο σε υγρή μορφή

- Η πίεση στον πρώτο δίσκο είναι 0,468 atm
- Η πτώση πίεσης σε κάθε δίσκο είναι 0,01 atm. [BIOCORE 1].

## ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΟΞΕΩΝ

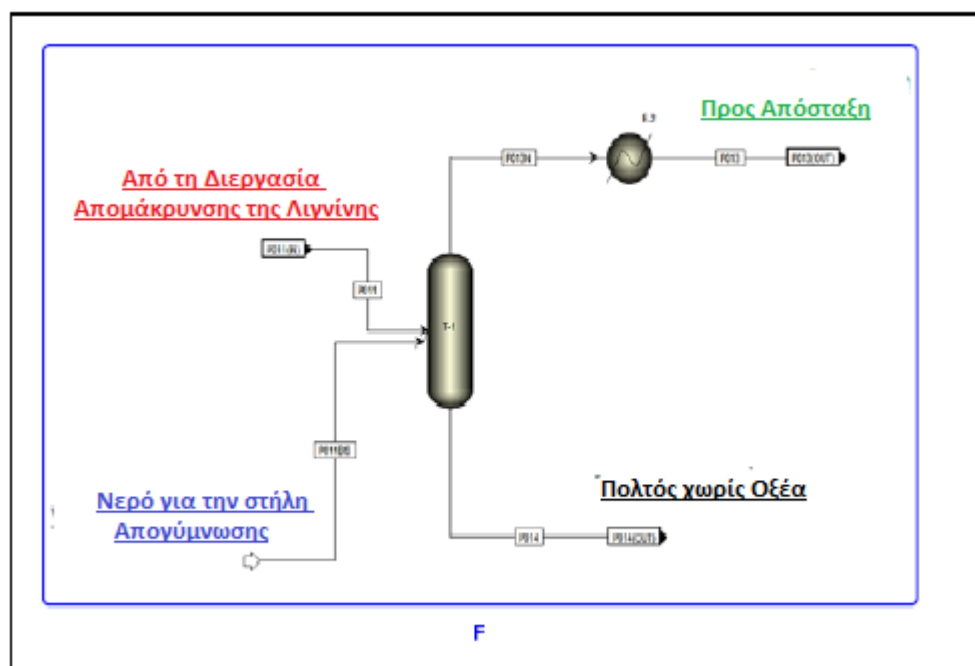
Στόχος της διεργασίας είναι η απομάκρυνση των οξέων από τον κυτταρικό πολτό πριν την διαδικασία έκπλυσης αυτού. Τα οξέα απομακρύνονται με την χρήση ατμού και στην συνέχεια ανακυκλώνονται. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με μια διαδικασία απογύμνωσης με τις ροές όπως παριστάνονται στο σχήμα. Το μίγμα οξέων και κυτταρίνης (ρεύμα P011bis) απορρέει από την μονάδα Εκχύλισης-Απομάκρυνσης της λιγνίνης, και πιο συγκεκριμένα από τη δεύτερη πρέσα (Pressing Stage II). Ο ατμός που χρησιμοποιείται στην απογύμνωση (ροή P011bis) ρέει με φορά αντίθετη του ρεύματος P013, έτσι ώστε να απομακρύνει και να διαχωρίσει τα οξέα που βρίσκονται στο ρεύμα αυτό. Έπειτα η κυτταρίνη, μαζί με στοιχεία οξέων και λιγνίνης (ρεύμα P014), αποτελούν την τροφοδοσία για την μονάδα πολτού (Pulping section) της συνολικής διεργασίας.



Σχήμα 19: Εννοιολογικό διάγραμμα διεργασίας απομάκρυνσης οξέων

### Διάγραμμα ροής

Παρουσιάζονται οι προδιαγραφές σχεδιασμού, οι παράμετροι που έχουν οριστεί και οι παραδοχές για τον περαιτέρω υπολογισμό της ροής των ρευμάτων, μετά την προσομοίωση.



Σχήμα 20: Διεργασία απομάκρυνσης οξέων-Διάγραμμα ροής

Με βάση την υπάρχουσα διεργασία,

- Η στήλη αποτελείται από τρεις δίσκους (δεν χρησιμοποιείται συμπυκνωτής και αναβραστήρας)
- Το ρεύμα P011 (που προέρχεται από την μονάδα απομάκρυνσης της λιγνίνης) τροφοδοτεί τον πρώτο δίσκο και το ρεύμα P011bis (ατμός) τον τρίτο δίσκο
- Η πίεση λειτουργίας της στήλης είναι 1atm (αμελητέα πτώση πίεσης)
- Η θερμοκρασία λειτουργίας κυμαίνεται από 90<sup>0</sup>C έως 100<sup>0</sup>C

Οι θερμοκρασίες των ρευμάτων P011 και P011bis είναι 85<sup>0</sup>C και 120<sup>0</sup>C αντίστοιχα. [BIOCORE 1]

## ΙΖΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ-ΣΥΜΠΙΕΣΗ-ΕΚΠΛΥΣΗ

### Ιζηματοποίηση

Στο στάδιο αυτό το ρεύμα των προϊόντων που προέρχεται από τους εξατμιστήρες (P016) αναμιγνύεται με νερό (P017). Έτσι η λιγνίνη αραιώνεται από 36% σε 18% w/w. Το διάγραμμα παρουσιάζεται στην Σχήμα 21 .

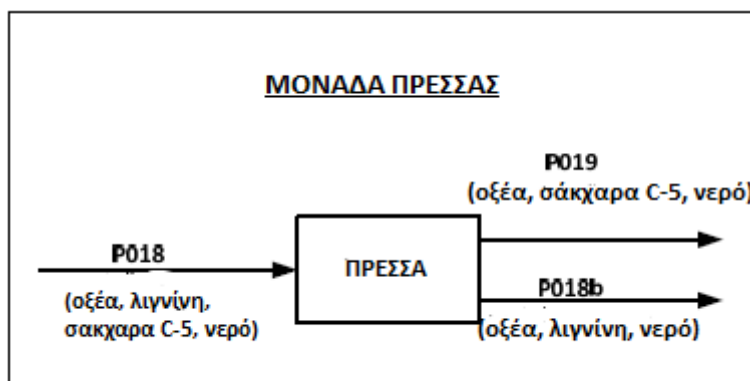




Σχήμα 21: Εννοιολογικό διάγραμμα μονάδας ιζηματοποίησης

### Διεργασία συμπίεσης

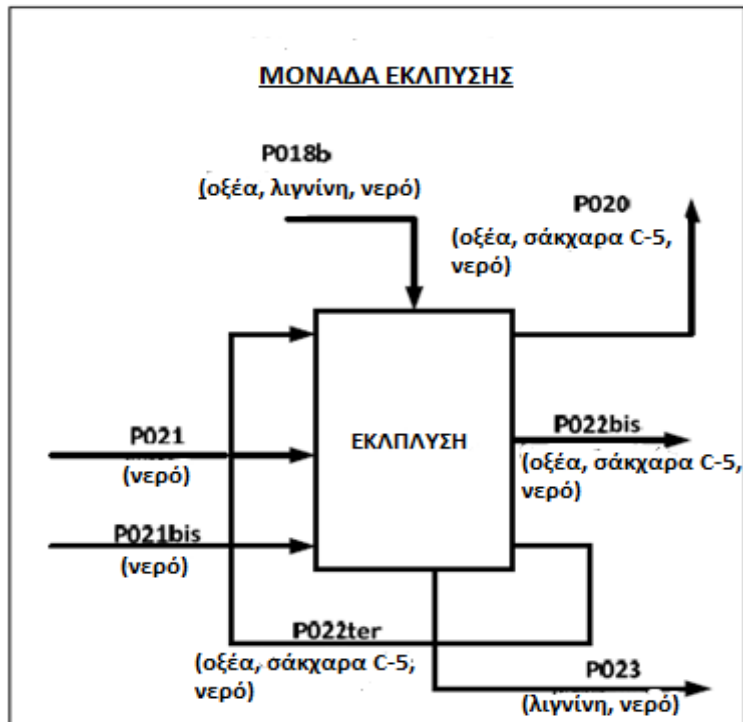
Στο στάδιο αυτό τα οξέα, το νερό και τα σάκχαρα C-5 (P019) απομακρύνονται με την χρήση πίεσης. Το εννοιολογικό διάγραμμα του σταδίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 22.



Σχήμα 22: Εννοιολογικό διάγραμμα pressing stage

### Στάδιο έκπλυσης

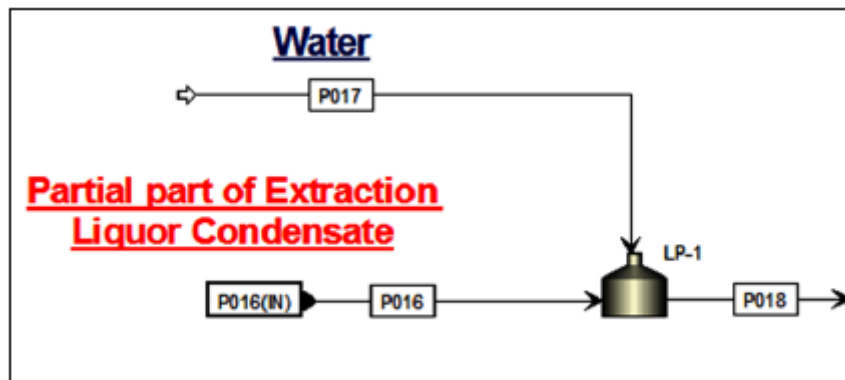
Το πλούσιο σε λιγνίνη ρεύμα (P018) διηθείται σε μία διεργασία έκπλυσης τριών σταδίων, με αποτέλεσμα την παραγωγή πολτού λιγνίνης (P023) περιεκτικότητας 64% w/w. Τα ρεύματα νερού P021 και P021bis χρησιμοποιούνται στο δεύτερο και τρίτο στάδιο αντίστοιχα. Το ρεύμα νερού το οποίο εξέρχεται από το τρίτο στάδιο (P022ter) ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται στο πρώτο. Το νερό, τα οξέα και τα σάκχαρα C-5 (P020 και P022bis) κατευθύνονται προς την διεργασία συγκέντρωσης σακχάρων για περαιτέρω κατεργασία. Το εννοιολογικό διάγραμμα παρουσιάζεται στην **Error! Reference source not found.** 23.



Σχήμα 23: Εννοιολογικό διάγραμμα μονάδας έκπλυσης

### Μονάδα ιζηματοποίησης

Το διάγραμμα ροής παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα,



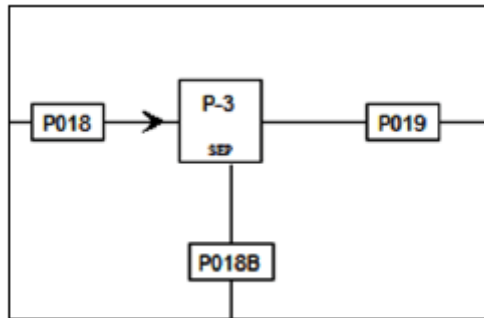
Σχήμα 24: Ιζηματοποίηση-Διάγραμμα ροής

Με βάση την υπάρχουσα διεργασία ,

- Η θερμοκρασία λειτουργίας του εναλλάκτη είναι  $50^{\circ}\text{C}$
- Η πίεση λειτουργίας είναι 1atm
- Το ρεύμα νερού (P017) εισέρχεται στους  $15^{\circ}\text{C}$  (1atm) με παροχή 12,91 tn/hr. Περιέχει 12,2 tn/hr νερό και 0,73 tn/hr οξέα. [BIOCORE 1].

### Μονάδα συμπίεσης

Το διάγραμμα ροής παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα,



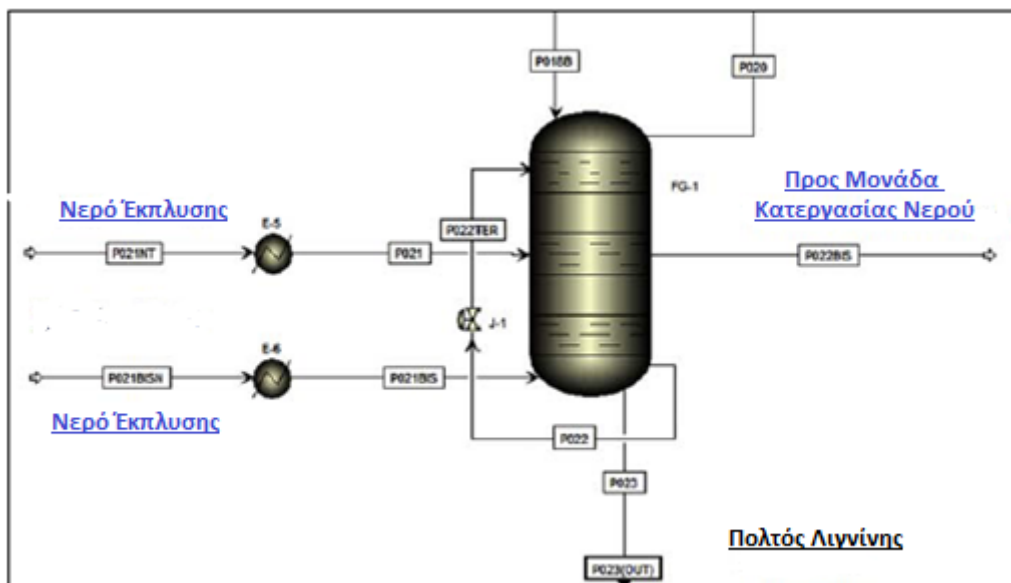
Σχήμα 25: Pressing stage-Διάγραμμα ροής

Με βάση την υπάρχουσα διεργασία, η σύσταση του ρεύματος εξόδου P018b με συνολική ροή 7,08 tn/hr έχει οριστεί ως εξής

- 1,64 tn/hr νερό
- 0,42 tn/hr οξέα
- 0,46 tn/hr ξυλόζη
- 4,56 tn/hr λιγνίνη. [BIOCORE 1].

### Μονάδα έκπλυσης

Η διήθηση της λιγνίνης έχει σχεδιαστεί ως μια μονάδα έκπλυσης πολλών σταδίων. Το διάγραμμα ροής παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα,



Σχήμα 26: Μονάδα έκπλυσης-Διάγραμμα ροής

Με βάση την υπάρχουσα διεργασία,

- Η μονάδα αποτελείται από τρία στάδια
- Η πίεση λειτουργίας είναι 3 bars

- Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι 50°C
- Στο πρώτο στάδιο εισέρχονται τα ρεύματα P018b, P022ter και P020
- Στο δεύτερο στάδιο εισέρχονται τα ρεύματα P021 και P022bis
- Στο τρίτο στάδιο εισέρχονται τα ρεύματα P021bis, P023 και P022
- Το νερό που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των οξέων παρέχεται από τα ρεύματα P021 και P021bis, με ροή 6,12 tn/hr το κάθε ένα. [BIOCORE 1].

Για την απλοποίηση της ανάλυσης η συνολική διεργασία Ιζηματοποίησης και Διήθησης της λιγνίνης χωρίζεται σε δύο τμήματα, κάθε ένα από τα οποία περιλαμβάνει

- Τμήμα Α: μονάδα ιζηματοποίησης και την πρέσα
- Τμήμα Β: μονάδα έκπλυσης

Για το τμήμα Α δεν έχει γίνει καμία μελέτη επομένως τα δεδομένα του θα χρησιμοποιηθούν ως έχουν. Αντιθέτως, στο τμήμα Β, θα πραγματοποιηθεί η ανάλυση που έγινε και στις παραπάνω διεργασίες. Πιο συγκεκριμένα, στο τμήμα της έκπλυσης υπάρχουν δύο εισερχόμενα ρεύματα νερού, τα P021 και P021bis. Το P021, όμως, δεν επιδέχεται αύξηση του ελάχιστου ορίου συγκέντρωσης (Καραγιαννάκης Παναγιώτης, 2012), με αποτέλεσμα η προκαταρκτική ανάλυση για αύξηση των ορίων της συγκέντρωσης εισόδου να περιορίζεται στο ρεύμα P021bis.

Στην συνέχεια, παρατίθενται τα δεδομένα που διαθέτει η εταιρεία και αφορούν τη βιομηχανική εγκατάσταση του BIOCORE. Στους παρακάτω πίνακες, εμφανίζονται τα δεδομένα, όπως προκύπτουν κατά τη λειτουργία της βιομηχανίας, και αφορούν το ποσό της μάζας που μεταφέρεται σε κάθε διεργασία, τις συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου και την περιοριστική ροή νερού, για κάθε συστατικό και διεργασία ξεχωριστά.

Πίνακας 4: Δεδομένα ρευμάτων νερού για την απομάκρυνση του ασετικού οξέος

Ασετικό Οξύ-Ρεύματα Νερού					
Όνομα Διεργασίας	Αριθμός Διεργασίας	Φορτίο Ρυπαντή (g/h)	Συγκέντρωση Εισόδου (ppm)	Συγκέντρωση Εξόδου (ppm)	Περιοριστική ροή νερού (t/h)
Απομάκρυνση Οξέων	1	6353000	34082,11	622525,4	10,21
Ιζηματοποίηση-Κατακάθιση Λιγνίνης	2	3835737	38654,08	402934,86	9,52
Στάδιο Έκπλυσης 1	3	216616	328,87	39861,23	5,43
Στάδιο Έκπλυσης 2	4	2060	0	337,04	6,11
Στάδιο Έκπλυσης 3	5	2012	0	329,18	6,11
Συγκέντρωση Σακχάρων C-5/Στάδιο Απογύμνωσης	6	1204864	0	188038,37	6,41

Πίνακας 5: Δεδομένα ρευμάτων νερού για την απομάκρυνση του φορμικού οξέος

Φορμικό Οξύ-Ρεύματα Νερού					
Όνομα Διεργασίας	Αριθμός Διεργασίας	Φορτίο Ρυπαντή (g/h)	Συγκέντρωση Εισόδου (ppm)	Συγκέντρωση Εξόδου (ppm)	Περιοριστική ροή νερού (t/h)
Απομάκρυνση Οξέων	1	3865490	18590,24	373158,52	10,9
Ιζηματοποίηση-Κατακράθιση Λιγνίνης	2	45800	21091,51	28329,73	6,33
Στάδιο Έκλυσης 1	3	81849	124,22	15061,64	5,48
Στάδιο Έκλυσης 2	4	778	0	127,29	6,11
Στάδιο Έκλυσης 3	5	760	0	124,34	6,11
Συγκέντρωση Σακχάρων C-5/Στάδιο Απογύμνωσης	6	27656	0	4316,2	6,41

Με βάση τα δεδομένα, υπάρχει μία περιοριστική ροή νερού για κάθε οξύ σε κάθε διεργασία. Προκειμένου να υπολογίσουμε την κατανάλωση νερού από το σύνολο του συστήματος και παράλληλα να εξασφαλιστεί η ορθή λειτουργία των εξεταζόμενων διεργασιών, θεωρούμε ως περιοριστική ροή της κάθε διεργασίας, τη μεγαλύτερη από τις περιοριστικές ροές των δύο οξέων στη διεργασία. Αθροίζοντας αυτές τις επιμέρους παροχές, παρατηρούμε ότι η συνολική παροχή νερού είναι περίπου 44 τόνοι.

## 5 ΣΤΑΔΙΟ Ι-ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΣΤΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Προκειμένου να σχεδιαστεί το δίκτυο που θα ελαχιστοποιεί την παροχή καθαρού νερού, δεν αρκεί να δημιουργηθούν οι πιθανές συνδέσεις μεταξύ των διάφορων διεργασιών. Πρέπει να αναπαρασταθεί και ο τρόπος λειτουργίας της κάθε διεργασίας. Αυτό επιτυγχάνεται με την εξαγωγή των σχέσεων της συγκέντρωσης του κάθε οξέος στην έξοδο της κάθε διεργασίας συναρτήσει των συγκεντρώσεων και των δύο οξέων στην είσοδο. Για κάθε διεργασία, δηλαδή, δημιουργούνται δύο εξισώσεις της μορφής  $C_{εξ-ασ.} = f(C_{εισ-ασετ}, C_{εισ-φορμ.})$  και  $C_{εξ-φορμ.} = f(C_{εισ-ασετ}, C_{εισ-φορμ.})$ . Οι προσομοιώσεις μεταφοράς μάζας γίνονται στο εργαλείο προσομοίωσης Aspen Plus, ενώ οι δύσκολες μαθηματικοί υπολογισμοί πραγματοποιούνται με τη βοήθεια του Matlab. Στην κάθε διεργασία, θεωρούνται γνωστά τα δεδομένα συνολικής παροχής-συγκέντρωσης εισόδου προκύπτουν κατά τη διερεύνηση για τα αυξημένα όρια συγκεντρώσεων εισόδου (Καραγιαννάκης Παναγιώτης, 2012) και για μεγαλύτερη ευκολία επεξεργασίας παρατίθενται σε κάθε διεργασία ξεχωριστά.

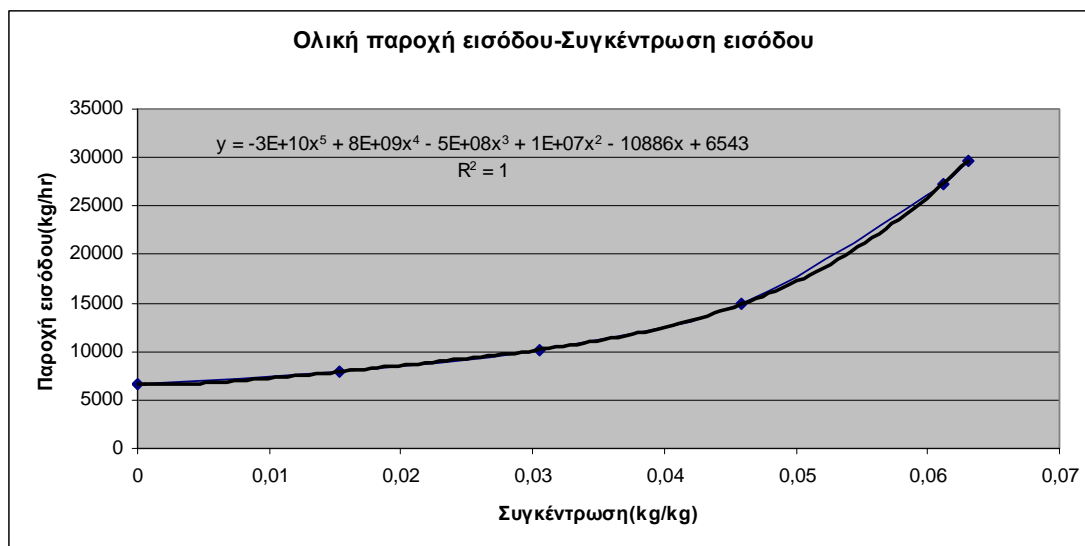
### 5.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΣΑΚΧΑΡΩΝ C-5

Σύμφωνα με τα ήδη υπάρχοντα δεδομένα, διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση του κάθε οξέος μεταβάλλεται συναρτήσει της συνολικής παροχής του ρεύματος PO27ter σύμφωνα με τις σχέσεις που ακολουθούν.

Για το ασετικό η σχέση συνολικής παροχής- συγκέντρωσης εισόδου οξέος είναι :

Πίνακας 6: Δεδομένα συγκέντρωσης εισόδου ασετικού -Συνολικής παροχής

Συγκέντρωση ασετικού PO27ter(kg/kg)	Συνολική παροχή PO27ter(kg/hr)
0	6543
0,015	7911
0,03	10192
0,045	14885
0,061	27287
0,063	29690

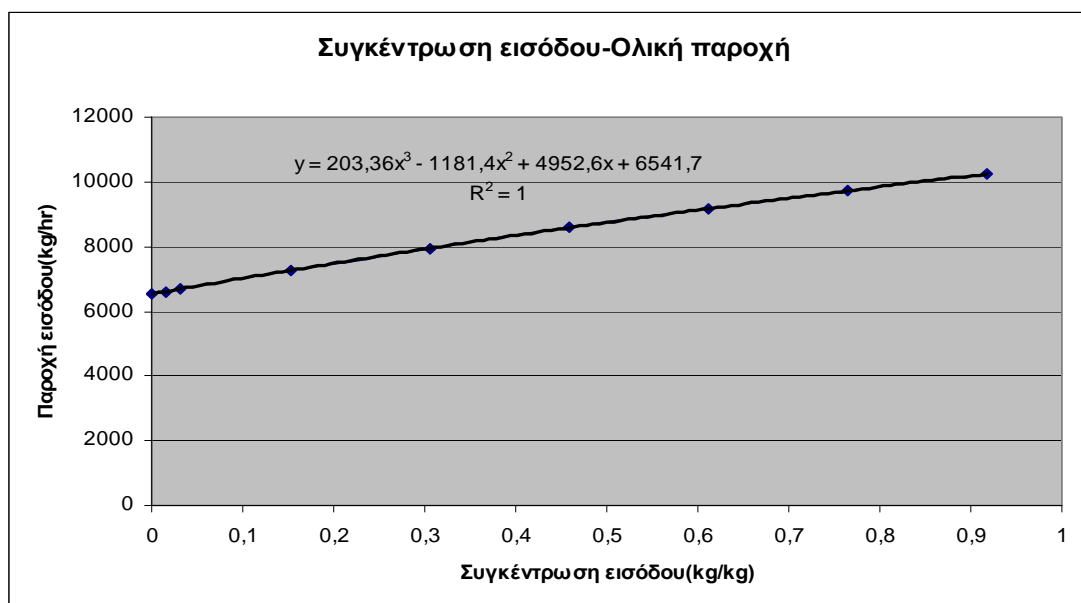


Σχήμα 27: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου ασετικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων

Για το φορμικό είναι:

Πίνακας 7: Δεδομένα συγκέντρωσης εισόδου φορμικού -Συνολικής παροχής

Συγκέντρωση φορμικού PO27ter(kg/kg)	Συνολική παροχή PO27ter(kg/hr)
0	6543
0,015	6617
0,030	6689
0,152	7272
0,305	7950
0,458	8583
0,611	9174
0,764	9726
0,917	10246



Σχήμα 28: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων

### 1<sup>ο</sup> Βήμα - Τροποποίηση δεδομένων για ευκολότερη επεξεργασία

Επειδή ,όμως, το ASPEN δε μπορεί να επεξεργαστεί συγκεντρώσεις ως δεδομένα, πρέπει να τροποποιηθούν οι υπάρχουσες εξισώσεις και από σχέσεις συγκέντρωσης οξέος-συνολικής ροής να γίνουν παροχής οξέος-συνολικής παροχής. Για να συμβεί αυτό, χρησιμοποιούμε τις παραπάνω εξισώσεις (Σχήματα 27,28), τις οποίες εισάγουμε σε μορφή Fortran, στην αντίστοιχη επιλογή του ASPEN, για τη διεργασία που εξετάζεται.

Πραγματοποιούνται λοιπόν δύο παραμετρικές αναλύσεις (μία για το ασετικό και μία για το φορμικό), όπου σε κάθε μία μεταβάλλεται η ροή του εκάστοτε οξέος ενώ διατηρείται σταθερή και ίση με 6543 kg/hr η παροχή του νερού. Σταθερή διατηρείται και η παροχή του άλλου οξέος. Στη συνέχεια, σε κάθε παραμετρική ανάλυση, εισάγεται σε μορφή Fortran, η εξίσωση που δίνει τη σχέση συγκέντρωσης οξέος – συνολικής ροής, για το εξεταζόμενο οξύ. Στις εξισώσεις οι συγκεντρώσεις γράφονται σα πηλίκο μιας ροής του οξέος (εικονική) προς τη σταθερή ροή νερού. Η πραγματική ροή του κάθε οξέος στην είσοδο είναι αυτή που προκύπτει μετά την επεξεργασία των δεδομένων. Η αρχική δίνεται μόνο εικονικά, προκειμένου να επεξεργαστούν τα δεδομένα, και μεταβάλλεται για το ασετικό από 0-412,5 kg/hr και για το φορμικό από 0- 281 kg/hr.

Έχουμε λοιπόν, στην πρώτη παραμετρική ανάλυση, όπου μεταβάλλεται το ασετικό :

$$X = \sum_i X_i \quad (1)$$



$$X_i = b * (MFLM / a)^v \quad (2)$$

$$Y = (MFLM / a) * (X - MFLM - MFLS) \quad (3)$$

Πίνακας 8: Τιμές των μεταβλητών i,v και των σταθερών α,b

i	v	b	α
1	5	$31 * 10^9$	6543
2	4	$7,7 * 10^9$	6543
3	3	$4,5 * 10^8$	6543
4	2	$1,1 * 10^7$	6543
5	1	10800	6543
6	0	6500	6543

όπου X συνολική ροή, Y η προκύπτουσα από την εξίσωση ροή ασετικού (πραγματική), MFLM η μεταβαλλόμενη εικονική ροή ασετικού οξέος στη συγκεκριμένη παραμετρική ανάλυση, MFLS η σταθερή ροή φορμικού οξέος για το ρεύμα PO27ter.

Για το φορμικό οι αντίστοιχες τιμές των σταθερών της εξίσωσης παρατίθενται στον πίνακα 9:

Πίνακας 9: Τιμές των μεταβλητών i,v και των σταθερών α,b

i	v	b	α
1	3	200	6543
2	2	1180	6543
3	1	4950	6543
4	0	6540	6543

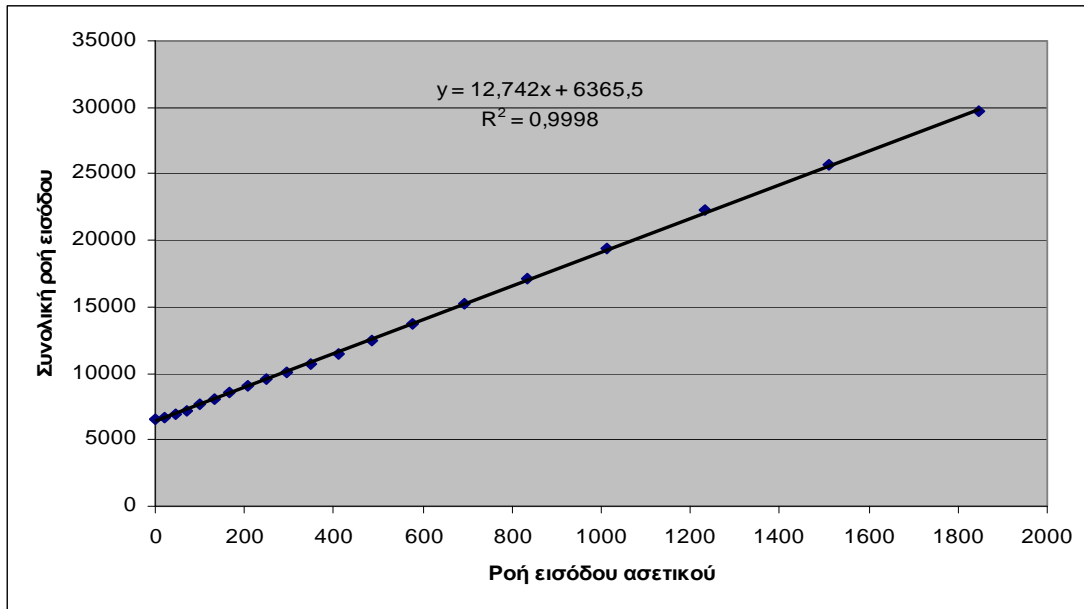
όπου X η συνολική ροή, Y η προκύπτουσα ροή φορμικού, MFLM η μεταβαλλόμενη ροή φορμικού οξέος και MFLS η σταθερή ροή ασετικού.

Προκύπτουν, λοιπόν, νέες σχέσεις, ροής οξέος-συνολικής ροής, οι οποίες παρατίθενται στους πίνακες 10,11 και τα σχήματα 29,30.

Πίνακας 10: Δεδομένα ροής εισόδου ασετικού- Συνολικής ροής εισόδου

Ροή ασετικού PO27ter	Συνολική ροή PO27ter
0	6543
21	6621
45	6872
71	7230
100	7645
132	8087
167	8543
205	9013
247	9511
294	10064
348	10707
410	11486
485	12453

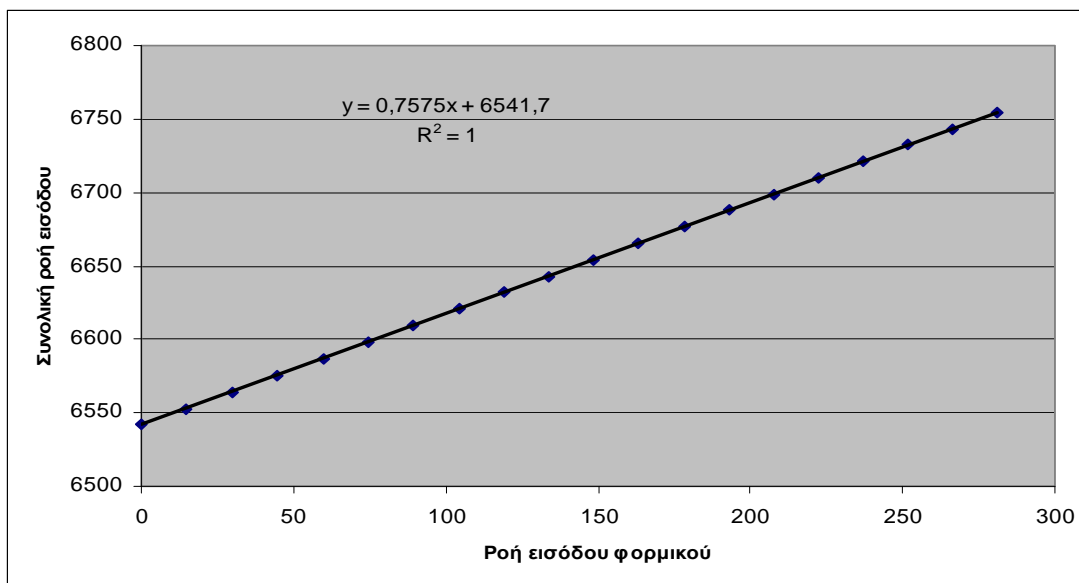
577	13666
691	15187
833	17081
1012	19413
1234	22251
1509	25656
1845	29690



Σχήμα 29: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου ασετικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων

Πίνακας 11: Δεδομένα ροής εισόδου φορμικού- Συνολικής ροής εισόδου για το φορμικό

Ροή φορμικού PO27ter	Συνολική ροή PO27ter
0	6542
15	6553
30	6564
45	6576
60	6587
75	6598
89	6609
104	6621
119	6632
134	6643
149	6654
163	6665
178	6677
193	6688
208	6699
222	6710
237	6721
252	6732
266	6743
281	6754



Σχήμα 30: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων

## 2<sup>ο</sup> Βήμα - Προσδιορισμός συγκεντρώσεων εισόδου και εξόδου

Στη συνέχεια, πραγματοποιείται καινούρια παραμετρική ανάλυση, όπου οι καινούριες εξισώσεις εισάγονται μαζί σε μορφή Fortran, ενώ παράλληλα μεταβάλλονται, ταυτόχρονα αυτή τη φορά, οι ροές ασετικού και φορμικού οξέος σύμφωνα με τις τιμές που προκύπτουν από τα παραπάνω διαγράμματα, δηλαδή 0-1845,8 kg/hr και 0-280,8 kg/hr αντίστοιχα. Από τη στιγμή όμως που υπάρχουν δύο εξισώσεις οι οποίες δίνουν τη συνολική ροή (για ασετικό και για φορμικό), θα προκύπτουν και δύο διαφορετικές τιμές για την ολική ροή. Προκειμένου να υπάρξει η μεγαλύτερη δυνατή ασφάλεια στον υπολογισμό της ελαχιστοποίησης του νερού επιλέγεται η μεγαλύτερη από τις δύο. Έχουμε λοιπόν:

$$X_i = c * (MFLC_i) + d \quad (4)$$

$$X = MAX(X_i) \quad (5)$$

$$MFLW = X - \sum_i MFLC_i \quad (6)$$

Πίνακας 12: Τιμές της μεταβλητής i και των σταθερών c,d.

Οξύ	i	c	d
Ασετικό	1	12.7	6365
Φορμικό	2	0.75	6541

όπου  $X_i$  η ροή του εκάστοτε συστατικού,  $X$  η συνολική ροή που απαιτείται στο ρεύμα PO27ter προκειμένου η συγκέντρωση συστατικού του προϊόντος στην έξοδο να διατηρείται

εντός των επιθυμητών ορίων  $MFLC_i$  η μεταβαλλόμενη ροή συστατικού και MFLW η ροή νερού.

Από τα ισοζύγια μάζας που προκύπτουν, ωστόσο, γίνεται εμφανές ότι αν και στον πίνακα των αποτελεσμάτων το ρεύμα MFLW (το οποίο συμβολίζει την ποσότητα νερού στο ρεύμα εισόδου) έχει τις τιμές που προκύπτουν από τον παραπάνω αλγόριθμο, όλοι οι υπολογισμοί στην παραμετρική ανάλυση έχουν γίνει χρησιμοποιώντας την αρχική σταθερή τιμή του νερού. Η τιμή δηλαδή του MFLW δίνεται εικονικά μόνο. Για να υπάρχει όμως σωστή εκτίμηση της διεργασίας, πρέπει η τιμή της συγκέντρωσης για κάθε συνδυασμό οξέων να υπολογιστεί με βάση την προκύπτουσα σωστή ποσότητα νερού.

Για να υπερβούμε αυτό το εμπόδιο, πραγματοποιείται μία τρίτη παραμετρική ανάλυση, όπου εισάγονται στο Aspen, ως τρίτη μεταβαλλόμενη μεταβλητή, και όλες οι τιμές ροής νερού που υπολογίσαμε στο παραπάνω βήμα, οι οποίες παρατίθενται στο Παράρτημα Α.

Συνολικά προκύπτουν 5184 σημεία, από το σύνολο των πιθανών συνδυασμών των τιμών ζευγών οξέων και νερού. Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων περιέχονται (μερικώς!!) στον πίνακα που ακολουθεί :

Πίνακας 13: Συγκέντρωση ασετικού και φορμικού οξέος στα ρεύματα εισόδου και εξόδου (kg/kg)

A/A	Συγκέντρωση ασετικού PO27ter	Συγκέντρωση φορμικού PO27ter	Συγκέντρωση ασετικού PO28	Συγκέντρωση φορμικού PO28
1	0	0	0,117	0,012
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
73	...	...	...	...
74	0	0,014	0,117	0,023
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
145	...	...	...	...
146	...	...	...	...
147	0	0,028	0,118	0,035
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
217	...	...	...	...
218	...	...	...	...
219	...	...	...	...
220	0	0,043	0,118	0,045
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
5184	0,066	0,010	0,090	0,012

Επειδή υπήρχαν 72 ζεύγη τιμών ασετικού-φορμικού οξέος και άλλες τόσες τιμές ροής νερού, παρατηρούμε ότι εάν χωριστεί η κάθε στήλη που προκύπτει (π.χ. συγκέντρωση ασετικού (kg ασετικού/kg νερού)) σε ισομήκεις στήλες των 72 τιμών η κάθε μία, δημιουργείται ένας 72x72 πίνακας, του οποίου τα διαγώνια στοιχεία αποτελούν τις ζητούμενες τιμές. Από τον κώδικα που γράφεται στο Matlab (Παράρτημα Β) προκύπτει η αρχική στήλη Α αποτελούμενη από 72\*72=5184 στοιχεία, Β ο πίνακας 72x72 που προκύπτει και C η διαγώνιος του πίνακα Β.

Προκύπτουν, λοιπόν, οι τιμές της συγκέντρωσης εξόδου στο ρεύμα Ρ028 για κάθε οξύ και των συγκεντρώσεων εισόδου του ρεύματος Ρ027ter. Έχουμε, δηλαδή, τα απαραίτητα στοιχεία προκειμένου να εξαχθούν οι σχέσεις  $C_{εξ-ασετ.} = f(C_{εισ-ασετ.}, C_{εισ-φορμ.})$  και  $C_{εξ-φορμ.} = f(C_{εισ-ασετ.}, C_{εισ-φορμ.})$ .

### 3<sup>ο</sup> Βήμα - Προσδιορισμός εξισώσεων μεταφοράς μάζας

Για το ασετικό τα στοιχεία αυτά περιέχονται στον πίνακα 14:

Πίνακας 14: Συγκέντρωση εισόδου ασετικού και φορμικού-Συγκέντρωση εξόδου ασετικού

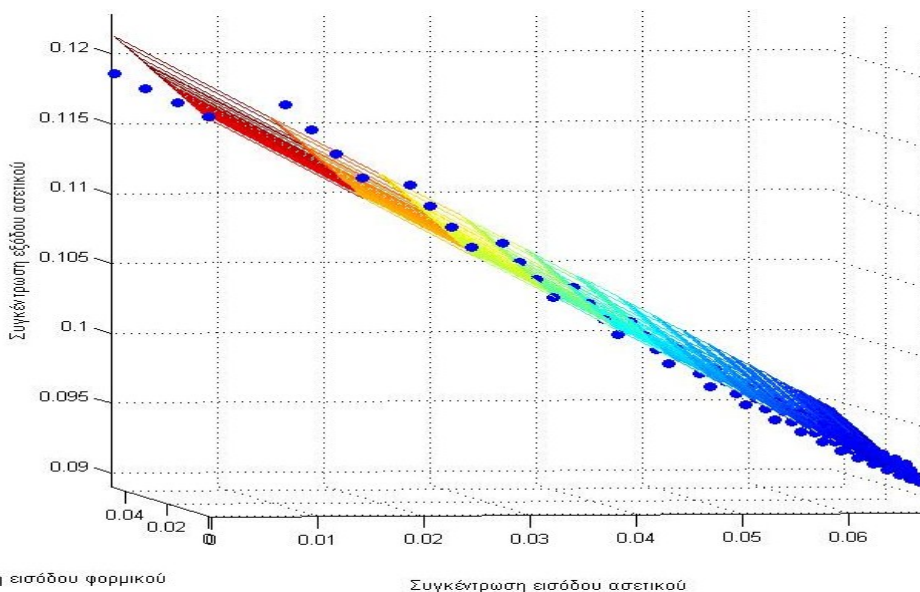
Συγκέντρωση ασετικού Ρ027ter	Συγκέντρωση φορμικού Ρ027ter	Συγκέντρωση ασετικού Ρ028
0,000	0,000	0,118
0,000	0,014	0,118
0,000	0,029	0,118
0,000	0,043	0,118
0,014	0,000	0,113
0,014	0,012	0,114
0,015	0,025	0,115
0,015	0,038	0,116
0,024	0,000	0,108
0,025	0,011	0,109
0,025	0,021	0,110
0,025	0,033	0,111
0,032	0,000	0,104
0,032	0,009	0,105
0,033	0,019	0,106
0,033	0,028	0,106
0,038	0,000	0,101
0,038	0,008	0,102
0,039	0,017	0,103
0,039	0,025	0,103
0,043	0,000	0,099
0,043	0,007	0,100
0,043	0,015	0,100
0,044	0,023	0,101
0,046	0,000	0,097

0,047	0,007	0,098
0,047	0,014	0,098
0,047	0,020	0,099
0,050	0,000	0,096
0,050	0,006	0,096
0,050	0,012	0,097
0,051	0,019	0,098
0,052	0,000	0,095
0,053	0,006	0,095
0,053	0,011	0,096
0,053	0,017	0,096
0,055	0,000	0,094
0,055	0,005	0,094
0,055	0,011	0,095
0,056	0,016	0,095
0,057	0,000	0,093
0,057	0,005	0,094
0,057	0,010	0,094
0,058	0,015	0,094
0,059	0,000	0,092
0,059	0,005	0,093
0,059	0,009	0,093
0,059	0,014	0,094
0,060	0,000	0,092
0,060	0,004	0,092
0,061	0,009	0,093
0,061	0,013	0,093
0,062	0,000	0,091
0,062	0,004	0,092
0,062	0,008	0,092
0,062	0,012	0,092
0,063	0,000	0,091
0,063	0,004	0,091
0,063	0,008	0,092
0,064	0,012	0,092
0,064	0,000	0,091
0,064	0,004	0,091
0,064	0,007	0,091
0,065	0,011	0,092
0,065	0,000	0,090
0,065	0,004	0,091
0,065	0,007	0,091
0,066	0,011	0,091
0,066	0,000	0,090
0,066	0,003	0,090
0,066	0,007	0,091
0,066	0,010	0,091

Στη συνέχεια εξετάζεται πόσο καλά προσεγγίζονται τα συγκεκριμένα σημεία από ένα πολυώνυμο α' βαθμού το οποίο δημιουργείται στο MATLAB (Παράρτημα Γ) από τις κατάλληλες εντολές, με βάση τα παραπάνω σημεία.

Με τις εντολές αυτές, εκτός του ότι προσεγγίζονται οι σταθεροί συντελεστές του πολωνύμου, δημιουργείται και η τρισδιάστατη απεικόνιση του προκύπτοντος διαγράμματος, η οποία δίνει μια πιο εποπτική προσέγγιση των σημείων από ότι η εξίσωση.

Η εξίσωση που προκύπτει είναι η  $y=0,117-0,42*x_1+0,084*x_2$ , όπου  $x_1$ ,  $x_2$  οι συγκεντρώσεις εισόδου του ασετικού και του φορμικού αντίστοιχα, και  $y$  η συγκέντρωση του ασετικού στην έξοδο. Το αντίστοιχο διάγραμμα απεικονίζεται στην Σχήμα 31.



Σχήμα 31: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου ασετικού-συγκεντρώσεων εισόδου ασετικού και φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων και για γραμμική εξίσωση

Για να επαληθευτεί η ακρίβεια της εξίσωσης, αντικαθίστανται οι μεταβλητές  $x_1$ ,  $x_2$  με τις τιμές τους από τον πίνακα 12 και βρίσκεται μία νέα τιμή, έστω  $y_2$ . Η διαφορά  $(y - y_2)^2$  (όπου  $y$  η πειραματική συγκέντρωση του ασετικού στην είσοδο (PO28) και  $y_2$  η θεωρητική-δηλαδή η προσέγγιση της γραμμικής εξίσωσης) δείχνει το σφάλμα για τη συγκεκριμένη τιμή. Έτσι, όπως φαίνεται στον πίνακα 15, για γραμμική συνάρτηση έχουμε:

Πίνακας 15: Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για γραμμική εξίσωση

Συγκέντρωση ασετικού PO28	Προσέγγιση γραμμικής εξίσωσης	Σφάλμα προσέγγισης σημείων
0,118	0,117	2,54E-08
0,118	0,119	5,70E-07
0,118	0,120	2,81E-06
0,118	0,121	6,78E-06
0,113	0,111	1,86E-06
0,114	0,112	2,18E-06
0,115	0,113	2,50E-06

0,116	0,114	2,83E-06
0,108	0,107	2,80E-07
0,109	0,108	4,31E-07
0,110	0,109	6,09E-07
0,111	0,110	8,13E-07
0,104	0,104	2,45E-12
0,105	0,105	1,74E-08
0,106	0,105	6,81E-08
0,106	0,106	1,52E-07
0,101	0,102	9,96E-08
0,102	0,102	3,46E-08
0,103	0,103	3,26E-09
0,103	0,103	5,16E-09
0,099	0,100	2,40E-07
0,100	0,100	1,32E-07
0,100	0,101	5,60E-08
0,101	0,101	1,21E-08
0,097	0,098	3,22E-07
0,098	0,098	1,98E-07
0,098	0,099	1,04E-07
0,099	0,099	3,93E-08
0,096	0,097	3,38E-07
0,096	0,097	2,14E-07
0,097	0,097	1,18E-07
0,098	0,098	4,99E-08
0,095	0,095	3,05E-07
0,095	0,096	1,91E-07
0,096	0,096	1,03E-07
0,096	0,096	4,22E-08
0,094	0,094	2,44E-07
0,094	0,095	1,46E-07
0,095	0,095	7,33E-08
0,095	0,095	2,51E-08
0,093	0,094	1,73E-07
0,094	0,094	9,53E-08
0,094	0,094	4,03E-08
0,094	0,094	8,49E-09
0,092	0,093	1,07E-07
0,093	0,093	4,97E-08
0,093	0,093	1,40E-08
0,094	0,094	1,81E-10
0,092	0,092	5,30E-08
0,092	0,092	1,68E-08
0,093	0,093	8,14E-10
0,093	0,093	5,33E-09
0,091	0,092	1,69E-08
0,092	0,092	1,04E-09
0,092	0,092	4,30E-09
0,092	0,092	2,68E-08
0,091	0,091	7,69E-10
0,091	0,091	4,48E-09
0,092	0,092	2,61E-08



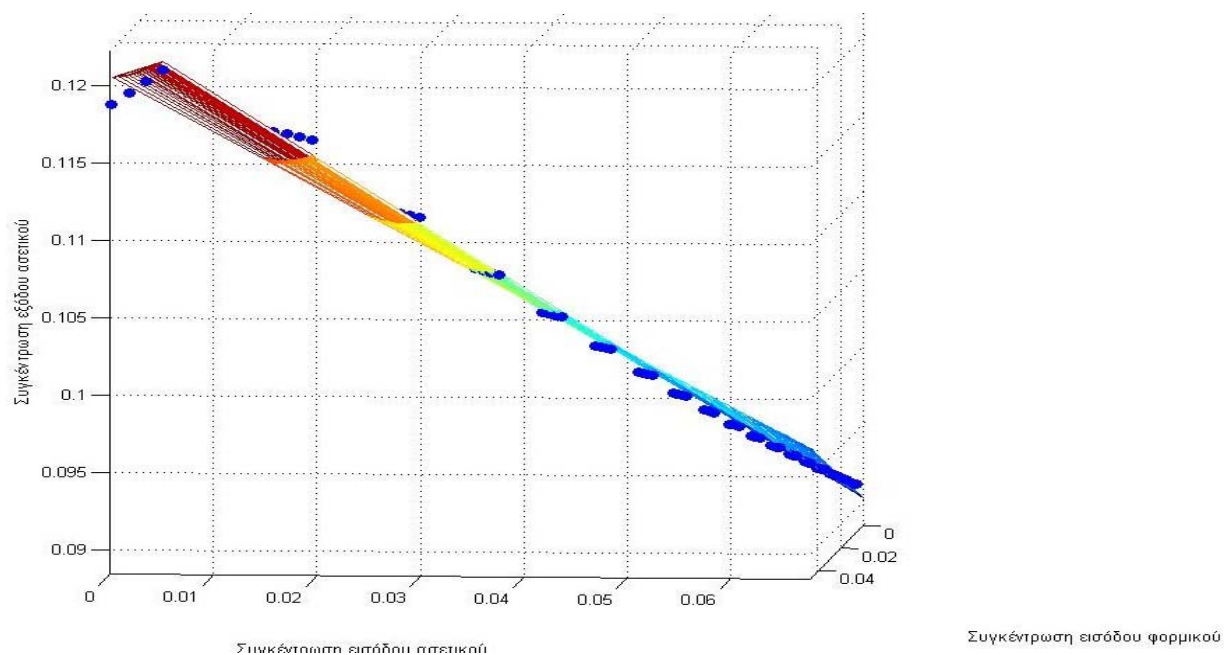
0,092	0,092	6,59E-08
0,091	0,091	5,52E-09
0,091	0,091	2,76E-08
0,091	0,091	6,65E-08
0,092	0,091	1,23E-07
0,090	0,090	3,07E-08
0,091	0,090	6,99E-08
0,091	0,091	1,25E-07
0,091	0,091	1,96E-07
0,090	0,090	7,52E-08
0,090	0,090	1,30E-07
0,091	0,090	2,00E-07
0,091	0,090	2,85E-07

Το συνολικό σφάλμα της εξίσωσης ισούται με το άθροισμα των επιμέρους σφαλμάτων και είναι 2,7E-05.

Για εξίσωση δεύτερου βαθμού, πληκτρολογείται η αντίστοιχη εντολή στο MATLAB (Παράρτημα Γ) και προκύπτει η συνάρτηση

$$y=0,118-0,442*x_1 +0,028*x_2+1,418*x_1*x_2+0,116*x_1^2+0,461*x_2^2$$

Με την ίδια διαδικασία προκύπτει το διάγραμμα (Σχήμα 32) και το σφάλμα αυτής της εξίσωσης.



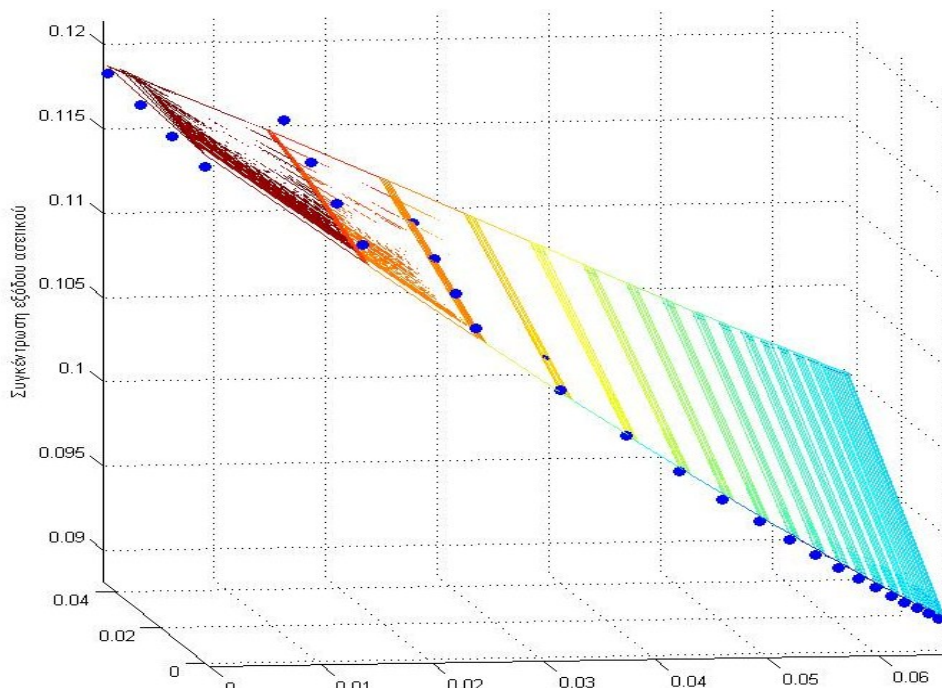
Σχήμα 32: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου ασετικού-συγκεντρώσεων εισόδου ασετικού και φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων και για μη γραμμική εξίσωση β' βαθμού

Το σφάλμα προκύπτει με τον ίδιο ακριβώς τρόπο με πριν. Ο πίνακας που περιέχει τα δεδομένα εμπεριέχεται στο Παράρτημα Δ. Το συνολικό σφάλμα είναι 2,348E-05.

Για εξίσωση τρίτου βαθμού, προκύπτει η συνάρτηση

$$y=0,118-0,4609*x_1+0,0686*x_2+7,7631*x_1^3-27,8*x_2^3-18,1375*x_1^2*x_2+102,4149*x_2^2*x_1 \quad (26)$$

Το αντιπροσωπευτικό διάγραμμα παρατίθεται στο Σχήμα 33 και ο πίνακας με τα σφάλματα σημείων στο Παράρτημα ΣΤ.

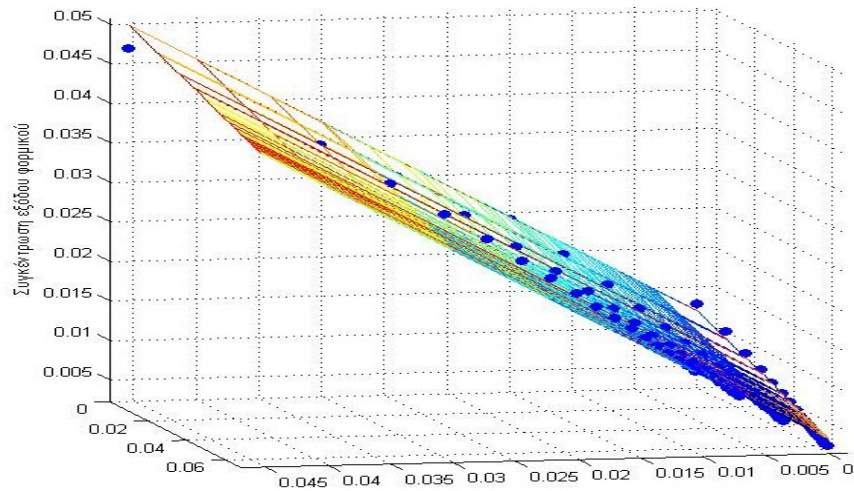


Συγκέντρωση εισόδου φορμικού

Σχήμα 33: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου ασετικού-συγκεντρώσεων εισόδου ασετικού και φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων και για μη γραμμική σχέση  $\gamma'$  βαθμού

Το συνολικό σφάλμα είναι  $1,645E-05$ . Τόσο από το σφάλμα, όσο και από το διάγραμμα, γίνεται σαφές ότι η καλύτερη προσέγγιση γίνεται μέσω του πολυωνύμου  $\gamma'$  βαθμού.

Για το φορμικό οξύ προκύπτει η εξίσωση  $y=0,834*x_1-0,1197*x_2+0,012$  (27) (όπου  $x_1$ ,  $x_2$  οι συγκεντρώσεις εισόδου του φορμικού και του ασετικού αντίστοιχα, και  $y$  η συγκέντρωση φορμικού στην είσοδο) και το διάγραμμα της εικόνας 34 που ακολουθεί



Συγκέντρωση εισόδου ασετικού

Συγκέντρωση εισόδου φορμικού

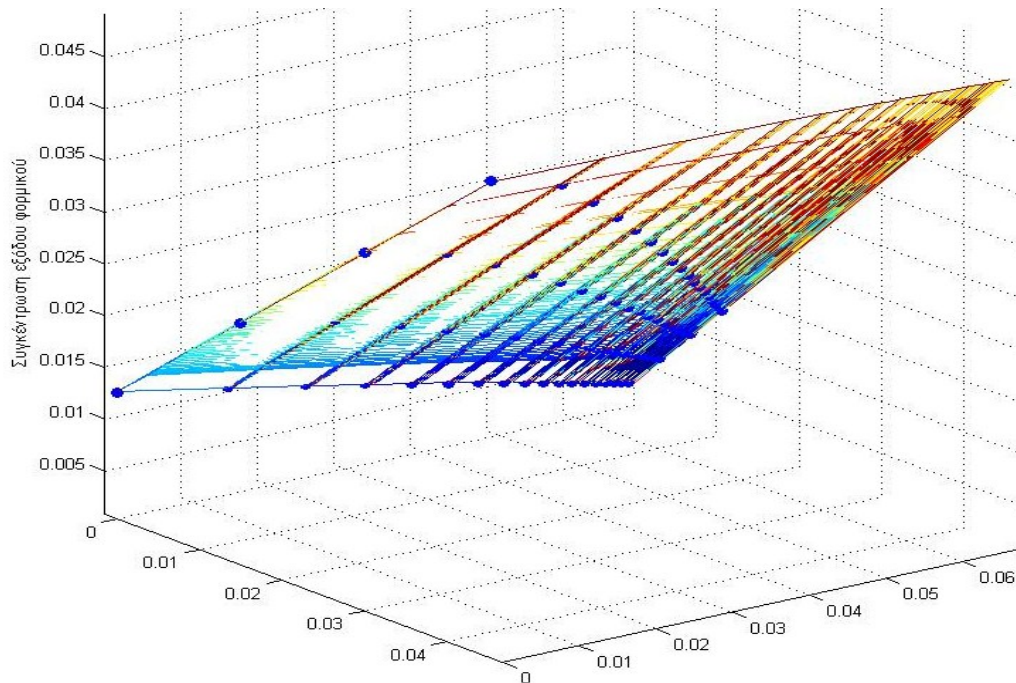
Σχήμα 34: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου φορμικού-συγκεντρώσεων εισόδου ασετικού και φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων και για γραμμική εξίσωση

Ο πίνακας με τα σημεία του διαγράμματος και τα σφάλματά τους παρατίθεται στο Παράρτημα Δ. Το συνολικό σφάλμα που προκύπτει είναι  $2,975E-05$ .

Για πολυώνυμο β' βαθμού έχουμε την εξίσωση

$$y=0,012+0,75*x_1-0,13536*x_2+2,974*x_1*x_2-0,17478*x_1^2-0,2335*x_2^2$$

ενώ η γραφική παράσταση που το αντιπροσωπεύει αναπαριστάται στο Σχήμα 35.



Σχήμα 35: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου φορμικού-συγκεντρώσεων εισόδου ασετικού και φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων και για μη γραμμική εξίσωση β' βαθμού

Το συνολικό σφάλμα είναι 8,06E-05. Το συνολικό σφάλμα αυξάνεται, επομένως το πολυώνυμο α' βαθμού προσεγγίζει καλύτερα τα δεδομένα.

Επομένως, στη διεργασία της συγκέντρωσης σακχάρων, η σχέση συγκέντρωσης εξόδου ασετικού-συγκεντρώσεων εισόδου ασετικού και φορμικού προσεγγίζεται καλύτερα από το πολυώνυμο γ' βαθμού

$$y=0,118-0,4609*x_1+0,0686* x_2+7,7631*x_1^3-27,8*x_2^3-18,1375*x_1^2*x_2+102,4149*x_2^2*x_1 \quad (26)$$

, ενώ η αντίστοιχη του φορμικού από του α' βαθμού  $y=0,834*x_1-0,1197*x_2+0,012 \quad (27)$  .

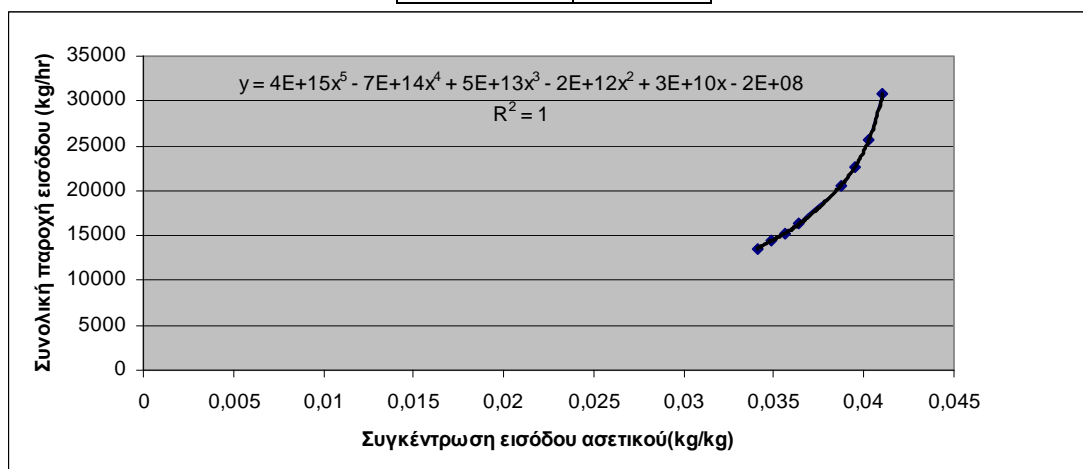
## 5.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΟΞΕΩΝ

Σύμφωνα με τη τα ήδη υπάρχοντα δεδομένα η συγκέντρωση εισόδου του κάθε οξέος μεταβάλλεται συναρτήσει της παροχής σύμφωνα με τις σχέσεις που ακολουθούν.

α) Για το ασετικό :

Πίνακας 16: Δεδομένα συγκέντρωσης εισόδου ασετικού -Συνολικής παροχής

Συγκέντρωση ασετικού PO11bis (kg/kg)	Συνολική παροχή PO11bis (kg/hr)
0,034	13590
0,034	14410
0,035	15293
0,036	16306
0,038	20544
0,039	22719
0,040	25679
0,041	30797

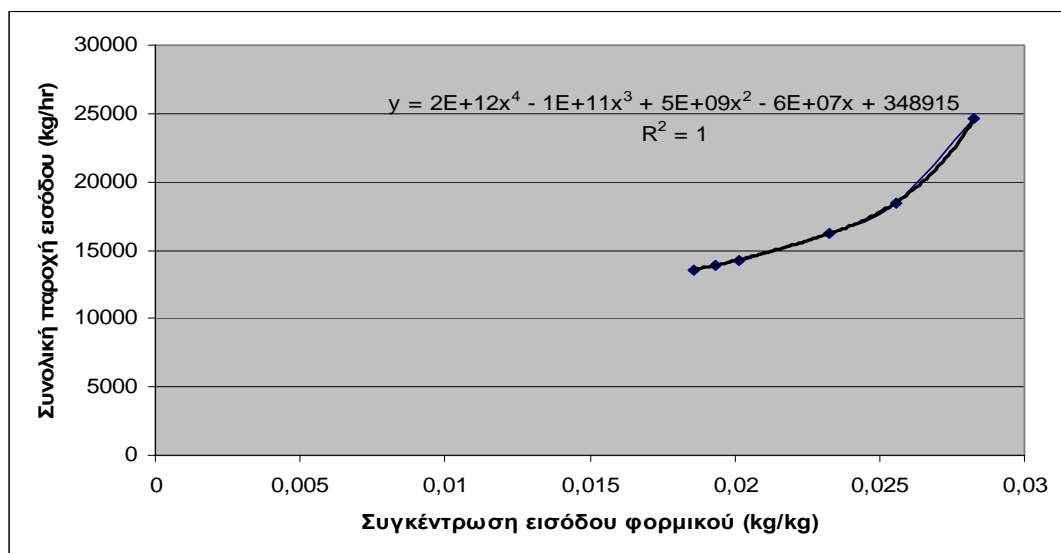


Σχήμα 36: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου ασετικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων

β) Για το φορμικό :

Πίνακας 17: Δεδομένα συγκέντρωσης εισόδου φορμικού -Συνολικής παροχής

Συγκέντρωση φορμικού PO11bis (kg/kg)	Συνολική παροχή PO11bis (kg/hr)
0,018	13590
0,019	13929
0,020	14293
0,023	16186
0,025	18491
0,028	24624



Σχήμα 37: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων

### 1<sup>ο</sup> Βήμα - Τροποποίηση δεδομένων για ευκολότερη επεξεργασία

Έτσι λοιπόν , οι εξισώσεις, που εισάγονται σε μορφή Fortran, στο ASPEN, σε δύο διαφορετικές παραμετρικές αναλύσεις είναι :

α) Για το ασετικό :

$$X = \sum_i X_i \quad (1)$$

$$X_i = b * (MFLM / a)^v \quad (2)$$

$$Y = (MFLM / a) * (X - MFLM - MFLS) \quad (3)$$

Πίνακας 16: Τιμές των μεταβλητών  $i, v$  και των σταθερών  $a, b$

$i$	$v$	$b$	$a$
1	5	$3,6 \cdot 10^{15}$	12910
2	4	$6,7 \cdot 10^{14}$	12910
3	3	$4,9 \cdot 10^{13}$	12910
4	2	$1,8 \cdot 10^{12}$	12910
5	1	$3,3 \cdot 10^{10}$	12910
6	0	$2,4 \cdot 10^9$	12910

όπου  $X$  η συνολική ροή,  $Y$  η προκύπτουσα ροή ασετικού,  $MFLM$  η μεταβαλλόμενη ροή ασετικού οξέος και  $MFLS$  η σταθερή ροή ασετικού.

β) Ενώ για το φορμικό:

Πίνακας 17: Τιμές των μεταβλητών  $i, v$  και των σταθερών  $a, b$

$i$	$v$	$b$	$a$
1	4	$1,7 \cdot 10^{12}$	12910
2	3	$1,4 \cdot 10^{11}$	12910
3	2	$4,5 \cdot 10^9$	12910
4	1	$6,7 \cdot 10^7$	12910
5	0	$3,4 \cdot 10^5$	12910

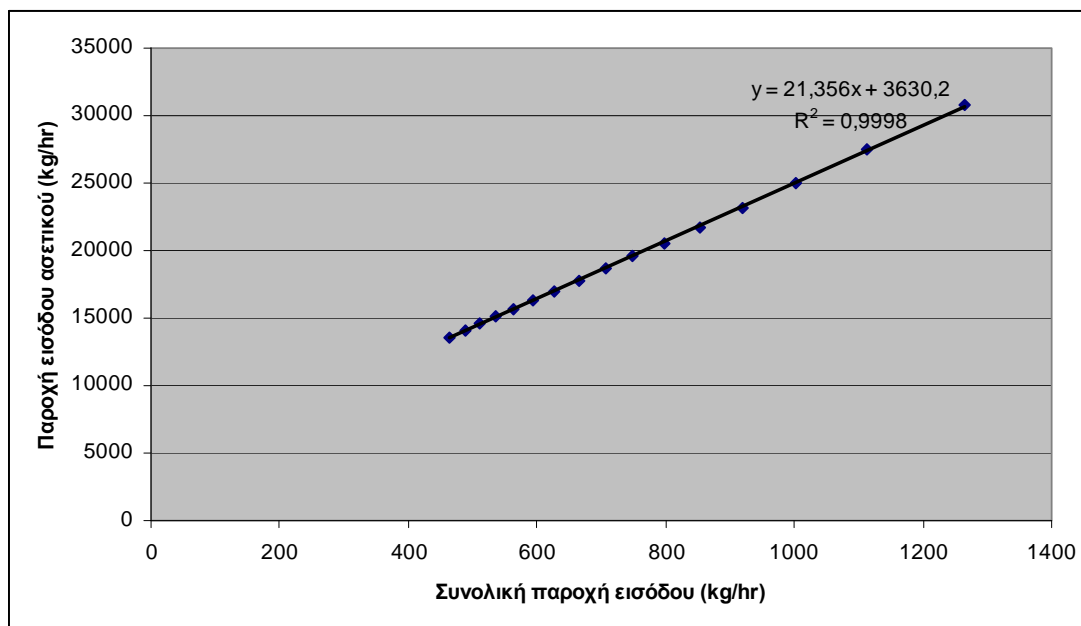
όπου  $X$  η συνολική ροή,  $Y$  η προκύπτουσα ροή φορμικού,  $MLM$  η μεταβαλλόμενη ροή φορμικού οξέος και  $MFLS$  η σταθερή ροή ασετικού. Η εικονική ροή του ασετικού μεταβάλλεται από 440-530 kg και του φορμικού από 240-365 kg.

Προκύπτουν λοιπόν νέες σχέσεις ροής οξέος-συνολικής ροής από τα δεδομένα  $X$  και  $Y$ , οι οποίες παρουσιάζονται στους πίνακες 18,19 και τα σχήματα 38,39.

α) Για το ασετικό είναι:

Πίνακας 18: Δεδομένα ροής εισόδου ασετικού- Συνολικής ροής εισόδου

Ροή φορμικού PO11bis (kg/hr)	Συνολική ροή PO11bis (kg/hr)
240	13594
253	13858
267	14169
283	14510
299	14871
316	15250
335	15653
354	16090
376	16581
400	17152
427	17836
459	18675
498	19714
545	21010
603	22623
673	24624

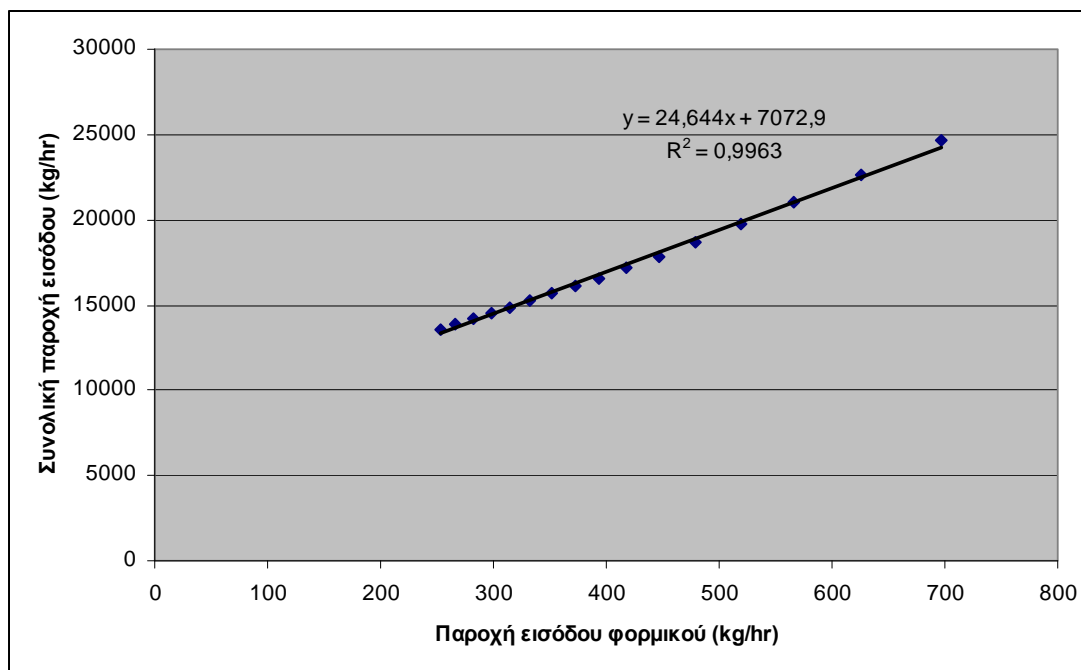


Σχήμα 38: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου ασετικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων

β) Για το φορμικό:

Πίνακας 19: Δεδομένα ροής εισόδου φορμικού- Συνολικής ροής εισόδου

Ροή φορμικού PO11bis (kg/hr)	Συνολική ροή PO11bis (kg/hr)
252	13594
266	13858
281	14169
297	14510
314	14871
332	15250
351	15653
371	16090
393	16581
418	17152
446	17836
479	18675
519	19714
566	21010
625	22623
696	24624



Σχήμα 39: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων

## 2<sup>ο</sup> Βήμα - Προσδιορισμός συγκεντρώσεων εισόδου και εξόδου

Για την παραμετρική ανάλυση που ακολουθεί, οι εξισώσεις που εισάγονται σε FORTRAN

$$X_i = c * (MFLC_i) + d \quad (4)$$

$$X = MAX(X_i) \quad (5)$$

$$MFLW = X - \sum_i MFLC_i \quad (6)$$

Πίνακας 20: Τιμές της μεταβλητής  $i$  και των σταθερών  $c, d$ .

Οξύ	$i$	$c$	$d$
Ασετικό	1	21.5	4044
Φορμικό	2	25.2	7266

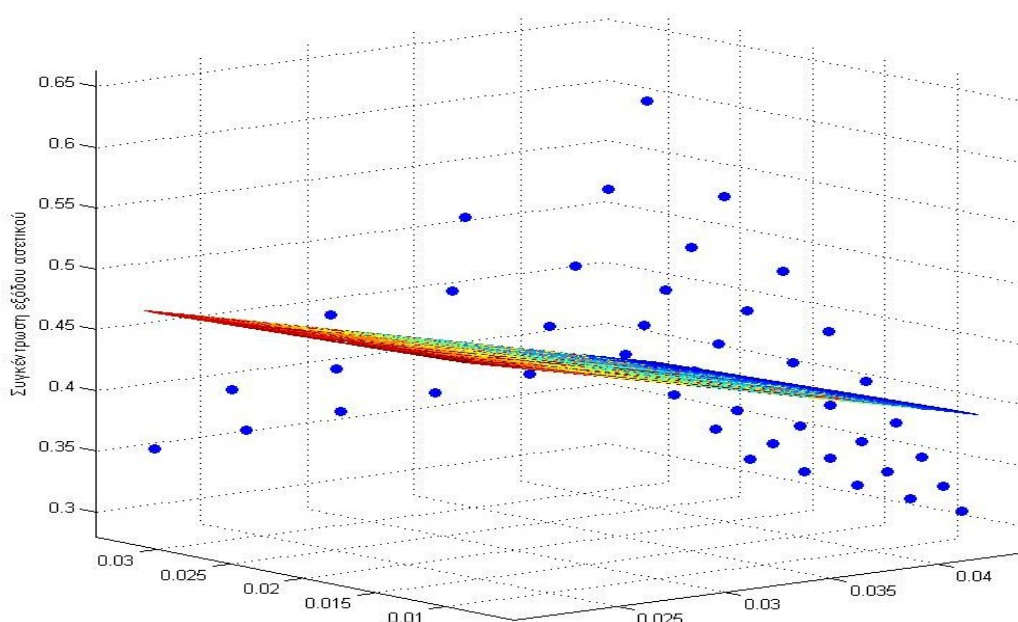
Μεταβάλλονται ταυτόχρονα οι παροχές ασετικού και φορμικού οξέος σύμφωνα με τις τιμές που προκύπτουν από τα παραπάνω διαγράμματα, δηλαδή 240-673 και 252-696 kg/hr, αντίστοιχα. Τα ζητούμενα σημεία παροχής νερού που προκύπτουν παρατίθενται στο Παράρτημα Α.



Επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω, αλλά με βήμα 45 στοιχεία ανά στήλη αυτή τη φορά (Παράρτημα Β), προκύπτουν οι τιμές συγκεντρώσεων ασετικού και φορμικού οξέος στην είσοδο και την έξοδο της διεργασίας. Οι τιμές για το ασετικό παρατίθενται στο Παράρτημα Δ.

### 3<sup>ο</sup> Βήμα - Προσδιορισμός εξισώσεων μεταφοράς μάζας

Ακολουθεί το διάγραμμα που προκύπτει από την προσπάθεια γραμμικής προσέγγισης των παραπάνω δεδομένων.



Συγκέντρωση εισόδου φορμικού

Συγκέντρωση εισόδου ασετικού

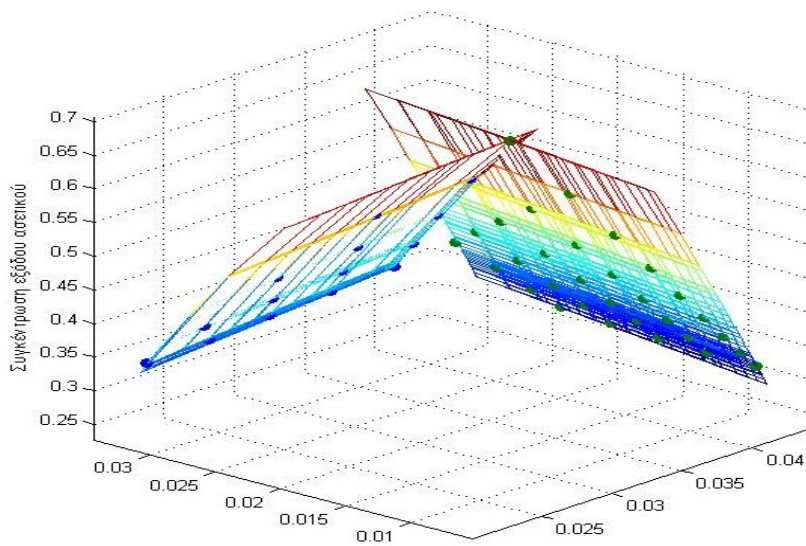
Σχήμα 40: Αναπαράσταση γραμμικής προσέγγισης για τα σημεία συγκέντρωσης εξόδου ασετικού-συγκέντρωσης εισόδου ασετικού και φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων

Και μόνο από το διάγραμμα, γίνεται αντιληπτό ότι ένα πολυώνυμο α' βαθμού ως προς τις δύο μεταβλητές δεν μπορεί να προσεγγίσει τα δοθέντα σημεία. Είναι επίσης φανερό, λόγω της ανομοιομορφίας στην κατανομή, ότι το ίδιο ισχύει και για πολυώνυμο μεγαλύτερου βαθμού. Με μια πιο προσεκτική ματιά στο διάγραμμα όμως, παρατηρούμε ότι μπορεί να χωριστεί σε δύο επίπεδα και να αναπαρασταθεί από δύο εξισώσεις α' ή β' βαθμού.

Έτσι, αν τα σημεία χωριστούν σε δύο πίνακες και τα δεδομένα μπουν σε κοινό διάγραμμα έχουμε τον πίνακα 21 και το διάγραμμα της εικόνας 35.

Πίνακας 21 : Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για γραμμική εξίσωση

Συγκέντρωση ασετικού PO11(kg/kg)	Συγκέντρωση φορμικού PO11(kg/kg)	Συγκέντρωση ασετικού PO13(kg/kg)	Συγκέντρωση ασετικού PO11(kg/kg)	Συγκέντρωση φορμικού PO11(kg/kg)	Συγκέντρωση ασετικού PO13(kg/kg)
0,034	0,019	0,632	0,034	0,019	0,632
0,036	0,016	0,556	0,029	0,023	0,540
0,038	0,014	0,496	0,025	0,026	0,464
0,038	0,021	0,499	0,021	0,028	0,405
0,039	0,013	0,448	0,019	0,029	0,359
0,039	0,018	0,451	0,030	0,026	0,470
0,039	0,024	0,453	0,026	0,028	0,411
0,040	0,011	0,409	0,023	0,029	0,364
0,040	0,017	0,411	0,036	0,026	0,476
0,040	0,022	0,413	0,031	0,028	0,416
0,040	0,027	0,415	0,028	0,029	0,368
0,041	0,010	0,376	0,036	0,028	0,421
0,041	0,015	0,378	0,032	0,029	0,373
0,041	0,020	0,379	0,037	0,030	0,378
0,041	0,025	0,381	0,036	0,023	0,547
0,041	0,030	0,382			
0,041	0,010	0,349			
0,041	0,014	0,350			
0,042	0,018	0,351			
0,042	0,023	0,353			
0,042	0,027	0,354			
0,042	0,009	0,325			
0,042	0,013	0,326			
0,042	0,017	0,328			
0,042	0,021	0,329			
0,042	0,025	0,330			
0,042	0,008	0,305			
0,042	0,012	0,306			
0,043	0,016	0,307			
0,043	0,020	0,308			
0,043	0,023	0,310			



Συγκέντρωση εισόδου φορμικού

Συγκέντρωση εισόδου ασετικού

Σχήμα 41: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου ασετικού-συγκεντρώσεων εισόδου ασετικού και φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων.

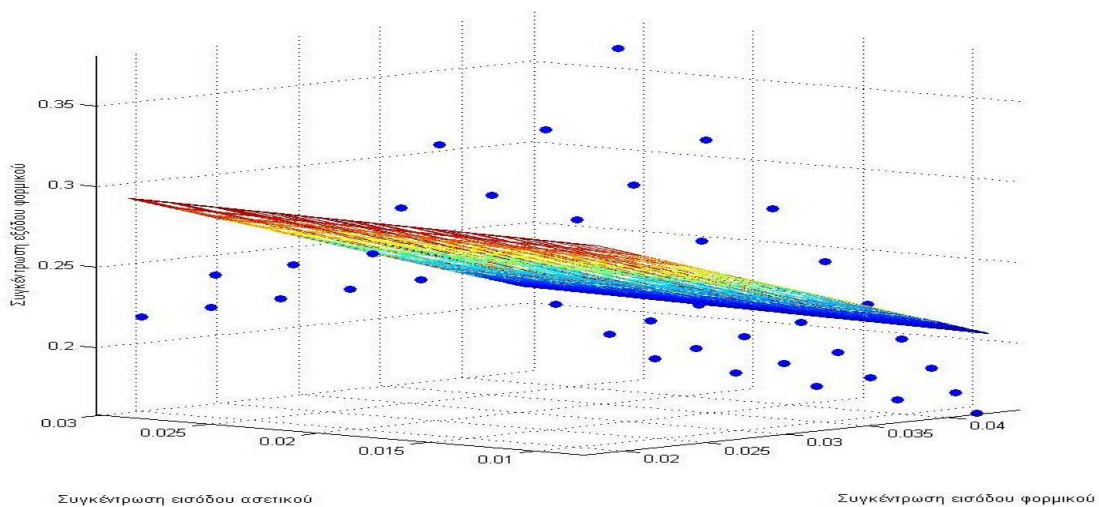
Οι δύο εξισώσεις που αντιπροσωπεύουν το παραπάνω διάγραμμα είναι τα πολυώνυμα β' βαθμού

$$y = 1.678 - 19.348 * x_1 + 1.1534 * x_2 + 25.43 * x_2 * x_1 - 292.48 * x_1^2 - 1.73149 * x_2^2 \quad (28)$$

$$y = 0.004 + 0.8871 * x_1 - 19.7847 * x_2 + 33.275 * x_1 * x_2 - 132.566 * x_2^2 - 1.1767 * x_1^2 \quad (29)$$

όπου  $x_1, x_2$  οι συγκεντρώσεις εισόδου ασετικού και φορμικού αντίστοιχα και  $y$  η συγκέντρωση εξόδου του ασετικού.

Αντίστοιχα για το φορμικό, από τα δεδομένα του πίνακα που παρατίθεται στο Παράρτημα ΣΤ, δημιουργείται το διάγραμμα της εικόνας 42.



Συγκέντρωση εισόδου ασετικού

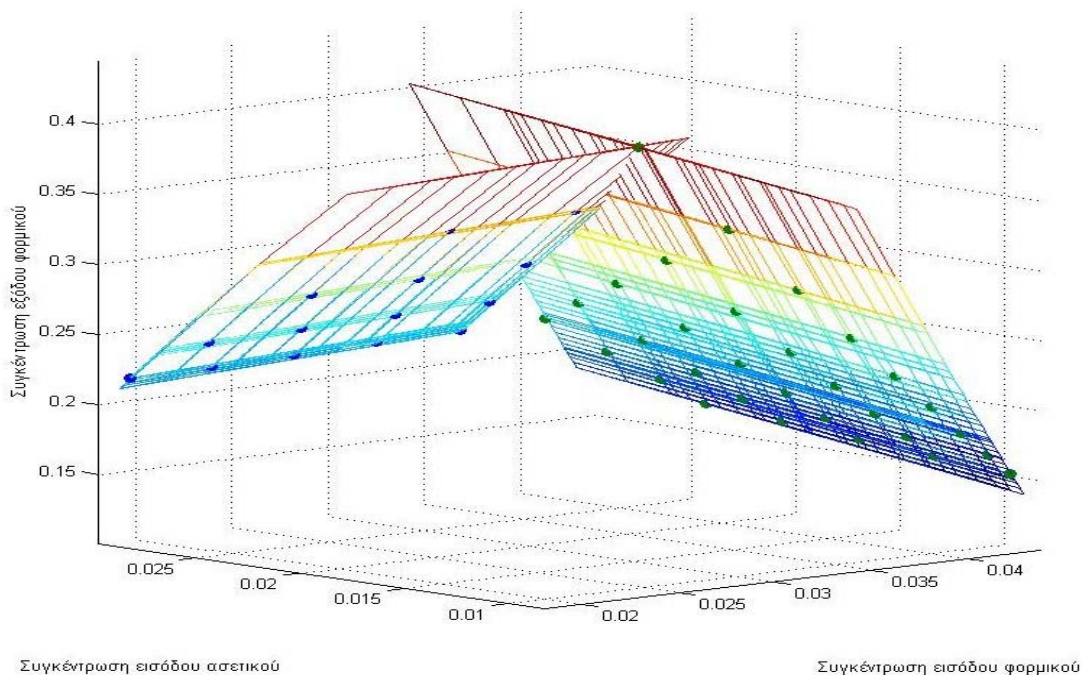
Συγκέντρωση εισόδου φορμικού

Σχήμα 42: Αναπαράσταση γραφικής προσέγγισης για τα σημεία συγκέντρωσης εξόδου φορμικού-συγκέντρωσης εισόδου ασετικού και φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων

Επαναλαμβάνοντας την ίδια διαδικασία για το φορμικό, έχουμε:

Πίνακας 22 : Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για μη γραμμική εξίσωση

Συγκέντρωση φορμικού PO11(kg/kg)	Συγκέντρωση ασετικού PO11(kg/kg)	Συγκέντρωση φορμικού PO13(kg/kg)	Συγκέντρωση φορμικού PO11(kg/kg)	Συγκέντρωση ασετικού PO11(kg/kg)	Συγκέντρωση φορμικού PO13(kg/kg)
0,034	0,019	0,381	0,034	0,019	0,381
0,036	0,016	0,325	0,029	0,023	0,323
0,038	0,014	0,283	0,025	0,026	0,277
0,038	0,021	0,290	0,021	0,028	0,244
0,039	0,013	0,251	0,019	0,029	0,219
0,039	0,018	0,257	0,030	0,026	0,279
0,039	0,024	0,263	0,026	0,028	0,245
0,040	0,011	0,225	0,023	0,029	0,220
0,040	0,017	0,230	0,036	0,026	0,280
0,040	0,022	0,236	0,031	0,028	0,246
0,040	0,027	0,242	0,028	0,029	0,221
0,041	0,010	0,203	0,036	0,028	0,248
0,041	0,015	0,208	0,032	0,029	0,222
0,041	0,020	0,214	0,037	0,030	0,223
0,041	0,025	0,219	0,036	0,023	0,325
0,041	0,030	0,224			
0,041	0,010	0,186			
0,041	0,014	0,190			
0,042	0,018	0,195			
0,042	0,023	0,200			
0,042	0,027	0,205			
0,042	0,009	0,171			
0,042	0,013	0,175			
0,042	0,017	0,179			
0,042	0,021	0,184			
0,042	0,025	0,188			
0,042	0,008	0,158			
0,042	0,012	0,162			
0,043	0,016	0,166			
0,043	0,020	0,170			
0,043	0,023	0,174			



Σχήμα 43: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου φορμικού-συγκεντρώσεων εισόδου ασετικού και φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων.

Οι δύο εξισώσεις που αντιπροσωπεύουν το παραπάνω διάγραμμα είναι

$$y = 0.60679 - 10.3629 \cdot x_1 + 0.4556 \cdot x_2 + 9.248 \cdot x_2 \cdot x_1 - 97.307 \cdot x_1^2 - 0.7238 \cdot x_2^2 \quad (30)$$

$$y = 1.5947 + 2.1257 \cdot x_2 - 40.4794 \cdot x_1 + 2.1117 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0.81967 \cdot x_2^2 + 160.52 \cdot x_1^2 \quad (31)$$

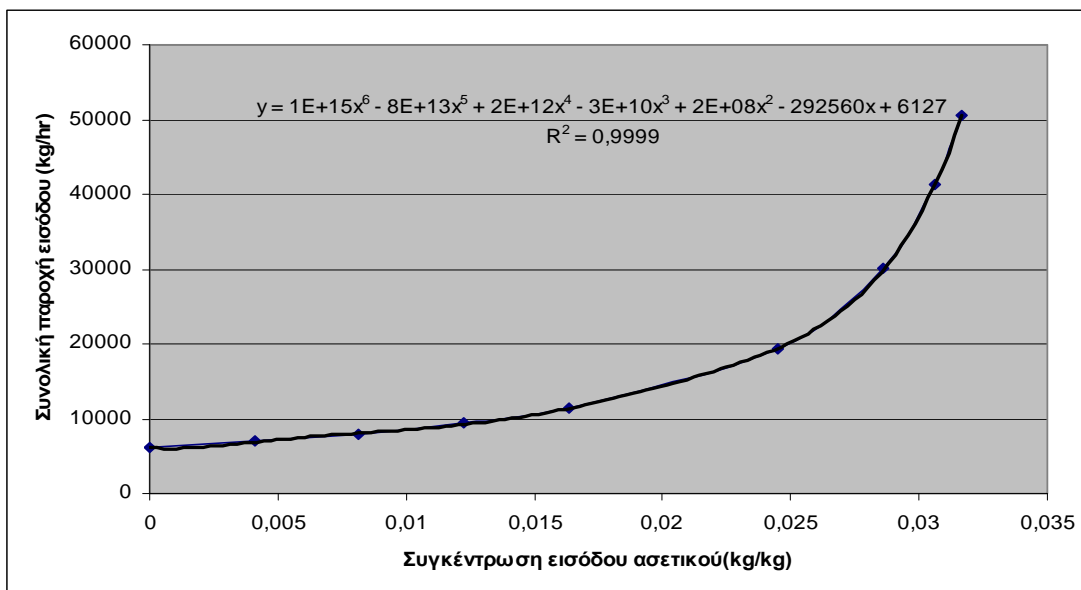
όπου  $x_1, x_2$  οι συγκεντρώσεις εισόδου φορμικού και ασετικού αντίστοιχα.

### 5.3 ΙΖΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ-ΣΥΜΠΙΕΣΗ-ΕΚΠΛΥΣΗ

Με βάση τα υπάρχοντα δεδομένα, για το ασετικό οι σχέσεις συγκέντρωσης-συνολικής παροχής διαμορφώνονται όπως στον πίνακα 23 και το διάγραμμα 44.

Πίνακας 23: Δεδομένα συγκέντρωσης εισόδου ασετικού -Συνολικής παροχής

Συγκέντρωση ασετικού PO21 (kg/kg)	Συνολική παροχή PO21 (kg/hr)
0	6118
0,004	6925
0,008	7967
0,012	9366
0,016	11337
0,024	19437
0,028	30088
0,030	41211
0,031	50613

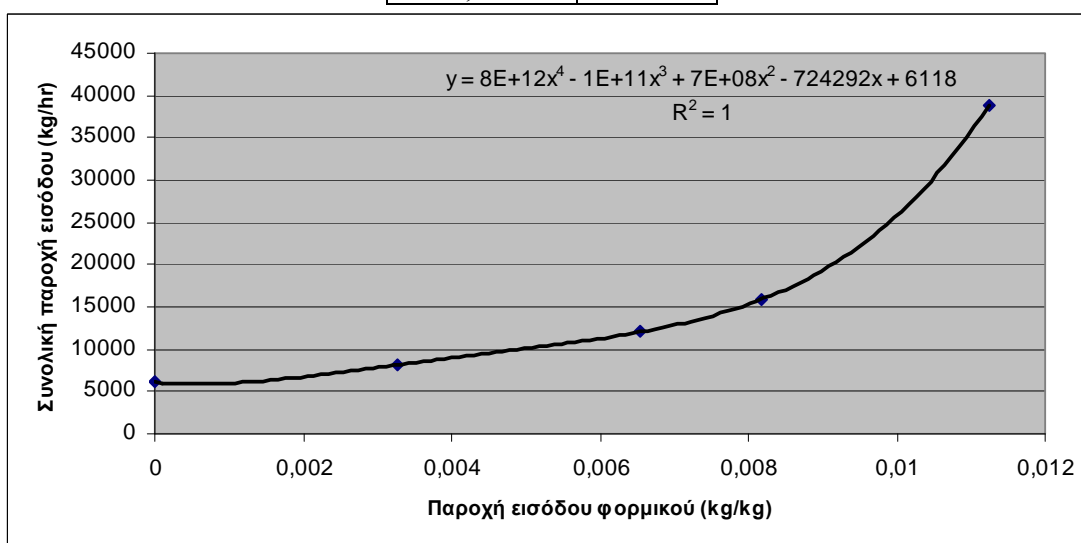


Σχήμα 44: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου ασετικού για την έκπλυσης

Αντίστοιχα, για το φορμικό στον πίνακα 24 και το σχήμα 45 (για εξαγωγή εξίσωσης βλ. Παράρτημα Ε)

Πίνακας 24 : Δεδομένα συγκέντρωσης εισόδου φορμικού -Συνολικής παροχής

Συγκέντρωση φορμικού PO21 (kg/kg)	Συνολική παροχή PO21 (kg/hr)
0	6118
0,003	8123
0,006	12045
0,008	15871
0,010	26185



Σχήμα 45: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία της έκπλυσης

### 1<sup>ο</sup> Βήμα - Τροποποίηση δεδομένων για ευκολότερη επεξεργασία

Ακολουθεί παραμετρική ανάλυση στο ASPEN από όπου προκύπτουν οι σχέσεις παροχής οξέος εισόδου-συνολικής παροχής εισόδου. Οι εξισώσεις, που γράφονται σε μορφή FORTRAN, είναι για το ασετικό και το φορμικό κατά σειρά:

α) Ασετικό

$$X = \sum_i X_i \quad (1)$$

$$X_i = b * (MFLM / a)^v \quad (2)$$

$$Y = (MFLM / a) * (X - MFLM - MFLS) \quad (3)$$

Πίνακας 25: Τιμές των μεταβλητών i,v και των σταθερών α,b

i	v	b	α
1	6	10 <sup>15</sup>	6118
2	5	8,2*10 <sup>13</sup>	6118
3	4	2,4*10 <sup>12</sup>	6118
4	3	3,4*10 <sup>10</sup>	6118
5	2	2,2*10 <sup>8</sup>	6118
6	1	2,9*10 <sup>5</sup>	6118
7	0	6,1*10 <sup>3</sup>	6118

όπου X η συνολική ροή, Y η προκύπτουσα ροή ασετικού, MFLM η μεταβαλλόμενη ροή ασετικού οξέος (εικονική), MFLS η σταθερή ροή ασετικού

β) Φορμικό

Πίνακας 26: Τιμές των μεταβλητών i,v και των σταθερών α,b

i	v	b	α
1	4	8,1*10 <sup>12</sup>	6,1*10 <sup>3</sup>
2	3	1,2*10 <sup>11</sup>	6,1*10 <sup>3</sup>
3	2	7,4*10 <sup>8</sup>	6,1*10 <sup>3</sup>
4	1	7,2*10 <sup>5</sup>	6,1*10 <sup>3</sup>
5	0	6,1*10 <sup>3</sup>	6,1*10 <sup>3</sup>

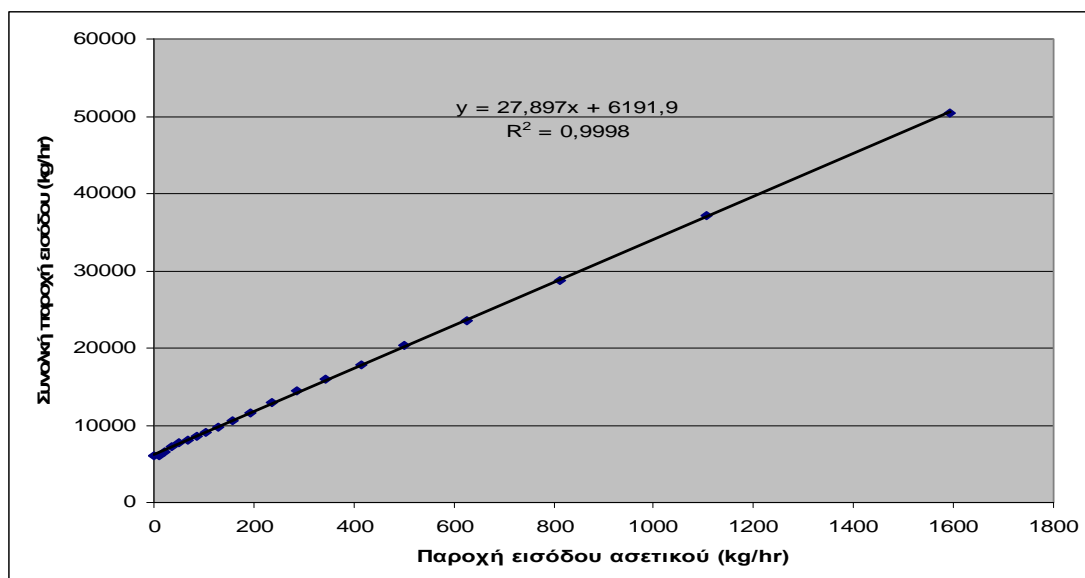
όπου X η συνολική ροή, Y η προκύπτουσα ροή φορμικού, MFLM η μεταβαλλόμενη ροή φορμικού οξέος (εικονική) και MFLS η σταθερή ροή ασετικού. Η εικονική ροή του ασετικού μεταβάλλεται από 0-193,75 kg και του φορμικού από 0-68,75 kg.

Οι σχέσεις που προκύπτουν από τα X και Y, παρατίθενται στους πίνακες 27,28 και τα σχήματα 46,47 και είναι:

α) Για το ασετικό

Πίνακας 27 : Δεδομένα ροής εισόδου ασετικού- Συνολικής ροής εισόδου

Ροή ασετικού PO21 (kg/hr)	Συνολική ροή PO21 (kg/hr)
0	6127
10	6111
21	6603
35	7191
51	7705
67	8131
84	8537
104	9020
127	9668
156	10532
192	11623
234	12915
285	14372
343	16004
413	17882
502	20253
625	23607
810	28784
1107	37093
1591	50451



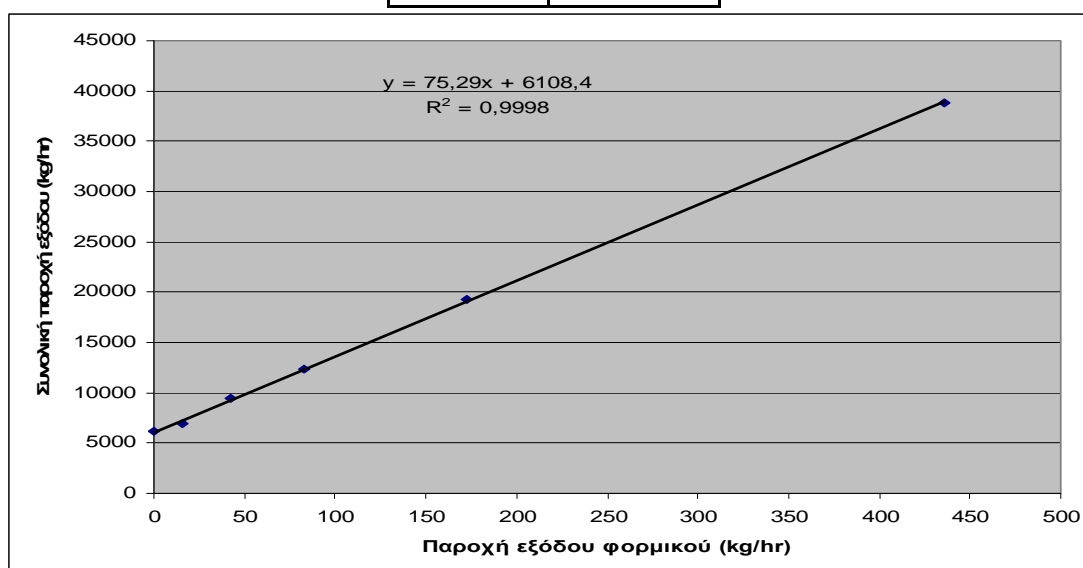
Σχήμα 46: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου ασετικού για τη διεργασία της έκπλυσης



β) Για το φορμικό :

Πίνακας 28 : Δεδομένα ροής εισόδου φορμικού- Συνολικής ροής εισόδου

Ροή φορμικού PO21 (kg/hr)	Συνολική ροή PO21 (kg/hr)
0	6118
15	6988
42	9510
83	12386
172	19281
435	38825



Σχήμα 47: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία της έκπλυσης

## 2<sup>ο</sup> Βήμα - Προσδιορισμός συγκεντρώσεων εισόδου και εξόδου

Ακολουθεί νέα παραμετρική ανάλυση όπου εισάγονται σε μορφή FORTRAN οι εντολές

$$X_i = c * (MFLC_i) + d \quad (4)$$

$$X = MAX(X_i) \quad (5)$$

$$MFLW = X - \sum_i MFLC_i \quad (6)$$

Πίνακας 29: Τιμές της μεταβλητής i και των σταθερών c,d.

Οξύ	i	c	d
Ασετικό	1	27.8	6191
Φορμικό	2	75.3	6108

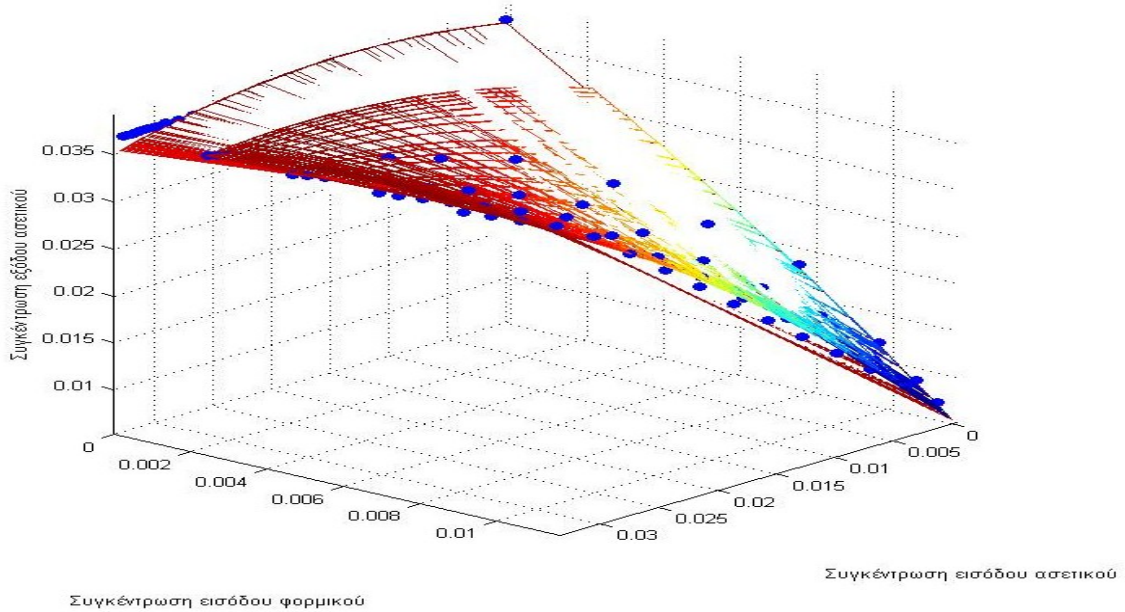
Μεταβάλλονται ταυτόχρονα οι παροχές ασετικού και φορμικού οξέος σύμφωνα με τις τιμές που προκύπτουν από τα παραπάνω διαγράμματα, δηλαδή 0-1591,6 και 0-435,5 kg/hr αντίστοιχα. Τα ζητούμενα σημεία παροχής νερού που προκύπτουν παρατίθενται στο Παράρτημα Α.

Προκειμένου να συλλέξουμε τα αντιπροσωπευτικά σημεία της διεργασίας εκτελούνται στο Matlab (Παράρτημα Β) οι κατάλληλες εντολές.

Τα δεδομένα που προκύπτουν, οι πίνακες με τα σφάλματα καθώς και όλη η μεθοδολογία επιλογής του αντιπροσωπευτικότερου πολυωνύμου περιέχονται στο Παράρτημα ΣΤ.

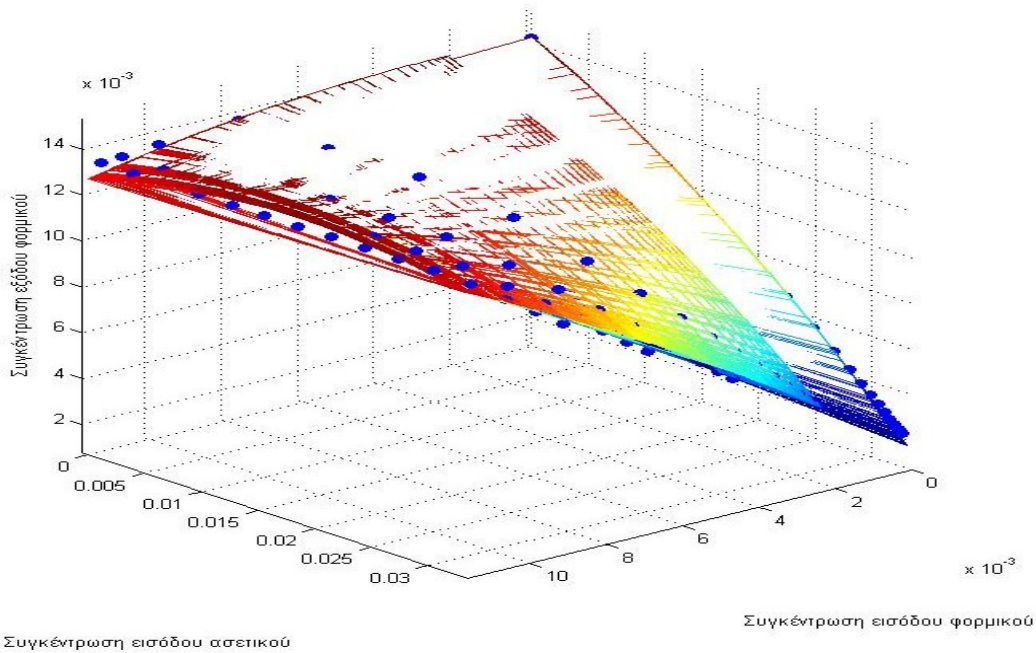
### 3<sup>ο</sup> Βήμα - Προσδιορισμός εξισώσεων μεταφοράς μάζας

Η εξίσωση που προσεγγίζει καλύτερα τα συγκεκριμένα σημεία είναι το πολυώνυμο β' βαθμού  $y=0,03718+0,234*x_1-2,0673*x_2+86,3397*x_1*x_2-8,9438*x_1^2-53,0476*x_2^2$ , (32) όπου  $x_1, x_2$  οι συγκεντρώσεις εισόδου ασετικού και φορμικού αντίστοιχα.



Σχήμα 48: Διάγραμμα συγκεντρώσεως εξόδου ασετικού-συγκεντρώσεων εισόδου ασετικού και φορμικού για μη γραμμική εξίσωση β' βαθμού στη διεργασία έκπλυσης

Εφαρμόζοντας την ίδια μεθοδολογία και για το φορμικό (βλ. Παράρτημα ΣΤ), διαπιστώνεται ότι προσεγγίζεται καλύτερα από την εξίσωση β' βαθμού  $y=0,0142+0,09*x_1-0,2468*x_2+33,5243*x_1*x_2-17,5285*x_1^2-4,05369*x_2^2$  (33), όπου  $x_1, x_2$  οι συγκεντρώσεις εισόδου φορμικού και ασετικού αντίστοιχα. Το διάγραμμα παρατίθεται στο Σχήμα 49.



Σχήμα 49: Διάγραμμα συγκέντρωσης εξόδου φορμικού-συγκεντρώσεων εισόδου ασετικού και φορμικού για μη γραμμική εξίσωση β' βαθμού στη διεργασία έκπλυσης

## 6. ΣΤΑΔΙΟ ΙΙ - ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΟΧΩΝ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το συγκεκριμένο στάδιο δεν είναι απαραίτητο για την εξεύρεση λύσης και για το λόγο αυτό έχει εξεταστεί μόνο το ενδεχόμενο χρησιμοποίησης αποκλειστικά φρέσκου νερού και καθόλου αποσταγμένου. Η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε σχετικά με τη δημιουργία διαστημάτων συγκέντρωσης (Vallianatos et al,1999) ,εφαρμόζεται με κάποιες τροποποιήσεις, προκειμένου να ξεπεραστούν άστοχες παραδοχές, όπως η γραμμική αλληλεπίδραση των οξέων. Το αποτέλεσμα που παράγεται δε δίνει ένα ολοκληρωμένο δίκτυο νερού στα πλαίσια της βιομηχανικής εγκατάστασης, παρά μόνο μία προσέγγιση της συνολικής ποσότητας νερού που απαιτείται.

### ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Αρχικά, δημιουργείται για κάθε διεργασία, η σταθερά ανάσχεσης,  
 $RR_{c,i} = 1 - (Cin_{c,i}^{max} / Cout_{c,i}^{max})$ , όπου  $Cin_{c,i}^{max}$  η μέγιστη συγκέντρωση που έχει προκύψει κατά το στάδιο I, ενώ  $Cout_{c,i}^{max}$  η τροποποιημένη συγκέντρωση εξόδου που προκύπτει ως συνάρτηση των τροποποιημένων συγκεντρώσεων εισόδου, με βάση τις εξισώσεις συγκέντρωσης εξόδου-συγκεντρώσεων εισόδου που προέκυψαν στο στάδιο ΙΙ .

Στη συνέχεια, επιλέγεται η  $RR_i^{max}$  από τις τιμές  $RR_{c,i}$  που προκύπτουν, σύμφωνα με τη σχέση  $RR_i^{max} = \max(RR_{c,i})$ .

Πίνακας 30: Οι τιμές των μέγιστων σταθερών ανάσχεσης για κάθε διεργασία

Όνομα διεργασίας	Αριθμός διεργασίας	$RR_{max}$
Απομάκρυνση οξέων	1	0.931
Ιζηματοποίηση-Κατακάθιση λιγνίνης	2	0.906
Κατώτερο στάδιο έκπλυσης (3)	3	0.215
Μεσαίο στάδιο έκπλυσης (2)	4	1
Ανώτερο στάδιο έκπλυσης (1)	5	0.991
Συγκέντρωση σακχάρων C-5/ Στάδιο απογύμνωσης	6	0.433

Η μέγιστη δυνατή τροποποιημένη συγκέντρωση εισόδου σε κάθε διεργασία για κάθε οξύ υπολογίζεται από τη σχέση  $CSin_{c,i}^{max} = (1 - RR_i^{max}) * Cout_{c,i}^{max}$ .

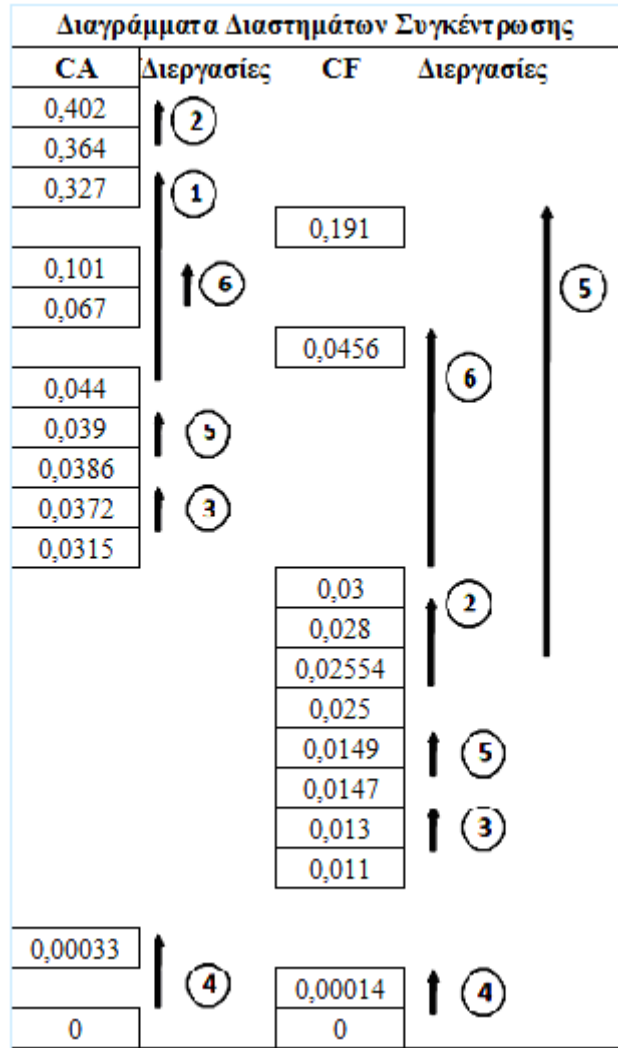
Πίνακας 31: Οι τροποποιημένες συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου για το ασετικό οξύ

Ασετικό οξύ			
Όνομα διεργασίας	Αριθμός διεργασίας	Μέγιστη συγκέντρωση εισόδου (kg/kg)	Μέγιστη συγκέντρωση εξόδου (kg/kg)
Απομάκρυνση οξέων	1	0.044	0.327
Ιζηματοποίηση-Κατακράτηση λιγνίνης	2	0.364	0.402
Κατώτερο στάδιο έκπλυσης (3)	3	0.031	0.037
Μεσαίο στάδιο έκπλυσης (2)	4	0	0.0003
Ανώτερο στάδιο έκπλυσης (1)	5	0.038	0.039
Συγκέντρωση σακχάρων C-5/ Στάδιο απογύμνωσης	6	0.067	0.101

Πίνακας 32: Οι τροποποιημένες συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου για το φορμικό οξύ

Φορμικό οξύ			
Όνομα διεργασίας	Αριθμός διεργασίας	Μέγιστη συγκέντρωση εισόδου (kg/kg)	Μέγιστη συγκέντρωση εξόδου (kg/kg)
Απομάκρυνση οξέων	1	0.025	0.191
Ιζηματοποίηση-Κατακράτηση λιγνίνης	2	0.025	0.028
Κατώτερο στάδιο έκπλυσης (3)	3	0.011	0.013
Μεσαίο στάδιο έκπλυσης (2)	4	0	0.0001
Ανώτερο στάδιο έκπλυσης (1)	5	0.014	0.014
Συγκέντρωση σακχάρων C-5/ Στάδιο απογύμνωσης	6	0.03	0.045

Συνακόλουθα, το σύνολο των νέων συγκεντρώσεων τοποθετείται σε ένα κοινό CID (Διάγραμμα Διαστημάτων Συγκέντρωσης), το οποίο παρατίθεται στην Σχήμα 50.



Σχήμα 50: Γραφική απεικόνιση του Διαγράμματος διαστημάτων συγκέντρωσης.

Ακολουθούν τα ισοζύγια μάζας που εκφράζουν τη λειτουργία του παραπάνω δικτύου. Το μοντέλο που τα περιέχει εκτελείται στο GAMS.

$$r_{c,i,kc} - r_{c,i,kc-1} + \sum_j W_{c,i,j,kc} \geq WP_{c,i,kc} \quad (7)$$

$$WW_{c,j,kc} = L(j) * (Cupc_{kc} - Cloc_{kc}) \quad (8)$$

$$\sum_{kc} W_{c,i,j,kc} = W_{c,i,j}^{TOT} \quad (9)$$

$$\sum_i W_{c,i,j,k} = WW_{c,j,k} \quad (10)$$

$$W_{c,i,j}^{TOT} = U_{c,i,j} * Y_{c,i,j} \quad (11)$$

$$Y_{c,i,j}^R = Y_{c,i,j} \quad (12)$$

$$Y_{c,i,j}^R = Y_{i,j}^T \quad (13)$$

Όπου

c: τα εξεταζόμενα συστατικά  
 i: οι εξεταζόμενες διεργασίες  
 j: τα ρεύματα νερού  
 kc: τα διαστήματα συγκέντρωσης (intervals)

$r_{c,i,kc}$ : η μάζα που βγαίνει από το interval kc της διεργασίας i και κατευθύνεται προς το interval kc+1 της διεργασίας i για το συστατικό c

$W_{c,i,j,kc}$ : η μάζα που ανταλλάσσεται ανάμεσα σε μια διεργασία i και μια πηγή νερού j σε ένα interval kc για το συστατικό c

$W_{c,i,kc}^P$ : η μάζα που μεταφέρεται μέσω ενός interval από τη διεργασία i για το συστατικό c

$W_{c,j,kc}^W$ : μάζα που μεταφέρεται μέσω ενός interval στην πηγή νερού j για το συστατικό c

$L_j$ : η παροχή νερού στο δίκτυο

$Cup_{c,kc}$ : άνω όριο συγκέντρωσης interval για το συστατικό c

$Clo_{c,kc}$ : κάτω όριο συγκέντρωσης interval για το συστατικό c

$W_{c,i,j}^{TOT}$ : συνολική μάζα που ανταλλάσσεται μεταξύ μιας διεργασίας i και μιας πηγής νερού j για το συστατικό c

$Y_{c,i,j}^R, Y_{i,j}^T, Y_{c,i,j}$ : σταθερές που εξασφαλίζουν την κοινή παρουσία των δύο συστατικών σε κάποιο interval, ή διεργασία

Η εξίσωση (7) εκφράζει τα ισοζύγια μάζας σε κάθε interval, ενώ η (9) περιορισμούς για τη μάζα που μεταφέρεται στα εξερχόμενα ρεύματα νερού μέσα στα διάφορα intervals. Η (8) τη συνολική ποσότητα νερού που απαιτείται για να μεταφερθεί η μάζα που κατευθύνεται από τα intervals στα εξερχόμενα ρεύματα νερού. Η (10) υπολογίζει τη συνολική ποσότητα οξέος που ανταλλάσσεται ανάμεσα στις πηγές νερού και τις διεργασίες. Οι υπόλοιπες(11)-(13) εξασφαλίζουν πως οι υπολογισμοί και οι σχέσεις για το κάθε οξύ γίνονται πλέον σε κοινά intervals, και όχι σε ξεχωριστά.

Το πρόγραμμα παρατίθεται και σε μορφή GAMS στο Παράρτημα Λ.

Εδώ, πρέπει να σημειωθεί, ότι το στάδιο αυτό εξετάστηκε μόνο για την περίπτωση όπου δεν υπάρχει χρήση αποσταγμένου νερού, δηλαδή υπάρχει μόνο ένα ρεύμα νερού. Το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι ότι χρησιμοποιούνται  $32,4 \cdot 10^3$  kg νερού/hr.

## 7 ΣΤΑΔΙΟ ΙΙΙ-ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΙΚΤΥΩΝ

Δημιουργείται στο GAMS ένα μοντέλο υπερδομής το οποίο περιλαμβάνει το σύνολο των ισοζυγίων μάζας νερού και οξέων σε κάθε διεργασία, τις πιθανές συνδέσεις των διάφορων διεργασιών μεταξύ τους και τις εξισώσεις-περιορισμούς στις οποίες καταλήξαμε μετά την παραπάνω μελέτη. Το μοντέλο δημιουργείται τόσο για το ενδεχόμενο χρησιμοποίησης αποσταγμένου νερού όσο και χωρίς αυτή. Με αυτά τα δεδομένα, ζητείται από το πρόγραμμα να ελαχιστοποιήσει την ελεύθερη μεταβλητή που είναι η παροχή καθαρού νερού.

### ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Αρχικά, θεωρείται ότι η κάθε διεργασία αντιπροσωπεύεται από ένα αριθμό από το 1-6 (υπάρχουν 6 διεργασίες γιατί η έκπλυση διαθέτει 3 στάδια). Σε κάθε διεργασία υπάρχουν και κάποιες σταθερές, όπως η μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή συγκέντρωσης στην είσοδο και την έξοδο του ρεύματος της διεργασίας, η μάζα του οξέος που μεταφέρεται σε κάθε διεργασία, η συγκέντρωση του κάθε οξέος στο αποσταγμένο νερό. Αυτά τα δεδομένα περιέχονται στους πίνακες που ακολουθούν. Να υπενθυμίσουμε ότι οι μέγιστες συγκεντρώσεις εισόδου για τις διεργασίες (1),(3) και (6) είναι επαυξημένες και έχουν προκύψει έπειτα από μελέτη της συγκεκριμένης δυνατότητας των διεργασιών.

Πίνακας 33 : Σταθερές ασετικού οξέος για τις διεργασίες του συστήματος

Ασετικό οξύ				
Αριθμός οξέος		1		
Όνομα διεργασίας	Αριθμός διεργασίας	Φορτίο ρυπαντή (kg/hr)	Μέγιστη συγκέντρωση εισόδου (kg/kg)	Μέγιστη συγκέντρωση εξόδου (kg/kg)
Απομάκρυνση οξέων	1	6353	0.044	0.635
Ιζηματοποίηση-Κατακρήση λιγνίνης	2	3835	0.038	0.402
Κατώτερο στάδιο έκπλυσης (3)	3	2	0.021	0.037
Μεσαίο στάδιο έκπλυσης (2)	4	2	0	0.0003
Ανώτερο στάδιο έκπλυσης (1)	5	216	0.0003	0.039
Συγκέντρωση σακχάρων C-5/ Στάδιο απογύμνωσης	6	1204	0.06764088	0.118



Πίνακας 34 : Σταθερές φορμικού οξέος για τις διεργασίες του συστήματος

Φορμικό οξύ				
Αριθμός οξέος		2		
Όνομα διεργασίας	Αριθμός διεργασίας	Φορτίο ρυπαντή (kg/hr)	Μέγιστη συγκέντρωση εισόδου (kg/kg)	Μέγιστη συγκέντρωση εξόδου (kg/kg)
Απομάκρυνση οξέων	1	3865	0.030	0.383
Ιζηματοποίηση-Κατακρήση λιγνίνης	2	45	0.021	0.028
Κατώτερο στάδιο έκπλυσης (3)	3	0.760	0.011	0.014
Μεσαίο στάδιο έκπλυσης (2)	4	0.778	0	0.0003
Ανώτερο στάδιο έκπλυσης (1)	5	81	0.0001	0.014
Συγκέντρωση σακχάρων C-5/ Στάδιο απογύμνωσης	6	27	0.045	0.046

## 7.1 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΠΟΣΤΑΓΜΕΝΟΥ ΝΕΡΟΥ

Οι εξισώσεις που περιγράφουν το μοντέλο της υπερδομής (με αποσταγμένο νερό) είναι οι ακόλουθες

$$\sum_i F_i = Eis \quad (14)$$

$$F_i^{in} = F_i + F_i^{dist} + \sum_j F_{j,i} \quad \forall i \neq j \quad (15)$$

$$F_i^{out} = F_i^w + \sum_j F_{i,j}^{out} \quad \forall i \neq j \quad (16)$$

$$C_{i,c}^{eis} * F_i^{in} = \sum_j C_{j,c}^{eks} * F_{j,i}^{out} + F_i^{dist} * C_c^d \quad (17)$$

$$F^{ww} = \sum_i F_i^w \quad (18)$$

$$m_{i,c} = F_i^{out} * C_{i,c}^{eks} - F_i^{in} * C_{i,c}^{eis} \quad (19)$$

$$F_2^{in} = F_2^{out} \quad (34)$$

$$F_3^{in} = F_3^{out} \quad (35)$$

$$F_4^{in} = F_4^{out} \quad (36)$$

$$F_5^{in} = F_5^{out} \quad (37)$$

$$F_1^{out} = 0.9935 * F_1^{in} - 2084 \text{ (βλ. Παράρτημα Z)} \quad (38)$$

$$F_6^{out} = 1.0126 * F_6^{in} - 139 \quad (\beta\lambda. \text{ Παράρτημα Z}) \quad (39)$$

$$F^d = \sum_i F_i^{dist} \quad (21)$$

$$F_{2,1}^{out} = 0 \quad (40)$$

$$F_{2,3}^{out} = 0 \quad (41)$$

$$F_{2,4}^{out} = 0 \quad (42)$$

$$F_{3,1}^{out} = 0 \quad (43)$$

$$F_{4,1}^{out} = 0 \quad (44)$$

$$F_{4,6}^{out} = 0 \quad (45)$$

$$F_{5,1}^{out} = 0 \quad (46)$$

$$F_{5,2}^{out} = 0 \quad (47)$$

$$F_{5,3}^{out} = 0 \quad (48)$$

$$F_{5,4}^{out} = 0 \quad (49)$$

$$F_2 = 0 \quad (50)$$

$$F_5 = 0 \quad (51)$$

$$C_{i,c}^{eis} \leq C_{i,c}^{eis \max} \quad (22)$$

$$C_{i,c}^{eks} \leq C_{i,c}^{eks \max} \quad (23)$$

$$C_{1,1}^{eks} = 1.67 - 19.34 * C_{1,1}^{eis} + 1.15 * C_{1,2}^{eis} + 25.43 * C_{1,2}^{eis} * C_{1,1}^{eis} - 292.48 * (C_{1,1}^{eis})^2 - 1.73 * (C_{1,2}^{eis})^2 \quad (28)$$

$$C_{1,2}^{eks} = 1.59 + 2.12 * C_{1,2}^{eis} - 40.47 * C_{1,1}^{eis} + 2.11 * C_{1,1}^{eis} * C_{1,2}^{eis} - 0.81 * (C_{1,2}^{eis})^2 + 160.52 * (C_{1,1}^{eis})^2 \quad (31)$$

$$C_{6,1}^{eks} = 0.11 - 0.43 * C_{6,1}^{eis} + 0.06 * C_{6,2}^{eis} + 7.69 * (C_{6,1}^{eis})^3 - 24.72 * (C_{6,2}^{eis})^3 - 17.36 * (C_{6,1}^{eis})^2 * C_{6,2}^{eis} + 93.57 * (C_{6,2}^{eis})^2 * C_{6,1}^{eis} \quad (26)$$

$$C_{6,2}^{eks} = 0.83 * C_{6,2}^{eis} - 0.11 * C_{6,1}^{eis} + 0.01 \quad (27)$$

$$C_{3,1}^{eks} = 0.24 * C_{3,1}^{eis} - 2.1 * C_{3,2}^{eis} + 88.98 * C_{3,2}^{eis} * C_{3,1}^{eis} - 9.91 * (C_{3,1}^{eis})^2 - 57.46 * (C_{3,2}^{eis})^2 + 0.03 \quad (32)$$

$$C_{3,2}^{eks} = 0.08 * C_{3,2}^{eis} - 0.24 * C_{3,1}^{eis} + 34.38 * C_{3,2}^{eis} * C_{3,1}^{eis} - 19.119 * (C_{3,2}^{eis})^2 - 4.39 * (C_{3,1}^{eis})^2 + 0.01 \quad (33)$$

όπου

i,j: η εκάστοτε διεργασία

c: τα οξέα

- $E_{is}$  η συνολική παροχή καθαρού νερού στο δίκτυο, η ζητούμενη μεταβλητή
- $F_i$  η παροχή καθαρού νερού στην εκάστοτε διεργασία
- $F_i^{in}$  η συνολική παροχή νερού στη συγκεκριμένη διεργασία
- $F_i^{dist}$  η παροχή αποσταγμένου νερού σε συγκεκριμένη διεργασία
- $F_{i,j}^{out}$  παροχή νερού από τη διεργασία i στη διεργασία j
- $F_i^{oout}$  η συνολική ποσότητα νερού που εξέρχεται από τη διεργασία
- $F_i^w$  η ποσότητα νερού κάθε διεργασίας που απορρίπτεται
- $C_{i,c}^{eis}$  η συγκέντρωση του οξέος c στην είσοδο της διεργασίας i
- $C_{i,c}^{eks}$  η συγκέντρωση του οξέος c στην έξοδο της διεργασίας i
- $F_i^{dist}$  η ποσότητα αποσταγμένου νερού που παρέχεται στη διεργασία
- $F^d$  η συνολική ποσότητα αποσταγμένου νερού που παρέχεται στο δίκτυο
- $C_c^d$  η συγκέντρωση του οξέος c του αποσταγμένου νερού
- $F^{ww}$  η συνολική ποσότητα νερού που απορρίπτεται από το δίκτυο
- $m_{i,c}$  η ποσότητα οξέος που πρέπει να απομακρυνθεί από την κάθε διεργασία
- $C_{i,c}^{eis\ max}$  η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του οξέος c στην είσοδο της διεργασίας i
- $C_{i,c}^{eks\ max}$  η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του οξέος c στην έξοδο της διεργασίας i

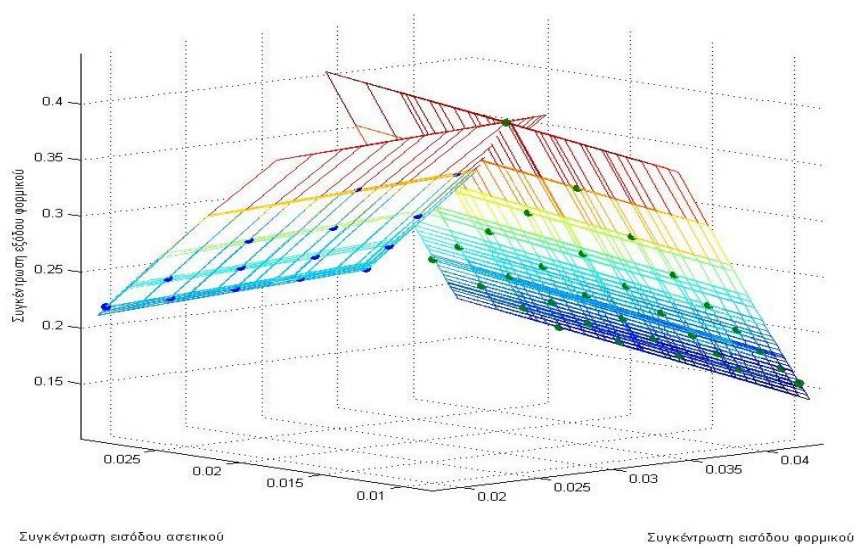
Οι εξισώσεις (15),(16) αποτελούν τα ισοζύγια μάζας του νερού στην είσοδο και την έξοδο της κάθε διεργασίας, ενώ οι (14),(18) είσοδο και την έξοδο του συστήματος που εξετάζεται. Η εξίσωση (17) εκφράζει το ισοζύγιο μάζας οξέος στην κάθε διεργασία. Η εξίσωση (19) δίνει το ισοζύγιο μάζας οξέος στο εσωτερικό της κάθε διεργασίας, ενώ οι (34)-(39) τα ισοζύγια μάζας νερού στο εσωτερικό της κάθε διεργασίας.

Πιο συγκεκριμένα, στις διεργασίες ιζηματοποίησης-συμπίεσης και της έκπλυσης η μάζα του νερού που εισέρχεται ισούται με αυτή που εξέρχεται. Επειδή όμως στις διεργασίες απομάκρυνσης οξέων και απογύμνωσης το ρεύμα που περιέχει το προϊόν είναι διαφορετικό από το ρεύμα νερού που εξετάζεται, στο δίκτυο που δημιουργείται, το ρεύμα του προϊόντος αγνοείται (βλ. Παράρτημα Z).

Η (21) απλώς δείχνει το σύνολο του αποσταγμένου νερού που δημιουργείται. Οι εξισώσεις (40)-(49) περιορίζουν τον αριθμό των πιθανών συνδέσεων παροχών ανάμεσα στις διεργασίες του συστήματος, ενώ οι (50),(51) τα ρεύματα καθαρού νερού. Πιο συγκεκριμένα, τα ρεύματα νερού της διεργασίας απομάκρυνσης λιγνίνης, κατευθύνονται μόνο προς τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων C-5. Επιπλέον, λόγω της περιεκτικότητας σε σάκχαρα, από τα στάδια της έκπλυσης δεν κατευθύνεται νερό προς τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων. Οι

(22)-(23) περιορίζουν τις συγκεντρώσεις (πραγματικές και εικονικές) εντός των επιθυμητών ορίων. Τέλος, οι (26),(27),(28),(31),(32),(33) αποτελούν τις σχέσεις που εξήχθησαν στην προηγούμενη ανάλυση και δείχνουν τον τρόπο που επηρεάζεται η συγκέντρωση εξόδου του κάθε οξέος συναρτήσει των συγκεντρώσεων των οξέων στην είσοδο.

Πιο συγκεκριμένα, σε ό,τι αφορά τη διεργασία απομάκρυνσης των οξέων, στη μεταβλητή συγκέντρωσης εξόδου του κάθε οξέος αντιστοιχούν δύο διαφορετικές εξισώσεις (μία για κάθε ένα επίπεδο), από τη στιγμή που το διάγραμμα είναι της μορφής που φαίνεται στην Σχήμα 51.



Σχήμα 51: Τρισδιάστατη απεικόνιση της γραφικής προσέγγισης για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων.

Δηλαδή, για κάθε οξύ υπήρχαν δύο εξισώσεις ταυτόχρονα. Για το ασετικό οι (28),(29) και για το φορμικό οι (30),(31). Επειδή όμως και με τις δύο εξισώσεις ταυτόχρονα, για κάθε οξύ, το πρόγραμμα δεν τρέχει, αφού αναγκάζεται να δίνει δύο τιμές σε μία μεταβλητή (συγκέντρωση εξόδου), πρέπει να επιλεγεί μία από τις δύο. Για να επιτευχθεί αυτό, το πρόγραμμα εκτελείται τέσσερις φορές, όσοι και οι πιθανοί συνδυασμοί που προκύπτουν από τον αριθμό των εξισώσεων. Λύσεις δίνονται μόνο για το συνδυασμό των επιλεγμένων εξισώσεων (28),(31), επομένως αυτές είναι οι σωστές. Το πρόγραμμα που εκτελείται στο GAMS παρατίθεται παρακάτω (βλ. Παράρτημα Η) ενώ το σύνολο των αποτελεσμάτων στο Παράρτημα Θ.

Στη συνέχεια, παρατίθενται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εκτέλεση του μοντέλου στο GAMS.

Η ποσότητα **καθαρού νερού** που εισέρχεται στο δίκτυο, είναι **6263,873 kg** και εισέρχεται στο μεσαίο στάδιο της διεργασίας της έκπλυσης.

Η ποσότητα νερού που ανταλλάσσεται μεταξύ των επιμέρους διεργασιών και η οποία αποτελείται από τα εξής ρεύματα :

**Fout(1,6):** Από τη διεργασία της απομάκρυνσης οξέων στη στήλη απογύμνωσης της διεργασίας συγκέντρωσης σακχάρων μεταφέρονται 1721.745 kg .

**Fout(4,5):** Από το μεσαίο στο ανώτερο στάδιο στάδιο της διεργασίας της έκπλυσης μεταφέρονται 6263.873 kg .

**Fout(6,1):** Από τη στήλη απογύμνωσης της διεργασίας συγκέντρωσης σακχάρων μεταφέρονται στη διεργασία απομάκρυνσης οξέων 4591.916 kg .

**Fout(6,2):** Από τη στήλη απογύμνωσης της διεργασίας συγκέντρωσης σακχάρων μεταφέρονται στη διεργασία συμπίεσης 2659.306 kg .

**Fout(6,3):** Από τη στήλη απογύμνωσης της διεργασίας συγκέντρωσης σακχάρων μεταφέρονται στο κατώτερο στάδιο της διεργασίας της έκπλυσης 44.676 kg .

Στους πίνακες που ακολουθούν, αναφέρονται οι συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου του κάθε οξέος σε κάθε διεργασία. Αναγράφονται επίσης, η συνολική ποσότητα νερού που εισέρχεται και εξέρχεται από κάθε διεργασία, το νερό που προέρχεται από την απόσταξη καθώς και η ποσότητα που δεν ανακυκλώνεται άμεσα αλλά απορρίπτεται.

Πίνακας 35 : Κατηγοριοποίηση των ρευμάτων νερού που εισέρχονται και εξέρχονται σε κάθε διεργασία

Όνομα διεργασίας	Αριθμός διεργασίας	Ποσότητα εισερχόμενου νερού (kg/hr)	Ποσότητα εξερχόμενου νερού(kg/hr)	Ποσότητα εισερχόμενου αποσταγμένου νερού (kg/hr)	Ποσότητα μη ανακυκλούμενου νερού (kg/hr)
Απομάκρυνση οξέων	1	13301	11130	8709	9408
Συμπύεση-Ιζηματοποίηση	2	11046	11046	8387	11046
Κατώτερο στάδιο έκπλυσης	3	211	211	167	211
Μεσαίο στάδιο έκπλυσης	4	6263	6263	0	0
Ανώτερο στάδιο έκπλυσης	5	6263	6263	0	6263
Συγκέντρωση C-5/ Απογύμνωση	6	22321	22462	20599	15166

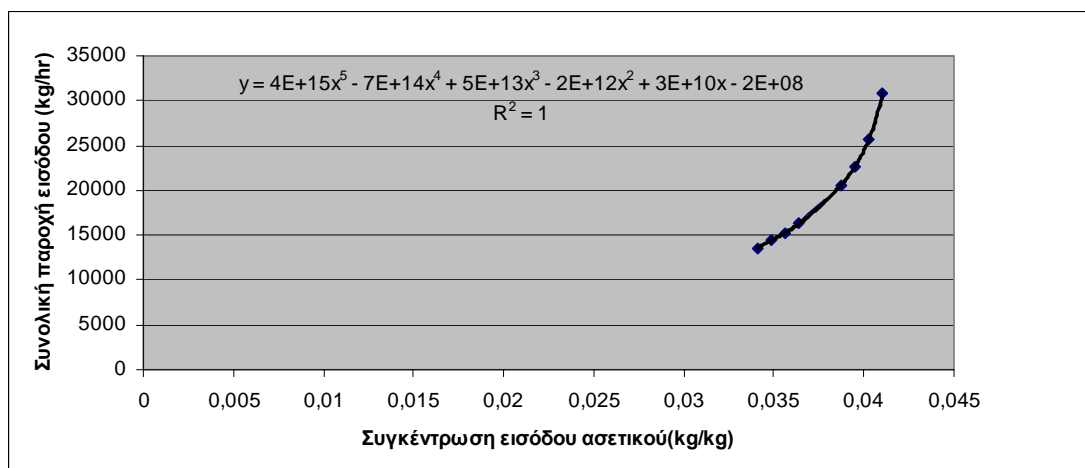
Πίνακας 36 : Προκύπτουσες συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου ασετικού για κάθε διεργασία.

Ασετικό			
Όνομα διεργασίας	Αριθμός διεργασίας	Συγκέντρωση εισόδου διεργασίας (kg/kg)	Συγκέντρωση εξόδου διεργασίας (kg/kg)
Απομάκρυνση οξέων	1	0.036	0.614
Συμπύεση-Ιζηματοποίηση	2	0.026	0.373
Κατώτερο στάδιο έκπλυσης	3	0.023	0.032
Μεσαίο στάδιο έκπλυσης	4	0	3.28E-4
Ανώτερο στάδιο έκπλυσης	5	3.28E-4	0.035
Συγκέντρωση C-5/ Απογύμνωση	6	0.049	0.102

Πίνακας 37 : Προκύπτουσες συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου φορμικού για κάθε διεργασία

Φορμικό			
Όνομα διεργασίας	Αριθμός διεργασίας	Συγκέντρωση εισόδου διεργασίας (kg/kg)	Συγκέντρωση εξόδου διεργασίας (kg/kg)
Απομάκρυνση οξέων	1	0.013	0.363
Συμπίεση-Ιζηματοποίηση	2	0.010	0.014
Κατώτερο στάδιο έκπλυσης	3	0.009	0.013
Μεσαίο στάδιο έκπλυσης	4	0	1.24E-4
Ανώτερο στάδιο έκπλυσης	5	1.24E-4	0.013
Συγκέντρωση C-5/Απογύμνωση	6	0.031	0.032

Στη συνέχεια, γίνεται επαλήθευση των τιμών συγκέντρωσης εισόδου και συνολικής παροχής εισόδου, σύμφωνα με τις σχέσεις που προκύπτουν από το στάδιο I. Σε αυτές, το ζητούμενο είναι, για δεδομένη συγκέντρωση, η συνολική παροχή να είναι μεγαλύτερη ή ίση της υποδεικνυόμενης από το διάγραμμα. Παρατηρείται ότι όλες οι εξισώσεις επαληθεύονται, με εξαίρεση μία. Αυτή είναι η σχέση συνολικής παροχής – συγκέντρωσης εισόδου ασετικού για τη διεργασία της απομάκρυνσης οξέων. Εκεί ισχύει η παρακάτω εξίσωση



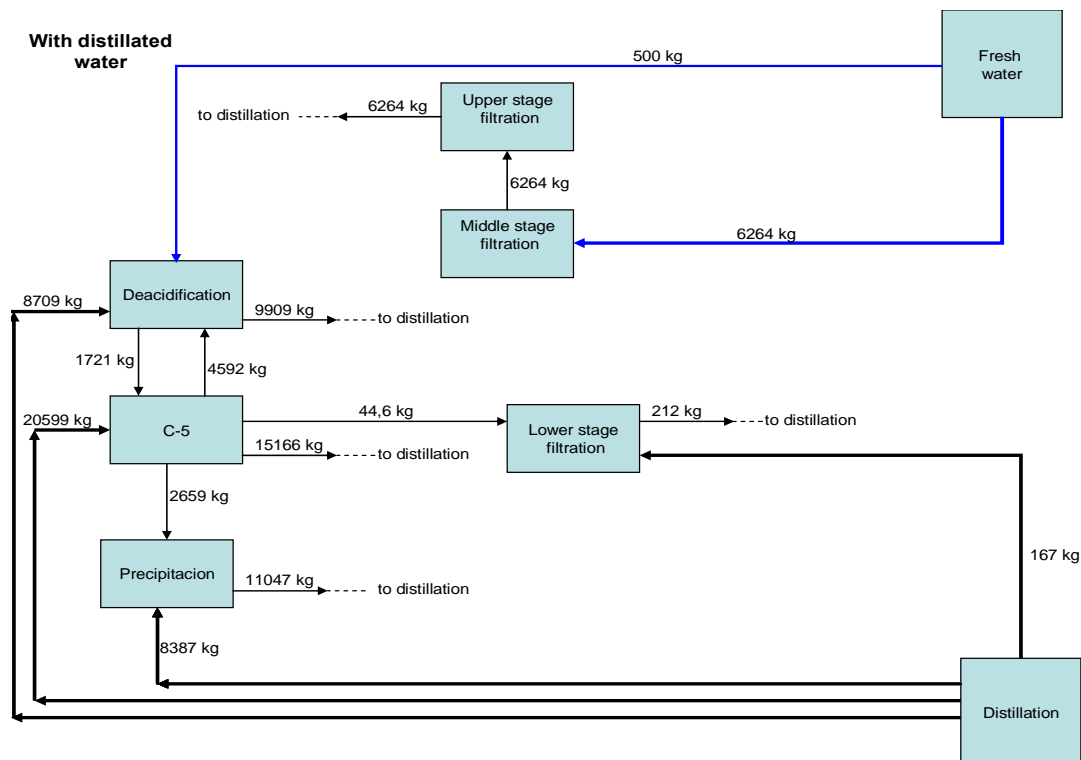
Σχήμα 52: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-συγκέντρωσης εισόδου ασετικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων.

Παρατηρούμε ότι σε αυτή την περίπτωση έχουμε συγκέντρωση ίση με 478,8 kg ασετικού / 13.301 kg νερού = 0,03599 kg/kg και 13953 kg/hr συνολικής παροχής. Για τη συγκεκριμένη τιμή παροχής δηλαδή, η τιμή της συγκέντρωσης είναι μεγαλύτερη από την επιτρεπτή. Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό το εμπόδιο, προστίθενται 500 kg καθαρού νερού, και έτσι η

συγκέντρωση γίνεται  $478,8 \text{ kg ασετικού} / (13.301+500) \text{ kg νερού} = 478,8 \text{ kg ασετικού} / 13.801 \text{ kg νερού} = 0,03469 \text{ kg/kg}$  και η συνολική παροχή  $13953 + 500 = 14453 \text{ kg/hr}$ .

Το αποτέλεσμα αυτό είναι αποδεκτό, με βάση την εξίσωση της γραφικής παράστασης, και μάλιστα οριακά, δηλαδή δε μπορεί να υπάρξει μικρότερη ποσότητα νερού που θα καθιστά αποδεκτή τη λύση. Επομένως η συνολική ποσότητα καθαρού νερού αυξάνεται κατά  $500 \text{ kg/hr}$ , τα οποία προστίθενται στη διεργασία απομάκρυνσης οξέων.

Το δίκτυο που προκύπτει με βάση τα παραπάνω δεδομένα παρουσιάζεται στο σχήμα που ακολουθεί



Σχήμα 53: Αναπαράσταση του προκύπτοντος δικτύου νερού σε περίπτωση χρησιμοποίησης αποσταγμένου νερού.

Η ποσότητα νερού που δεν ανακυκλώνεται αλλά απορρίπτεται και προορίζεται για περαιτέρω επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση είναι  $42098 \text{ kg/hr}$ , δηλαδή μεγαλύτερη από την ποσότητα που χρησιμοποιείται σαν ανακυκλούμενο νερό και η οποία είναι  $37863,5 \text{ kg/hr}$ . Αυτό επαληθεύει και τη βιωσιμότητα το συστήματος, καθώς σε διαφορετική περίπτωση θα έπρεπε να εισάγεται επιπλέον ποσότητα νερού.



## 7.2 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΧΩΡΙΣ ΑΠΟΣΤΑΓΜΕΝΟ ΝΕΡΟ

Σε περίπτωση που το νερό από την απόσταξη δεν είναι διαθέσιμο, το παραπάνω μοντέλο τροποποιείται. Αρχικά προστίθεται μία νέα εξίσωση η (52)  $F_d=0$ , η οποία μηδενίζει την τροφοδοσία αποσταγμένου νερού στο βιομηχανικό δίκτυο. Επειδή όμως με αυτή τη μορφή το πρόγραμμα δε δίνει αποτέλεσμα, αλλάζει το μοντέλο προκειμένου να δοθεί προσεγγιστική λύση. Για το λόγο αυτό ξαναχρησιμοποιούνται οι εξισώσεις (14)-(19) και (34)-(51) και σε αυτές προστίθενται νέοι περιορισμοί (δηλ. οι εξισώσεις (53)-(62) ).

Οι εξισώσεις που περιγράφουν τα ισοζύγια μάζας είναι :

$$\sum_i F_i = E_{is} \quad (14)$$

$$F_i^{in} = F_i + F_i^{dist} + \sum_j F_{j,i} \quad \forall i \neq j \quad (15)$$

$$F_i^{out} = F_i^w + \sum_j F_{i,j}^{out} \quad \forall i \neq j \quad (16)$$

$$C_{i,c}^{eis} * F_i^{in} = \sum_j C_{j,c}^{eks} * F_{j,i}^{out} + F_i^{dist} * C_c^d \quad (17)$$

$$F^{ww} = \sum_i F_i^w \quad (18)$$

$$m_{i,c} = F_i^{out} * C_{i,c}^{eks} - F_i^{in} * C_{i,c}^{eis} \quad (19)$$

$$F_2^{in} = F_2^{out} \quad (34)$$

$$F_3^{in} = F_3^{out} \quad (35)$$

$$F_4^{in} = F_4^{out} \quad (36)$$

$$F_5^{in} = F_5^{out} \quad (37)$$

$$F_1^{out} = 0.9935 * F_1^{in} - 2084 \text{ (βλ. Παράρτημα Z)} \quad (38)$$

$$F_6^{out} = 1.0126 * F_6^{in} - 139 \text{ (βλ. Παράρτημα Z)} \quad (39)$$

$$F^d = \sum_i F_i^{dist} \quad (21)$$

$$F_{2,1}^{out} = 0 \quad (40)$$

$$F_{2,3}^{out} = 0 \quad (41)$$

$$F_{2,4}^{out} = 0 \quad (42)$$

$$F_{3,1}^{out} = 0 \quad (43)$$

$$F_{4,1}^{out} = 0 \quad (44)$$

$$F_{4,6}^{out} = 0 \quad (45)$$

$$F_{5,1}^{out} = 0 \quad (46)$$

$$F_{5,2}^{out} = 0 \quad (47)$$

$$F_{5,3}^{out} = 0 \quad (48)$$

$$F_{5,4}^{out} = 0 \quad (49)$$

$$F_2=0 \quad (50)$$

$$F_5=0 \quad (51)$$

$$C_{i,c}^{eis} \leq C_{i,c}^{eis \max} \quad (22)$$

$$C_{i,c}^{eks} \leq C_{i,c}^{eks \max} \quad (23)$$

$$F^d=0 \quad (52)$$

$$F_1^{ol} \geq 3,67*10^{15}*(C_{1,1}^{eis})^5 - 6,74*10^{14}*(C_{1,1}^{eis})^4 + 4,95*10^{13}*(C_{1,1}^{eis})^3 - 1,81*10^{12}*(C_{1,1}^{eis})^2 + 3,3*10^{11}*C_{1,1}^{eis} - 2,4*10^8 \quad (53)$$

$$F_1^{ol} \geq 1,4*10^{10}*(C_{1,2}^{eis})^3 - 9,2*10^8*(C_{1,2}^{eis})^2 + 1,9*10^7*C_{1,2}^{eis} - 1,2*10^{15} \quad (54)$$

$$F_1^{ol} = 1.06*F_1^{in} - 61.8 \quad (\beta\lambda. \text{ Παράρτημα I}) \quad (55)$$

$$F_6^{ol} \geq 2,7*10^9*C_{6,1}^{eis 4} - 1*10^8*C_{6,1}^{eis 3} - 5*10^6*C_{6,1}^{eis 2} - 3,7*10^4*C_{6,1}^{eis} + 6500 \quad (56)$$

$$F_6^{ol} \geq 203*C_{6,2}^{eis 3} - 1180*C_{6,2}^{eis 2} + 4950*C_{6,2}^{eis} + 6540 \quad (57)$$

$$F_6^{ol} = 1.08*F_6^{in} - 394 \quad (\beta\lambda. \text{ Παράρτημα I}) \quad (58)$$

$$F_3^{ol} \geq 1*10^{15}*C_{3,1}^{eis 6} - 8,2*10^{13}*C_{3,1}^{eis 5} + 2,4*10^{12}*C_{3,1}^{eis 4} - 3,4*10^{15}*C_{3,1}^{eis 3} - 2,2*10^8*C_{3,1}^{eis 2} - 2,9*10^5*C_{3,1}^{eis} + 6127 \quad (59)$$

$$F_3^{ol} \geq 8,1*10^{12}*C_{3,2}^{eis 4} - 1,2*10^{11}*C_{3,2}^{eis 3} - 7,4*10^8*C_{3,2}^{eis 2} - 7,2*10^5*C_{3,2}^{eis} + 6118 \quad (60)$$

$$F_3^{ol} = 1.023*F_3^{in} \quad (\beta\lambda. \text{ Παράρτημα I}) \quad (61)$$

$$F_3^{in} = 196.892 \quad (\beta\lambda. \text{ Παράρτημα I}) \quad (62)$$

όπου

$F_i^{in}$  : το άθροισμα των συστατικών στο ρεύμα εισόδου της διεργασίας

$F_i^{ol}$  : το ρεύμα νερού στην είσοδο της διεργασίας

$C_{i,c}^{eis}$  : η συγκέντρωση του συστατικού c στην είσοδο της διεργασίας i

$C_{i,c}^{eks}$  : η συγκέντρωση του συστατικού c στην έξοδο της διεργασίας i

Το πρόγραμμα παρατίθεται σε μορφή GAMS στο Παράρτημα Κ.

Οι εξισώσεις (53),(54),(56),(57),(59) και (60) αποτελούν τις εξισώσεις συγκέντρωσης συνολικής παροχής-συγκέντρωσης εισόδου οξέος, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί και πιο πριν κατά τη διαδικασία του 1<sup>ου</sup> βήματος του Σταδίου Ι, και οι οποίες είναι γνωστές από τη διερεύνηση για τα αυξημένα όρια συγκέντρωσης που προηγήθηκε του Σταδίου Ι.

Οι εξισώσεις (55),(58),(61) και (62) συσχετίζουν τη συνολική παροχή στην είσοδο των διεργασιών με την αντίστοιχη ροή νερού (βλ. Παράρτημα Ι)

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν παρατίθενται στους πίνακες που ακολουθούν

Πίνακας 38 : Κατηγοριοποίηση των ρευμάτων νερού που εισέρχονται και εξέρχονται σε κάθε διεργασία

Όνομα διεργασίας	Αριθμός διεργασίας	Ποσότητα εισερχόμενου νερού (kg/hr)	Ποσότητα εξερχόμενου νερού (kg/hr)	Ποσότητα μη ανακυκλούμενου νερού (kg/hr)
Απομάκρυνση οξέων	1	12849	10681	10681
Συμπίεση-Ιζηματοποίηση	2	10529	10529	10529
Κατώτερο στάδιο έκπλυσης	3	196	196	0
Μεσαίο στάδιο έκπλυσης	4	13035	13035	0
Ανώτερο στάδιο έκπλυσης	5	5774	5774	0
Συγκέντρωση C-5/ Απογύμνωση	6	12039	12051	4912

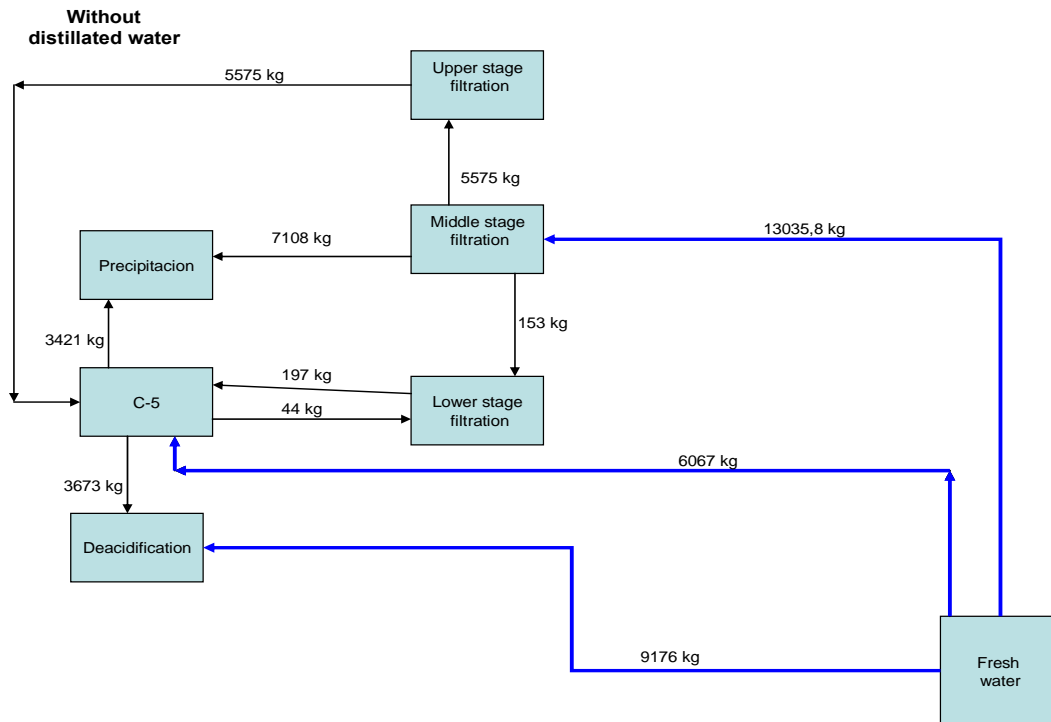
Πίνακας 39 : Προκύπτουσες συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου ασετικού για κάθε διεργασία

Ασετικό			
Όνομα διεργασίας	Αριθμός διεργασίας	Συγκέντρωση εισόδου διεργασίας (kg/kg)	Συγκέντρωση εξόδου διεργασίας (kg/kg)
Απομάκρυνση οξέων	1	0.034	0.636
Συμπύεση-Ιζηματοποίηση	2	0.039	0.403
Κατώτερο στάδιο έκπλυσης	3	0.027	0.037
Μεσαίο στάδιο έκπλυσης	4	0	1.58E-4
Ανώτερο στάδιο έκπλυσης	5	1.58E-4	0.038
Συγκέντρωση C-5/ Απογύμνωση	6	0.019	0.119

Πίνακας 40 : Προκύπτουσες συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου φορμικού για κάθε διεργασία

Φορμικό			
Όνομα διεργασίας	Αριθμός διεργασίας	Συγκέντρωση εισόδου διεργασίας (kg/kg)	Συγκέντρωση εξόδου διεργασίας (kg/kg)
Απομάκρυνση οξέων	1	0.003	0.365
Συμπύεση-Ιζηματοποίηση	2	0.003	0.007
Κατώτερο στάδιο έκπλυσης	3	0.002	0.006
Μεσαίο στάδιο έκπλυσης	4	0	5.96E-5
Ανώτερο στάδιο έκπλυσης	5	5.96E-5	0.014
Συγκέντρωση C-5/ Απογύμνωση	6	0.007	0.009

Το δίκτυο που προκύπτει από τα παραπάνω δεδομένα παρουσιάζεται στο σχήμα που ακολουθεί :



Σχήμα 54: Αναπαράσταση του προκύπτοντος δικτύου νερού σε περίπτωση χρησιμοποίησης μόνο καθαρού νερού.

Η συνολική παροχή φρέσκου νερού που χρησιμοποιείται με αυτή τη μέθοδο είναι **28278 kg/hr**. Η συγκεκριμένα παροχή, όπως αναμένονταν, είναι αισθητά μεγαλύτερη σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση όπου υπήρξε χρήση και αποσταγμένου νερού. Τέλος, αξίζει να σημειώσουμε, πως τα αποτελέσματα που παρήχθησαν, επαληθεύονται από τις εξισώσεις  $C_{εξ.συστ.1} = f(C_{εισ.συστ.1}, C_{εισ.συστ.2})$  και  $C_{εξ.συστ.2} = f(C_{εισ.συστ.1}, C_{εισ.συστ.2})$  που παρήχθησαν κατά το Στάδιο II και χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο με το αποσταγμένο νερό. Αυτό αποδεικνύει και την ορθότητα των λύσεων, παρά το γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκε εναλλακτικός τρόπος επίλυσης.

### **7.3 ΔΙΚΤΥΑ ΥΠΕΡΔΟΜΗΣ ΜΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ BIOCORE**

Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθούν οι αρχικές συγκεντρώσεις που δίνονται από το BIOCORE, αντί για τα νέα αυξημένα όρια συγκέντρωσης εισόδου (προεργασία Σταδίου Ι), η παροχή καθαρού νερού που προκύπτει είναι 18861 kg/hr σε περίπτωση χρησιμοποίησης αποσταγμένου νερού, ενώ αν αυτό δε χρησιμοποιηθεί 34865 kg/hr. Γίνεται, λοιπόν, εμφανές, ότι η αύξηση των ορίων συγκέντρωσης στην είσοδο μειώνει την ποσότητα νερού που απαιτείται. Το ίδιο αποτέλεσμα έχει, προφανώς, και η χρησιμοποίηση αποσταγμένου νερού.

Σαν τελική διαπίστωση, θα μπορούσαμε να πούμε ότι σε σχέση με τους 44 tn/hr καθαρού νερού που χρησιμοποιούνται αρχικά από το διυλιστήριο, με την ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση του νερού, σε κάθε μία από τις περιπτώσεις που εξετάζονται, επιτυγχάνεται σημαντική μείωση της παροχής καθαρού νερού.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παρουσιάζεται μία καινούρια μεθοδολογία για την επίλυση προβλημάτων ελαχιστοποίησης καθαρού νερού. Η καινοτομία της έγκειται στο ότι, σε διεργασίες όπου υπάρχει αξιοσημείωτη ποσότητά ρυπαντών, εξετάζει τον τρόπο αλληλεπίδρασης τους και δεν τον θεωρεί αυθαίρετα ως γραμμικό, κάτι που απ' όσο γνωρίζουμε μέχρι στιγμής δεν έχει γίνει. Οι εξισώσεις που εκφράζουν αυτές τις σχέσεις εισάγονται σε μοντέλο υπερδομής όπου εξετάζονται τα εξής ενδεχόμενα: i) Οι διεργασίες λειτουργούν στα όρια των αρχικών συγκεντρώσεων του BIOCORE και γίνεται χρήση αποσταγμένου νερού, ii) Οι διεργασίες λειτουργούν στα όρια των αρχικών συγκεντρώσεων του BIOCORE και δε γίνεται χρήση αποσταγμένου νερού, iii) Οι διεργασίες λειτουργούν στα όρια των καινούριων συγκεντρώσεων που προκύπτουν έπειτα από σχετική διερεύνηση (Καραγιαννάκης, 2012) και γίνεται χρήση αποσταγμένου νερού, iv) Οι διεργασίες λειτουργούν στα όρια των καινούριων συγκεντρώσεων και δε γίνεται χρήση αποσταγμένου νερού. Από τη σύγκριση των ενδεχόμενων i)-ii) και iii)-iv) καθίσταται σαφές ότι η χρήση αποσταγμένου νερού μειώνει αισθητά την κατανάλωση καθαρού νερού. Το ίδιο υποδεικνύει και η αύξηση των ορίων συγκέντρωσης που παρουσιάζεται μέσα από τη σύγκριση των ενδεχόμενων i)-iii) και ii)-iv). Το ενδεχόμενο iv) επιλύεται και με τη μέθοδο του CID(Σύνθετου Γραφήματος Διαστημάτων). Το αποτέλεσμα που προκύπτει με αυτή τη μέθοδο είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο με τη μέθοδο της υπερδομής, κάτι που πιθανότατα οφείλεται στους εγγενείς περιορισμούς του μοντέλου σε ότι αφορά τη μεταφορά μάζας ανάμεσα σε διεργασίες. Όσον αφορά τη βελτιστοποίηση της λύσης, το πρόβλημα είναι έντονα μη κυρτό και μη γραμμικό. Η μη γραμμικότητα μάλιστα είναι τόσο έντονη, που για να λυθεί το ενδεχόμενο iii) καταφύγαμε σε εναλλακτικό τρόπο προσέγγισης προκειμένου η λύση να καταστεί εφικτή. Σε κάθε περίπτωση πάντως, παρά το γεγονός ότι δεν υπάρχει εγγύηση για το βέλτιστο του χαρακτήρα της λύσης, πετυχαίνεται σημαντική μείωση της χρησιμοποιούμενης ποσότητας φρέσκου νερού. Ενδεικτικά, αναφέρουμε ότι κατά την επίλυση του ενδεχομένου iii), η χρήση φρέσκου νερού μειώθηκε από 44 τόνους που χρησιμοποιούνταν αρχικά από το BIOCORE σε ~6,5τόνους, δηλαδή επετεύχθη μείωση σε ποσοστό 85% της αρχικής ποσότητας. Η αντίστοιχη μείωση για τα υπόλοιπα ενδεχόμενα i), ii) και iv) ήταν i)57,1%, ii) 20,9% και iv) 35,7% . Σε γενικές γραμμές, το μοντέλο που προκύπτει δεν περιέχει αυθαίρετες παραδοχές και είναι αντιπροσωπευτικό της λειτουργίας του συστήματος, αλλά παράλληλα είναι ημιτελές όσον αφορά τη μαθηματική επεξεργασία και είναι πιθανό να επιδέχεται υπολογιστικών βελτιώσεων.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Robin Smith, *Chemical Process Design and Integration*, John Wiley and Sons Ltd
2. Takama N, Kuriyama T, Shiroko K and Umeda T (1980) Optimal Water Allocation in a Petroleum Refinery, *Comp Chem Engng*, **4**: 251-258.
3. M.M. El-Halwagi, V. Manousiouthakis (1989) Synthesis of mass-exchange networks, *A.I.ChE.J.*, **8**:1233–1244
4. Y.P. Wang, R. Smith (1994) Wastewater minimization, *Chem. Engng. Sci.* , **49**: 981-1006
5. V.R. Dhole, N. Ramchandani, R.A. Tainsh, M. Wasilewski (1996) Make your process water pay for itself, *Chemical Engineering*, **103**: 100.
6. G.T. Polley, H.L. Polley (2000) Design better water networks *Chemical Engineering Progress*, **96**:47-52
7. M. Sorin, S. Bédard (1999) The global pinch point in water reuse networks *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*, **77** : 305-308
8. N. Hallale (2002) A new graphical targeting method for wastewater minimisation, *Advances in Environmental Research*, **6**:377–390
9. D.C.Y. Foo, Z.A. Manan, Y.L. Tan (2006) Use cascade analysis to optimize water networks, *Chemical Engineering Progress* **13(15)**: 1391-1394
10. R. Prakash, U.V. Shenoy (2005) Targeting and design of water networks for fixed flowrate and fixed contaminant load operations, *Chem. Engin. Sc.* **60**:255
11. M.M. El-Halwagi, F. Gabriel, D. Harell (2003) Rigorous graphical targeting for resource conservation via material recycle/reuse networks *Ind EngChem Res* **42**:4319
12. Y.P. Wang, R. Smith (1994) Wastewater minimization *Chem. Engng. Sci.* **49**:981
13. Kuo W, Smith R (1998) Designing for the interactions between water-use and effluent treatment. *Trans IChemE* **76(A)**:287
14. Feng X, Seider W (2001) New structure and design methodology for water networks. *Ind Eng. Chem. Res.* **40**:6140
15. M. Savelski, M. Bagajewicz (2000) On the optimality of water utilization systems in process plants with single contaminant *Chem. Engin. Sc.* **5(21)**: 5035–5048
16. M. Savelski, M. Bagajewicz (2000) Design of water utilization systems in process plants with a single contaminant, *Waste Management* **20(8)** : 659-664
17. M. Savelski, M. Bagajewicz(2001)Algorithmic procedure to design water utilization systems featuring a single contaminant in process plants,*ChemEngSc* **56(5)**:1897-1911
18. M. Bagajewicz, M. Savelski (2001) On the use of linear models for the design of water utilization systems in process plants with a single contaminant, *Transactions of the Institute of Chemical Engineers* **79(5)**: 600-610
19. R.F. Dunn, H. Wenzel, M.R. Overcash (2001) Process integration design methods for water conservation and wastewater reduction in industry. Part 2: Design for multiple contaminant, *Cleaner Production Processes* **3**:319-329



20. Doyle S, Smith R (1997) Targeting water reuse with multiple contaminants. *Trans IChemE* **75(B)**:181
21. Galan B, Grossmann IE (1998) Optimal design of distributed wastewater treatment networks. *Ind Eng Chem* **37**:4036
22. Gunaratnam M, Alva-Argáez A, Kokossis A, Kim J, Smith R (2005) Automated design of total water systems. *Ind Eng Chem* **44**:588
23. Alva-Argáez, A., Kokossis, A., Smith, R.,(2006). The design of water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. *Chem. Eng. J* **128**: 33-46
24. Karuppiah R, Grossmann IE (2006) Global optimization for the synthesis of integrated water systems in chemical processes. *Comput Chem Eng* **30**:650
25. Karuppiah R, Grossmann IE (2008) Global optimization of multiscenario mixed integer nonlinear programming models arising in the synthesis of integrated water networks under uncertainty. *Comput Chem Eng* **32**:145
26. Hernández-Suárez R, Castellanos-Fernández J, Zamora JM (2004) Superstructure decomposition and parametric optimization approach for the synthesis of distributed wastewater treatment networks, *Ind Eng Chem Res* **43**:2175
27. Castro PM, Matos HA, Novais AQ (2007) An efficient heuristic procedure for the optimal design of wastewater treatment systems. *Resour Conserv Recycle* **50**:158
28. Teles JP, Castro PM, Novais AQ (2008) LP-based solution strategies for the optimal design of industrial water networks with multiple contaminants, *ChemEngSci* **63**:376
29. Biocore (2010), A bio-refinery concept, [www.biocore-europe.org](http://www.biocore-europe.org)
30. A. Alva-Argáez, A. Vallianatos, A. Kokossis (1999) A multi-contaminant transshipment model for mass exchange networks and wastewater minimization problems. *Comp. & Chemical Engineering*, **23 (10)**: 1439-1453.
31. M. Bagajewicz (2000) A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants, *Comp Chem Eng*, **24**: 2093
32. CIMV (2012) <http://www.cimv.fr/> (accessed Sep 2012)
33. GAMS(2012) <http://www.gams.com/> (accessed Nov 2012)
34. Nikolakopoulos, A., Karagiannakis, P., Galanis, A., Kokossis, A. A water saving methodology for the efficient development of biorefineries. *Computer Aided Chemical Engineering* 2012, 30, 7-10

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Πίνακας 41: Παροχή νερού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων

MFLW27 KG/HR
6542
6519
6496
6474
7640
7547
7453
7360
8915
8822
8728
8634
10190
10097
10003
9909
11465
11372
11278
11184
12740
12647
12553
12459
14015
13921
13828
13734
15290
15196
15103
15009
16565
16471
16378
16284
17840
17746
17653
17559
19115
19021
18928
18834

20390
20296
20202
20109
21665
21571
21477
21384
22940
22846
22752
22659
24214
24121
24027
23934
25489
25396
25302
25209
26764
26671
26577
26483
28039
27946
27852
27758

Πίνακας 42: Παροχή νερού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων.

MFLW11bis KG/HR
12861,3226
15274,1198
17901,0459
20527,9719
23154,8979
14901,3965
15175,0534
17801,9795
20428,9055
23055,8316
16941,4703
16833,1301
17702,9131
20329,8391
22956,7652
18981,5442
18873,2039
18764,8637
20230,7728
22857,6988

21021,618
20913,2778
20804,9375
20696,5973
22758,6324
23061,6919
22953,3516
22845,0114
22736,6711
22659,5661
25101,7658
24993,4255
24885,0853
24776,745
24668,4048
27141,8396
27033,4994
26925,1591
26816,8189
26708,4786
29181,9135
29073,5732
28965,233
28856,8927
28748,5525

Πίνακας 43: Παροχή νερού για τη διεργασία της έκπλυσης

MFLW21 KG/HR
6191,9
9249,703
12307,51
15365,31
18423,11
21480,91
24538,72
27596,52
30654,32
33712,12
36769,93
39827,73
42885,53
45943,34
49001,14
14197,06
14083,37
13969,69
15256,43
18314,23
21372,03
24429,84
27487,64

30545,44
33603,25
36661,05
39718,85
42776,65
45834,46
48892,26
22285,72
22172,03
22058,34
21944,66
21830,97
21717,29
24320,96
27378,76
30436,56
33494,37
36552,17
39609,97
42667,77
45725,58
48783,38
30374,37
30260,69
30147
30033,32
29919,63
29805,95
29692,26
29578,57
30327,68
33385,49
36443,29
39501,09
42558,89
45616,7
48674,5
38463,03
38349,35
38235,66
38121,98
38008,29
37894,6
37780,92
37667,23
37553,55
37439,86
37326,18
39392,21
42450,01
45507,82
48565,62

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Κώδικας στο Matlab, για διαλογή από τη στήλη A των σωστών σημείων που αντιπροσωπεύουν την κάθε διεργασία. Τα στοιχεία της αρχικής στήλης διατάσσονται σε διαδοχικές στήλες με βήμα διαίρεσης την τετραγωνική ρίζα του αριθμού των στοιχείων της στήλης A, δημιουργώντας έτσι τον πίνακα B. Τα στοιχεία της διαγωνίου του πίνακα B, που είναι και τα ζητούμενα, καταγράφονται όλα μαζί σε καινούρια στήλη, τη C.

Κώδικας για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων με βήμα 72

```
clear
A=[.....]';

diam=72;

k =1;
m=k+diam-1;
for i=1:diam

    B(:,i) = A(k:m);

k =k+diam;
m=k+diam-1;

end

B

C=diag(B)
```

Κώδικας για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων με βήμα 45

```
A=[.....]';

diam=45;

k =1;
m=k+diam-1;
for i=1:diam

    B(:,i) = A(k:m);

k =k+diam;
m=k+diam-1;

end

B

C=diag(B)
```

### Κώδικας για τη διεργασία συμπίεσης-έκπλυσης με βήμα 75

```
clear
A=[.....]';

diam=75;

k =1;
m=k+diam-1;
for i=1:diam

    B(:,i) = A(k:m);

k =k+diam;
m=k+diam-1;

end

B

C=diag(B)
```

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

Δημιουργείται κώδικας στο Matlab, όπου εξάγεται η εξίσωση η οποία προσεγγίζει τα δεδομένα σημεία. Οι εξαρτημένες μεταβλητές είναι οι συγκεντρώσεις των συστατικών στην είσοδο και η ανεξάρτητη η συγκέντρωση του ενός από τα δύο στην έξοδο. Παράλληλα με την εξαγωγή της σχέσης, δημιουργείται και το αντίστοιχο τρισδιάστατο διάγραμμα.

```
Δημιουργία γραμμικής εξίσωσης με ανεξάρτητη μεταβλητή τη συγκέντρωση εξόδου του ασετικού
X = [ones(size(x1)) x1 x2];
b=regress(y,X)
scatter3(x1,x2,y,'filled')
hold on
x1fit = x1;
x2fit = x2;
[X1FIT,X2FIT] = meshgrid(x1fit,x2fit);
YFIT = b(1) + b(2)*X1FIT + b(3)*X2FIT ;
mesh(X1FIT,X2FIT,YFIT)
xlabel('Συγκέντρωση εισόδου ασετικού')
ylabel('Συγκέντρωση εισόδου φορμικού')
zlabel('Συγκέντρωση εξόδου ασετικού')
view(50,10)
```

όπου b(1),b(2),b(3) οι συντελεστές του πολυωνύμου.

Δημιουργία μη γραμμικής εξίσωσης β' βαθμού με ανεξάρτητη μεταβλητή τη συγκέντρωση εξόδου του ασετικού

```
X = [ones(size(x1)) x1 x2 x1.*x2 x1.*x1 x2.*x2]
b=regress(y,X)
scatter3(x1,x2,y,'filled')
hold on
x1fit = x1;
x2fit = x2;
```

```

[X1FIT,X2FIT] = meshgrid(x1fit,x2fit);
YFIT = b(1) + b(2)*X1FIT +
b(3)*X2FIT+b(4)*X1FIT.*X2FIT+b(5)*X1FIT.*X1FIT+b(6)*X2FIT.*X2FIT ;
mesh(X1FIT,X2FIT,YFIT)
xlabel('Συγκέντρωση εισόδου ασετικού')
ylabel('Συγκέντρωση εισόδου φορμικού')
zlabel('Συγκέντρωση εξόδου ασετικού')
view(50,10)

```

Δημιουργία μη γραμμικής εξίσωσης β' βαθμού με ανεξάρτητη μεταβλητή τη συγκέντρωση εξόδου του ασετικού

```

X=[ones(size(x1))x1 x2 x1.*x1.*x1 x2.*x2.*x2 x1.*x1.*x2 x2.*x2.*x1] ;
b=regress(y,X)
scatter3(x1,x2,y,'filled')
hold on
x1fit = x1;
x2fit = x2;
[X1FIT,X2FIT] = meshgrid(x1fit,x2fit);
YFIT=b(1)+b(2)*X1FIT +b(3)*X2FIT+b(4)*X1FIT.*X1FIT.*X1FIT+b(5)*X2FIT.*
X2FIT.*X2FIT+b(6)*X1FIT.*X1FIT.*X2FIT+b(7)*X2FIT.*X2FIT.*X1FIT ;
mesh(X1FIT,X2FIT,YFIT)
xlabel('Συγκέντρωση εισόδου ασετικού')
ylabel('Συγκέντρωση εισόδου φορμικού')
zlabel('Συγκέντρωση εξόδου ασετικού')
view(50,10)

```

Δημιουργία γραμμικής εξίσωσης με ανεξάρτητη μεταβλητή τη συγκέντρωση εξόδου του φορμικού

```

X = [ones(size(x1)) x1 x2];
b=regress(y,X)
scatter3(x1,x2,y,'filled')
hold on
x1fit = x1;
x2fit = x2;
[X1FIT,X2FIT] = meshgrid(x1fit,x2fit);
YFIT = b(1) + b(2)*X1FIT + b(3)*X2FIT ;
mesh(X1FIT,X2FIT,YFIT)
xlabel('Συγκέντρωση εισόδου φορμικού')
ylabel('Συγκέντρωση εισόδου ασετικού')
zlabel('Συγκέντρωση εξόδου φορμικού')
view(50,10)

```

Δημιουργία μη γραμμικής εξίσωσης β' βαθμού με ανεξάρτητη μεταβλητή τη συγκέντρωση εξόδου του φορμικού

```

X = [ones(size(x1)) x1 x2 x1.*x2 x1.*x1 x2.*x2];
b=regress(y,X)
scatter3(x1,x2,y,'filled')
hold on
x1fit = x1;
x2fit = x2;
[X1FIT,X2FIT] = meshgrid(x1fit,x2fit);
YFIT = b(1) + b(2)*X1FIT +
b(3)*X2FIT+b(4)*X1FIT.*X2FIT+b(5)*X1FIT.*X1FIT+b(6)*X2FIT.*X2FIT ;
mesh(X1FIT,X2FIT,YFIT)
xlabel('Συγκέντρωση εισόδου φορμικού')
ylabel('Συγκέντρωση εισόδου ασετικού')
zlabel('Συγκέντρωση εξόδου φορμικού')
view(50,10)

```



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

Πίνακας 44: Σφάλμα σημείων για προσέγγιση εξίσωσης β' βαθμού για το ασετικό στη διεργασία C-5

Συγκέντρωση ασετικού ΡΟ28	Προσέγγιση μη γραμμικής εξίσωσης	Σφάλμα προσέγγισης σημείων
0,118	0,118	2,66E-07
0,118	0,119	5,24E-07
0,118	0,119	1,27E-06
0,118	0,120	2,98E-06
0,113	0,112	9,80E-07
0,114	0,112	2,17E-06
0,115	0,113	3,26E-06
0,116	0,114	3,92E-06
0,108	0,107	1,18E-07
0,109	0,108	4,14E-07
0,110	0,109	6,89E-07
0,111	0,110	8,01E-07
0,104	0,104	3,71E-09
0,105	0,105	1,63E-08
0,106	0,105	5,11E-08
0,106	0,106	5,29E-08
0,101	0,101	8,46E-08
0,102	0,102	3,06E-08
0,103	0,103	1,72E-08
0,103	0,103	2,66E-08
0,099	0,099	1,61E-07
0,100	0,100	1,11E-07
0,100	0,101	1,06E-07
0,101	0,101	1,43E-07
0,097	0,098	1,85E-07
0,098	0,098	1,57E-07
0,098	0,099	1,69E-07
0,099	0,100	2,28E-07
0,096	0,096	1,66E-07
0,096	0,097	1,57E-07
0,097	0,097	1,81E-07
0,098	0,098	2,50E-07
0,095	0,095	1,21E-07
0,095	0,096	1,24E-07
0,096	0,096	1,55E-07
0,096	0,097	2,22E-07
0,094	0,094	7,02E-08
0,094	0,095	7,92E-08
0,095	0,095	1,08E-07
0,095	0,096	1,67E-07
0,093	0,093	2,81E-08
0,094	0,094	3,70E-08
0,094	0,094	5,99E-08
0,094	0,095	1,06E-07
0,092	0,093	3,80E-09
0,093	0,093	8,55E-09

0,093	0,093	2,18E-08
0,094	0,094	5,20E-08
0,092	0,092	2,41E-09
0,092	0,092	1,92E-10
0,093	0,093	1,87E-09
0,093	0,093	1,50E-08
0,091	0,091	2,61E-08
0,092	0,092	1,52E-08
0,092	0,092	4,25E-09
0,092	0,092	1,61E-10
0,091	0,091	7,52E-08
0,091	0,091	5,45E-08
0,092	0,091	3,06E-08
0,092	0,092	9,76E-09
0,091	0,090	1,48E-07
0,091	0,091	1,18E-07
0,091	0,091	8,10E-08
0,092	0,091	4,41E-08
0,090	0,090	2,44E-07
0,091	0,090	2,03E-07
0,091	0,091	1,54E-07
0,091	0,091	1,02E-07
0,090	0,089	3,60E-07
0,090	0,090	3,09E-07
0,091	0,090	2,49E-07
0,091	0,090	1,83E-07

Πίνακας 45: Σφάλμα σημείων για προσέγγιση εξίσωσης γ' βαθμού για το ασετικό στη διεργασία C-5

Συγκέντρωση ασετικού PO27ter	Συγκέντρωση φορμικού PO27ter	Συγκέντρωση ασετικού PO28
0,000	0,000	0,013
0,014	0,000	0,024
0,029	0,000	0,035
0,043	0,000	0,045
0,000	0,014	0,011
0,012	0,014	0,021
0,025	0,015	0,031
0,038	0,015	0,041
0,000	0,024	0,010
0,011	0,025	0,018
0,021	0,025	0,027
0,033	0,025	0,036
0,000	0,032	0,009
0,009	0,032	0,016
0,019	0,033	0,024
0,028	0,033	0,032
0,000	0,038	0,008
0,008	0,038	0,015
0,017	0,039	0,022
0,025	0,039	0,029

0,000	0,043	0,007
0,007	0,043	0,013
0,015	0,043	0,020
0,023	0,044	0,026
0,000	0,046	0,006
0,007	0,047	0,012
0,014	0,047	0,018
0,020	0,047	0,024
0,000	0,050	0,006
0,006	0,050	0,011
0,012	0,050	0,017
0,019	0,051	0,022
0,000	0,052	0,005
0,006	0,053	0,010
0,011	0,053	0,016
0,017	0,053	0,021
0,000	0,055	0,005
0,005	0,055	0,010
0,011	0,055	0,015
0,016	0,056	0,019
0,000	0,057	0,005
0,005	0,057	0,009
0,010	0,057	0,014
0,015	0,058	0,018
0,000	0,059	0,004
0,005	0,059	0,009
0,009	0,059	0,013
0,014	0,059	0,017
0,000	0,060	0,004
0,004	0,060	0,008
0,009	0,061	0,012
0,013	0,061	0,016
0,000	0,062	0,004
0,004	0,062	0,008
0,008	0,062	0,011
0,012	0,062	0,015
0,000	0,063	0,004
0,004	0,063	0,007
0,008	0,063	0,011
0,012	0,064	0,015
0,000	0,064	0,003
0,004	0,064	0,007
0,007	0,064	0,010
0,011	0,065	0,014
0,000	0,065	0,003
0,004	0,065	0,007
0,007	0,065	0,010
0,011	0,066	0,013

0,000	0,066	0,003
0,003	0,066	0,006
0,007	0,066	0,009
0,010	0,066	0,013

Πίνακας 46: Σημεία εξίσωσης φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων

Συγκέντρωση ασετικού PO27ter	Συγκέντρωση φορμικού PO27ter	Συγκέντρωση φορμικού PO28
0,000	0,000	0,013
0,014	0,000	0,024
0,029	0,000	0,035
0,043	0,000	0,045
0,000	0,014	0,011
0,012	0,014	0,021
0,025	0,015	0,031
0,038	0,015	0,041
0,000	0,024	0,010
0,011	0,025	0,018
0,021	0,025	0,027
0,033	0,025	0,036
0,000	0,032	0,009
0,009	0,032	0,016
0,019	0,033	0,024
0,028	0,033	0,032
0,000	0,038	0,008
0,008	0,038	0,015
0,017	0,039	0,022
0,025	0,039	0,029
0,000	0,043	0,007
0,007	0,043	0,013
0,015	0,043	0,020
0,023	0,044	0,026
0,000	0,046	0,006
0,007	0,047	0,012
0,014	0,047	0,018
0,020	0,047	0,024
0,000	0,050	0,006
0,006	0,050	0,011
0,012	0,050	0,017
0,019	0,051	0,022
0,000	0,052	0,005
0,006	0,053	0,010
0,011	0,053	0,016
0,017	0,053	0,021
0,000	0,055	0,005
0,005	0,055	0,010
0,011	0,055	0,015

0,016	0,056	0,019
0,000	0,057	0,005
0,005	0,057	0,009
0,010	0,057	0,014
0,015	0,058	0,018
0,000	0,059	0,004
0,005	0,059	0,009
0,009	0,059	0,013
0,014	0,059	0,017
0,000	0,060	0,004
0,004	0,060	0,008
0,009	0,061	0,012
0,013	0,061	0,016
0,000	0,062	0,004
0,004	0,062	0,008
0,008	0,062	0,011
0,012	0,062	0,015
0,000	0,063	0,004
0,004	0,063	0,007
0,008	0,063	0,011
0,012	0,064	0,015
0,000	0,064	0,003
0,004	0,064	0,007
0,007	0,064	0,010
0,011	0,065	0,014
0,000	0,065	0,003
0,004	0,065	0,007
0,007	0,065	0,010
0,011	0,066	0,013
0,000	0,066	0,003
0,003	0,066	0,006
0,007	0,066	0,009
0,010	0,066	0,013

Πίνακας 47: Σφάλμα σημείων για προσέγγιση εξίσωσης α' βαθμού για το φορμικό στη διεργασία C-5

Συγκέντρωση φορμικού ΡΟ28	Προσέγγιση γραμμικής εξίσωσης	Σφάλμα προσέγγισης σημείων
0,013	0,012	9,18E-07
0,024	0,024	7,77E-08
0,035	0,036	2,38E-06
0,045	0,048	8,06E-06
0,011	0,010	8,42E-07
0,021	0,021	1,33E-07
0,031	0,031	7,08E-08
0,041	0,042	9,58E-07
0,010	0,009	3,68E-07
0,018	0,018	2,08E-07
0,027	0,027	6,78E-08

0,036	0,036	3,50E-10
0,009	0,008	1,22E-07
0,016	0,016	1,86E-07
0,024	0,024	2,38E-07
0,032	0,032	2,67E-07
0,008	0,007	1,86E-08
0,015	0,014	1,29E-07
0,022	0,021	3,20E-07
0,029	0,028	5,71E-07
0,007	0,007	1,71E-09
0,013	0,013	7,14E-08
0,020	0,019	3,20E-07
0,026	0,026	7,29E-07
0,006	0,006	3,65E-08
0,012	0,012	2,89E-08
0,018	0,018	2,76E-07
0,024	0,023	7,64E-07
0,006	0,006	1,01E-07
0,011	0,011	5,50E-09
0,017	0,016	2,15E-07
0,022	0,022	7,20E-07
0,005	0,006	1,83E-07
0,010	0,010	3,02E-10
0,016	0,015	1,53E-07
0,021	0,020	6,37E-07
0,005	0,005	2,74E-07
0,010	0,010	1,07E-08
0,015	0,014	9,96E-08
0,019	0,019	5,38E-07
0,005	0,005	3,68E-07
0,009	0,009	3,37E-08
0,014	0,013	5,73E-08
0,018	0,018	4,38E-07
0,004	0,005	4,62E-07
0,009	0,009	6,65E-08
0,013	0,013	2,71E-08
0,017	0,017	3,45E-07
0,004	0,005	5,55E-07
0,008	0,008	1,07E-07
0,012	0,012	8,55E-09
0,016	0,016	2,62E-07
0,004	0,005	6,45E-07
0,008	0,008	1,52E-07
0,011	0,011	5,57E-10
0,015	0,015	1,92E-07
0,004	0,004	7,32E-07
0,007	0,008	2,02E-07
0,011	0,011	1,75E-09

0,015	0,014	1,34E-07
0,003	0,004	8,15E-07
0,007	0,007	2,54E-07
0,010	0,010	1,08E-08
0,014	0,014	8,84E-08
0,003	0,004	8,94E-07
0,007	0,007	3,08E-07
0,010	0,010	2,64E-08
0,013	0,013	5,34E-08
0,003	0,004	9,70E-07
0,006	0,007	3,62E-07
0,009	0,010	4,74E-08
0,013	0,012	2,81E-08

Πίνακας 48: Σφάλμα σημείων για προσέγγιση εξίσωσης β' βαθμού για το φορμικό στη διεργασία C-5

Συγκέντρωση φορμικού ΡΟ28	Προσέγγιση μη γραμμικής εξίσωσης	Σφάλμα προσέγγισης σημείων
0,013	0,012	9,18E-07
0,024	0,023	9,13E-07
0,035	0,034	1,01E-06
0,045	0,044	1,23E-06
0,011	0,010	1,41E-06
0,021	0,020	1,36E-06
0,031	0,030	1,27E-06
0,041	0,040	1,14E-06
0,010	0,009	1,26E-06
0,018	0,017	1,23E-06
0,027	0,026	1,16E-06
0,036	0,035	1,05E-06
0,009	0,007	1,18E-06
0,016	0,015	1,16E-06
0,024	0,023	1,11E-06
0,032	0,031	1,03E-06
0,008	0,007	1,13E-06
0,015	0,014	1,12E-06
0,022	0,021	1,09E-06
0,029	0,028	1,04E-06
0,007	0,006	1,10E-06
0,013	0,012	1,10E-06
0,020	0,019	1,08E-06
0,026	0,025	1,05E-06
0,006	0,005	1,08E-06
0,012	0,011	1,09E-06
0,018	0,017	1,09E-06
0,024	0,023	1,07E-06
0,006	0,005	1,07E-06
0,011	0,010	1,09E-06

0,017	0,016	1,09E-06
0,022	0,021	1,08E-06
0,005	0,004	1,06E-06
0,010	0,009	1,09E-06
0,016	0,015	1,10E-06
0,021	0,020	1,10E-06
0,005	0,004	1,06E-06
0,010	0,009	1,09E-06
0,015	0,013	1,11E-06
0,019	0,018	1,11E-06
0,005	0,004	1,07E-06
0,009	0,008	1,09E-06
0,014	0,013	1,12E-06
0,018	0,017	1,13E-06
0,004	0,003	1,07E-06
0,009	0,008	1,10E-06
0,013	0,012	1,13E-06
0,017	0,016	1,14E-06
0,004	0,003	1,08E-06
0,008	0,007	1,11E-06
0,012	0,011	1,13E-06
0,016	0,015	1,15E-06
0,004	0,003	1,08E-06
0,008	0,007	1,11E-06
0,011	0,010	1,14E-06
0,015	0,014	1,17E-06
0,004	0,003	1,09E-06
0,007	0,006	1,12E-06
0,011	0,010	1,15E-06
0,015	0,013	1,18E-06
0,003	0,002	1,10E-06
0,007	0,006	1,13E-06
0,010	0,009	1,16E-06
0,014	0,013	1,19E-06
0,003	0,002	1,10E-06
0,007	0,006	1,14E-06
0,010	0,009	1,17E-06
0,013	0,012	1,20E-06
0,003	0,002	1,11E-06
0,006	0,005	1,14E-06
0,009	0,008	1,18E-06
0,013	0,012	1,20E-06



Πίνακας 49: Σημεία εξίσωσης ασετικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων

Συγκέντρωση ασετικού PO11(kg/kg)	Συγκέντρωση φορμικού PO11(kg/kg)	Συγκέντρωση ασετικού PO13(kg/kg)
0,034	0,019	0,632
0,029	0,023	0,540
0,025	0,026	0,464
0,021	0,028	0,405
0,019	0,029	0,359
0,036	0,023	0,547
0,030	0,026	0,470
0,026	0,028	0,411
0,023	0,029	0,364
0,038	0,014	0,496
0,038	0,021	0,499
0,036	0,026	0,476
0,031	0,028	0,416
0,028	0,029	0,368
0,039	0,013	0,448
0,039	0,018	0,451
0,039	0,024	0,453
0,036	0,028	0,421
0,032	0,029	0,373
0,040	0,011	0,409
0,040	0,017	0,411
0,040	0,022	0,413
0,040	0,027	0,415
0,037	0,030	0,378
0,041	0,010	0,376
0,041	0,015	0,378
0,041	0,020	0,379
0,041	0,025	0,381
0,041	0,030	0,382
0,041	0,010	0,349
0,041	0,014	0,350
0,042	0,018	0,351
0,042	0,023	0,353
0,042	0,027	0,354
0,042	0,009	0,325
0,042	0,013	0,326
0,042	0,017	0,328
0,042	0,021	0,329
0,042	0,025	0,330
0,042	0,008	0,305
0,042	0,012	0,306
0,043	0,016	0,307
0,043	0,020	0,308
0,043	0,023	0,310

Πίνακας 50: Σημεία εξίσωσης φορμικού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων

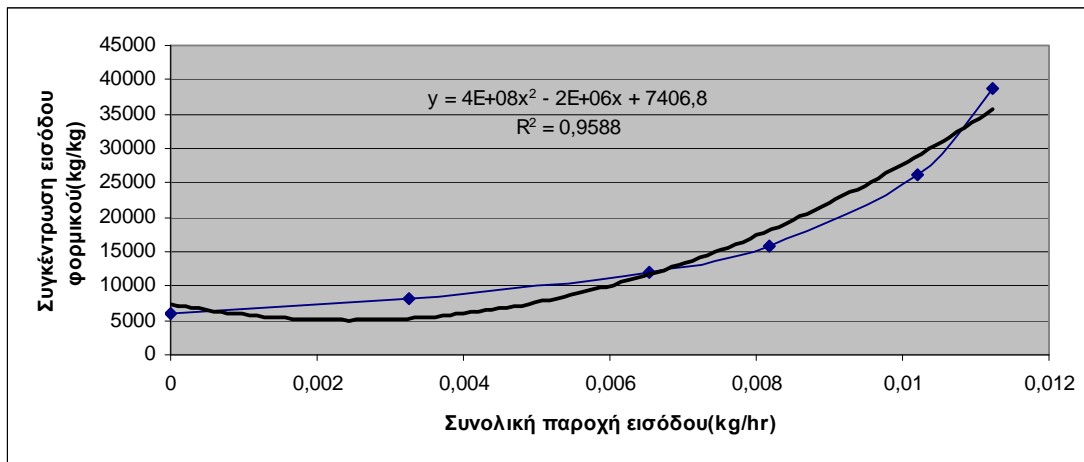
Συγκέντρωση φορμικού PO11(kg/kg)	Συγκέντρωση ασετικού PO11(kg/kg)	Συγκέντρωση φορμικού PO13(kg/kg)
0,034	0,019	0,381
0,029	0,023	0,323
0,025	0,026	0,277
0,021	0,028	0,244
0,019	0,029	0,219
0,036	0,016	0,325
0,036	0,023	0,325
0,030	0,026	0,279
0,026	0,028	0,245
0,023	0,029	0,220
0,038	0,021	0,290
0,036	0,026	0,280
0,031	0,028	0,246
0,028	0,029	0,221
0,039	0,013	0,251
0,039	0,018	0,257
0,039	0,024	0,263
0,036	0,028	0,248
0,032	0,029	0,222
0,040	0,011	0,225
0,040	0,017	0,230
0,040	0,022	0,236
0,040	0,027	0,242
0,037	0,030	0,223
0,041	0,010	0,203
0,041	0,015	0,208
0,041	0,020	0,214
0,041	0,025	0,219
0,041	0,030	0,224
0,041	0,010	0,186
0,041	0,014	0,190
0,042	0,018	0,195
0,042	0,023	0,200
0,042	0,027	0,205
0,042	0,009	0,171
0,042	0,013	0,175
0,042	0,017	0,179
0,042	0,021	0,184
0,042	0,025	0,188
0,042	0,008	0,158
0,042	0,012	0,162
0,043	0,016	0,166
0,043	0,020	0,170
0,043	0,023	0,174

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε

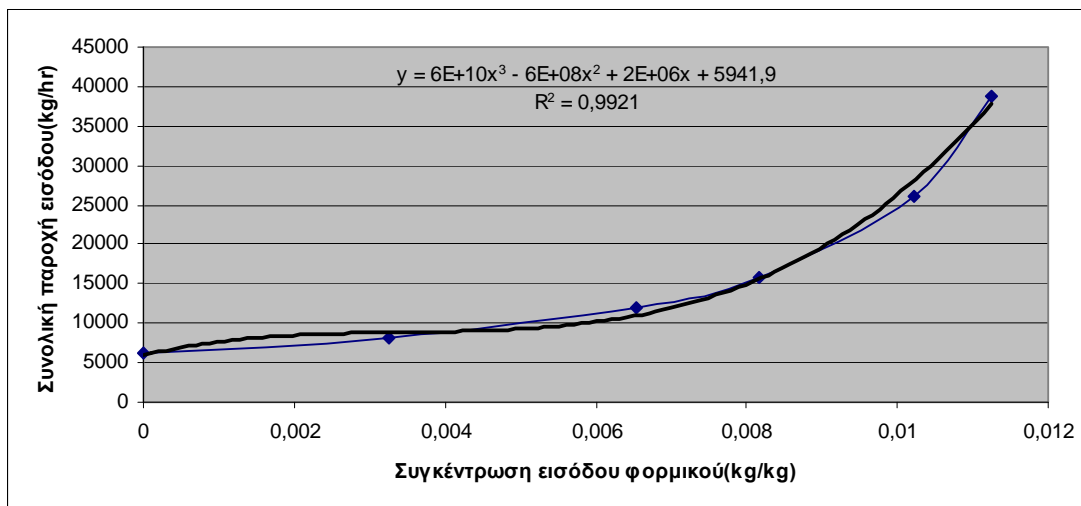
Σύμφωνα με τα υπάρχοντα δεδομένα, το διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου- συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία της έκπλυσης θα έπρεπε να έχει μία από τις παρακάτω μορφές

Πίνακας 51: Δεδομένα συγκέντρωσης εισόδου ασετικού -Συνολικής παροχή

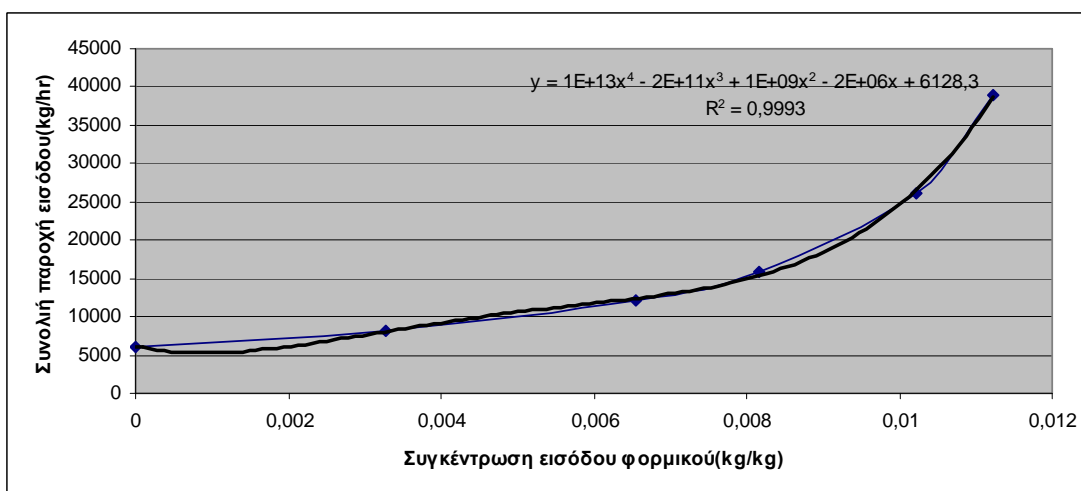
Συγκέντρωση φορμικού PO21 (kg/kg)	Συνολική παροχή PO21 (kg/hr)
0,000	6118
0,003	8124
0,007	12050
0,008	15872
0,010	26185
0,011	38825



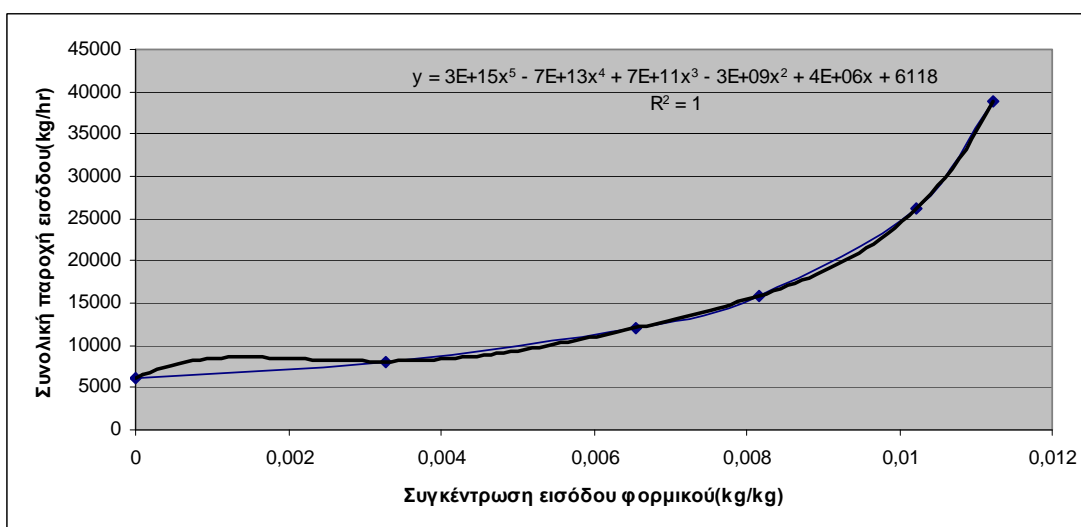
Σχήμα 55: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου- συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία της έκπλυσης για μη γραμμική εξίσωση β' βαθμού.



Σχήμα 56: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου- συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία της έκπλυσης για μη γραμμική εξίσωση γ' βαθμού.



Σχήμα 57: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου- συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία της έκπλυσης για μη γραμμική εξίσωση δ' βαθμού.

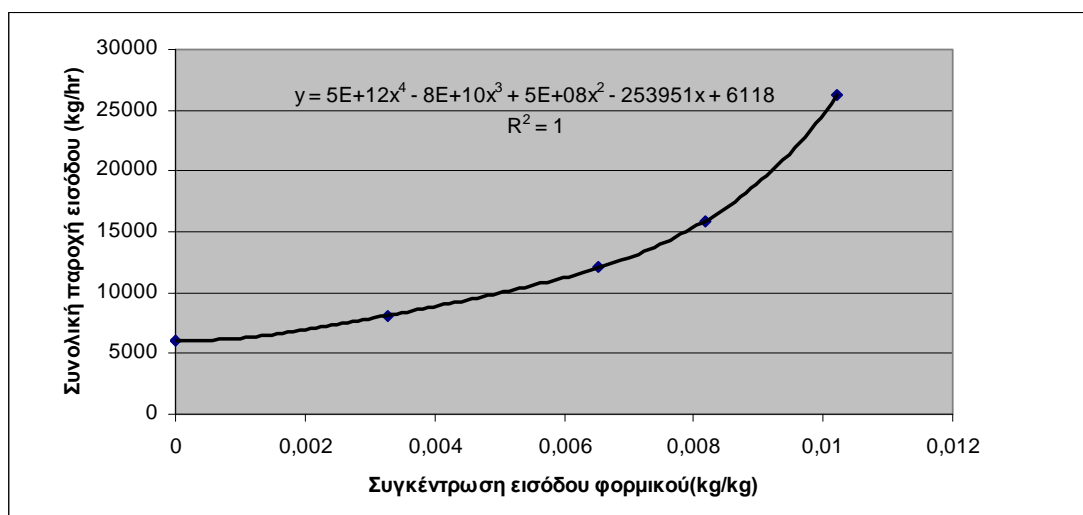


Σχήμα 58: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου- συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία της έκπλυσης για μη γραμμική εξίσωση ε' βαθμού.

Παρατηρούμε ότι καμία γραφική παράσταση δεν προσεγγίζει με ικανοποιητική ακρίβεια τα σημεία. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπ' όψιν τη πολυπλοκότητα των υπολογισμών που ακολουθούν, το γεγονός ότι καμία δεν είναι γνησίως αύξουσα, είναι πιθανό να δημιουργήσει προβλήματα στον υπολογισμό των ζητούμενων εξισώσεων. Έτσι, σε μία προσπάθεια απλούστευσης της ζητούμενης εξίσωσης, διαγράφεται το τέταρτο κατά σειρά σημείο από την αρχή, το οποίο άλλωστε απέχει από τα γειτονικά του σημεία τη μισή απόσταση σε σχέση με τα υπόλοιπα μεταξύ τους. Έτσι, το διάγραμμα γίνεται όπως στο Σχήμα 59.

Πίνακας 52: Τροποποιημένα δεδομένα συγκέντρωσης εισόδου ασετικού -Συνολικής παροχής

Συγκέντρωση ασετικού PO27ter (kg/kg)	Συνολική παροχή PO27ter (kg/hr)
0	6118
0,003	8123,738
0,006	12049,75
0,008	15871,68
0,010	26185,36



Σχήμα 59: Τροποποιημένο διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου- συγκέντρωσης εισόδου φορμικού για τη διεργασία της έκπλυσης.

Στο διάγραμμα που προκύπτει, η εξίσωση της γραφικής παράστασης προσεγγίζει πολύ καλά, καλύτερα από οποιαδήποτε από τις προηγούμενες εξισώσεις, ακόμα και το διαγραφέν σημείο.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤ

Τα δεδομένα από τα οποία προκύπτουν οι αντιπροσωπευτικές εξισώσεις της διεργασίας με τη συγκέντρωση ασετικού σαν ανεξάρτητη μεταβλητή παρατίθενται στον πίνακα 53.

Πίνακας 53: Συγκέντρωση εισόδου ασετικού και φορμικού-Συγκέντρωση εξόδου ασετικού

Συγκέντρωση ασετικού ΡΟ21	Συγκέντρωση φορμικού ΡΟ21	Συγκέντρωση ασετικού ΡΟ23
0,000	0,000	0,038
0,012	0,000	0,037
0,018	0,000	0,037
0,022	0,000	0,037
0,025	0,000	0,037
0,026	0,000	0,037
0,028	0,000	0,037
0,029	0,000	0,037
0,030	0,000	0,037
0,030	0,000	0,037
0,031	0,000	0,037
0,031	0,000	0,037
0,032	0,000	0,037
0,032	0,000	0,037
0,032	0,000	0,037
0,000	0,008	0,019
0,008	0,008	0,026
0,016	0,008	0,033
0,022	0,007	0,037
0,025	0,006	0,037
0,027	0,005	0,037
0,028	0,004	0,037
0,029	0,004	0,037
0,030	0,004	0,037
0,030	0,003	0,037
0,031	0,003	0,037
0,031	0,003	0,037
0,032	0,003	0,037
0,032	0,002	0,037
0,033	0,002	0,037
0,000	0,010	0,012
0,005	0,010	0,017
0,010	0,010	0,022
0,016	0,010	0,027
0,021	0,010	0,031
0,026	0,010	0,036
0,028	0,009	0,037
0,029	0,008	0,037
0,030	0,007	0,037

0,031	0,007	0,037
0,031	0,006	0,037
0,032	0,005	0,037
0,032	0,005	0,037
0,032	0,005	0,037
0,033	0,004	0,037
0,000	0,011	0,009
0,004	0,011	0,013
0,008	0,011	0,016
0,011	0,011	0,020
0,015	0,011	0,023
0,019	0,011	0,027
0,023	0,011	0,031
0,027	0,011	0,034
0,030	0,011	0,037
0,031	0,010	0,037
0,031	0,009	0,037
0,032	0,008	0,037
0,032	0,008	0,037
0,032	0,007	0,037
0,033	0,007	0,037
0,000	0,011	0,007
0,003	0,011	0,010
0,006	0,011	0,013
0,009	0,011	0,016
0,012	0,011	0,019
0,015	0,011	0,021
0,018	0,012	0,024
0,021	0,012	0,027
0,024	0,012	0,030
0,027	0,012	0,033
0,030	0,012	0,036
0,032	0,011	0,037
0,032	0,010	0,037
0,032	0,010	0,037
0,033	0,009	0,037

Στη διεργασία της έκπλυσης, αρχικά προσεγγίζεται η εξίσωση για τη συγκέντρωση εξόδου του ασετικού, με την εξίσωση α' βαθμού  $y=0,0209+0,6249*x_1-0,5721*x_2$

Πίνακας 54: Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για γραμμική εξίσωση

Συγκέντρωση ασετικού ΡΟ23	Προσέγγιση γραμμικής εξίσωσης	Σφάλμα προσέγγισης σημείου
0,038	0,021	2,76E-04
0,037	0,029	7,39E-05

0,037	0,032	2,06E-05
0,037	0,035	4,40E-06
0,037	0,036	2,12E-07
0,037	0,037	5,08E-07
0,037	0,038	2,54E-06
0,037	0,039	5,20E-06
0,037	0,039	8,02E-06
0,037	0,040	1,08E-05
0,037	0,040	1,34E-05
0,037	0,041	1,58E-05
0,037	0,041	1,81E-05
0,037	0,041	2,01E-05
0,037	0,041	2,20E-05
0,019	0,017	4,05E-06
0,026	0,022	1,77E-05
0,033	0,027	4,13E-05
0,037	0,031	3,99E-05
0,037	0,033	1,57E-05
0,037	0,035	5,23E-06
0,037	0,036	1,06E-06
0,037	0,037	2,27E-09
0,037	0,037	5,43E-07
0,037	0,038	1,90E-06
0,037	0,039	3,66E-06
0,037	0,039	5,60E-06
0,037	0,039	7,59E-06
0,037	0,040	9,56E-06
0,037	0,040	1,15E-05
0,012	0,015	9,32E-06
0,017	0,018	2,25E-06
0,022	0,022	3,96E-09
0,027	0,025	2,68E-06
0,031	0,028	1,04E-05
0,036	0,032	2,33E-05
0,037	0,033	1,35E-05
0,037	0,035	5,73E-06
0,037	0,035	1,88E-06
0,037	0,036	2,87E-07
0,037	0,037	2,58E-08
0,037	0,037	5,62E-07
0,037	0,038	1,57E-06
0,037	0,038	2,86E-06
0,037	0,039	4,31E-06
0,009	0,015	3,12E-05
0,013	0,017	1,93E-05
0,016	0,019	1,02E-05
0,020	0,022	3,96E-06
0,023	0,024	6,02E-07



0,027	0,027	1,98E-07
0,031	0,029	2,80E-06
0,034	0,031	8,47E-06
0,037	0,033	1,22E-05
0,037	0,034	6,07E-06
0,037	0,035	2,57E-06
0,037	0,036	7,68E-07
0,037	0,037	6,42E-08
0,037	0,037	8,19E-08
0,037	0,037	5,75E-07
0,007	0,014	5,06E-05
0,010	0,016	3,78E-05
0,013	0,018	2,68E-05
0,016	0,020	1,76E-05
0,019	0,022	1,03E-05
0,021	0,024	4,97E-06
0,024	0,026	1,53E-06
0,027	0,027	5,87E-08
0,030	0,029	5,75E-07
0,033	0,031	3,11E-06
0,036	0,033	7,70E-06
0,037	0,034	6,31E-06
0,037	0,035	3,13E-06
0,037	0,036	1,27E-06
0,037	0,036	3,20E-07

Το συνολικό σφάλμα είναι 0,0010067.

Για πολώνυμο β' βαθμού έχουμε

$$y=0,03718+0,234*x_1-2,0673*x_2+86,3397*x_1*x_2-8,9438*x_1^2-53,0476*x_2^2$$

Πίνακας 55: Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για μη γραμμική εξίσωση

Συγκέντρωση ασετικού ΡΟ23	Προσέγγιση μη γραμμικής εξίσωσης	Σφάλμα προσέγγισης σημείου
0,038	0,037	1,10E-07
0,037	0,039	2,34E-06
0,037	0,038	2,14E-06
0,037	0,038	1,21E-06
0,037	0,038	5,21E-07
0,037	0,037	1,49E-07
0,037	0,037	9,48E-09
0,037	0,036	2,21E-08
0,037	0,036	1,29E-07
0,037	0,036	2,92E-07
0,037	0,036	4,87E-07
0,037	0,036	6,98E-07
0,037	0,036	9,15E-07

0,037	0,035	1,13E-06
0,037	0,035	1,35E-06
0,019	0,018	1,03E-07
0,026	0,025	1,02E-06
0,033	0,030	7,86E-06
0,037	0,034	8,07E-06
0,037	0,036	8,56E-07
0,037	0,037	6,90E-10
0,037	0,037	1,53E-07
0,037	0,037	3,19E-07
0,037	0,037	3,70E-07
0,037	0,037	3,38E-07
0,037	0,037	2,65E-07
0,037	0,037	1,83E-07
0,037	0,037	1,10E-07
0,037	0,037	5,34E-08
0,037	0,037	1,70E-08
0,012	0,012	1,17E-07
0,017	0,017	7,61E-09
0,022	0,022	8,62E-09
0,027	0,026	1,15E-07
0,031	0,030	1,49E-06
0,036	0,034	6,60E-06
0,037	0,036	1,82E-06
0,037	0,037	1,03E-07
0,037	0,037	8,22E-08
0,037	0,037	4,11E-07
0,037	0,038	7,03E-07
0,037	0,038	8,77E-07
0,037	0,038	9,40E-07
0,037	0,038	9,23E-07
0,037	0,038	8,55E-07
0,009	0,009	1,19E-07
0,013	0,013	6,91E-08
0,016	0,017	4,19E-07
0,020	0,021	6,48E-07
0,023	0,024	5,31E-07
0,027	0,027	1,72E-07
0,031	0,030	2,03E-08
0,034	0,033	9,02E-07
0,037	0,036	1,83E-06
0,037	0,037	1,46E-07
0,037	0,037	6,58E-08
0,037	0,038	4,57E-07
0,037	0,038	8,97E-07
0,037	0,038	1,25E-06
0,037	0,038	1,48E-06
0,007	0,007	1,15E-07

0,010	0,010	7,40E-08
0,013	0,014	5,58E-07
0,016	0,017	1,17E-06
0,019	0,020	1,63E-06
0,021	0,023	1,76E-06
0,024	0,026	1,51E-06
0,027	0,028	9,66E-07
0,030	0,031	3,41E-07
0,033	0,033	8,85E-10
0,036	0,035	4,65E-07
0,037	0,037	1,34E-07
0,037	0,037	6,48E-08
0,037	0,038	4,79E-07

Το αντίστοιχο συνολικό σφάλμα είναι 6,5548E-05.

Για εξίσωση γ' βαθμού έχουμε

$$y=0,0341+0,3*x_1-1,0467*x_2-233,649*x_1^3-1097,269*x_2^3+472,2389*x_1^2*x_2+5629,047*x_2^2*x_1$$

Πίνακας 56: Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για μη γραμμική εξίσωση γ' βαθμού

Συγκέντρωση ασετικού ΡΟ23	Προσέγγιση μη γραμμικής εξίσωσης γ' βαθμού	Σφάλμα προσέγγισης σημείου
0,038	0,034	1,16E-05
0,037	0,037	3,14E-08
0,037	0,038	1,39E-06
0,037	0,038	1,78E-06
0,037	0,038	1,46E-06
0,037	0,038	9,72E-07
0,037	0,037	5,54E-07
0,037	0,037	2,59E-07
0,037	0,037	8,39E-08
0,037	0,037	7,90E-09
0,037	0,036	8,72E-09
0,037	0,036	6,68E-08
0,037	0,036	1,66E-07
0,037	0,036	2,96E-07
0,037	0,036	4,45E-07
0,019	0,026	4,97E-05
0,026	0,031	2,52E-05
0,033	0,036	7,82E-06
0,037	0,038	1,74E-06
0,037	0,038	1,46E-06
0,037	0,038	8,10E-07
0,037	0,037	3,19E-07

0,037	0,037	6,40E-08
0,037	0,037	5,79E-10
0,037	0,036	7,11E-08
0,037	0,036	2,29E-07
0,037	0,036	4,40E-07
0,037	0,036	6,81E-07
0,037	0,036	9,38E-07
0,037	0,035	1,20E-06
0,012	0,023	1,12E-04
0,017	0,027	1,04E-04
0,022	0,032	9,88E-05
0,027	0,036	9,22E-05
0,031	0,040	8,07E-05
0,036	0,044	6,20E-05
0,037	0,043	3,85E-05
0,037	0,042	2,32E-05
0,037	0,041	1,38E-05
0,037	0,040	7,98E-06
0,037	0,039	4,42E-06
0,037	0,038	2,27E-06
0,037	0,038	1,03E-06
0,037	0,037	3,59E-07
0,037	0,037	6,15E-08
0,009	0,021	1,52E-04
0,013	0,025	1,54E-04
0,016	0,029	1,58E-04
0,020	0,033	1,64E-04
0,023	0,036	1,69E-04
0,027	0,040	1,71E-04
0,031	0,044	1,67E-04
0,034	0,047	1,57E-04
0,037	0,048	1,28E-04
0,037	0,046	8,53E-05
0,037	0,044	5,70E-05
0,037	0,043	3,82E-05
0,037	0,042	2,55E-05
0,037	0,041	1,69E-05
0,037	0,040	1,11E-05
0,007	0,021	1,78E-04
0,010	0,024	1,84E-04
0,013	0,027	1,93E-04
0,016	0,030	2,04E-04
0,019	0,033	2,15E-04
0,021	0,036	2,26E-04
0,024	0,040	2,35E-04
0,027	0,043	2,41E-04
0,030	0,046	2,43E-04
0,033	0,049	2,39E-04

0,036	0,051	2,28E-04
0,037	0,050	1,76E-04
0,037	0,048	1,26E-04
0,037	0,046	9,07E-05
0,037	0,045	6,56E-05

Το συνολικό σφάλμα είναι 0,005249. Γίνεται σαφές ότι η καλύτερη προσέγγιση γίνεται από την εξίσωση β' βαθμού.

Τα δεδομένα από τα οποία προκύπτουν οι αντιπροσωπευτικές εξισώσεις της διεργασίας για το φορμικό παρατίθενται στον πίνακα 57.

Πίνακας 57: Συγκέντρωση εισόδου ασετικού και φορμικού-Συγκέντρωση εξόδου φορμικού

Συγκέντρωση φορμικού PO21	Συγκέντρωση ασετικού PO21	Συγκέντρωση φορμικού PO23
0,000	0,000	0,014
0,000	0,012	0,010
0,000	0,018	0,008
0,000	0,022	0,007
0,000	0,025	0,006
0,000	0,026	0,005
0,000	0,028	0,004
0,000	0,029	0,004
0,000	0,030	0,003
0,000	0,030	0,003
0,000	0,031	0,003
0,000	0,031	0,003
0,000	0,032	0,002
0,000	0,032	0,002
0,000	0,032	0,002
0,008	0,000	0,014
0,008	0,008	0,014
0,008	0,016	0,014
0,007	0,022	0,013
0,006	0,025	0,011
0,005	0,027	0,009
0,004	0,028	0,008
0,004	0,029	0,007
0,004	0,030	0,007
0,003	0,030	0,006
0,003	0,031	0,006
0,003	0,031	0,005
0,003	0,032	0,005
0,002	0,032	0,005
0,002	0,033	0,004
0,010	0,000	0,014
0,010	0,005	0,014

0,010	0,010	0,014
0,010	0,016	0,014
0,010	0,021	0,014
0,010	0,026	0,014
0,009	0,028	0,012
0,008	0,029	0,011
0,007	0,030	0,010
0,007	0,031	0,009
0,006	0,031	0,008
0,005	0,032	0,008
0,005	0,032	0,007
0,005	0,032	0,007
0,004	0,033	0,006
0,011	0,000	0,013
0,011	0,004	0,013
0,011	0,008	0,014
0,011	0,011	0,014
0,011	0,015	0,014
0,011	0,019	0,014
0,011	0,023	0,014
0,011	0,027	0,014
0,011	0,030	0,013
0,010	0,031	0,012
0,009	0,031	0,011
0,008	0,032	0,010
0,008	0,032	0,010
0,007	0,032	0,009
0,007	0,033	0,009
0,011	0,000	0,013
0,011	0,003	0,013
0,011	0,006	0,013
0,011	0,009	0,013
0,011	0,012	0,014
0,011	0,015	0,014
0,012	0,018	0,014
0,012	0,021	0,014
0,012	0,024	0,014
0,012	0,027	0,014
0,012	0,030	0,014
0,011	0,032	0,013
0,010	0,032	0,012
0,010	0,032	0,011
0,009	0,033	0,011

Για την εξίσωση προσέγγισης της συγκέντρωσης εξόδου το φορμικού οξέος εφαρμόζουμε αρχικά τη γραμμική προσέγγιση μέσω της εξίσωσης  $y=0,008+0,7064*x_2-0,1169*x_1$

Πίνακας 58: Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για γραμμική εξίσωση

Συγκέντρωση φορμικού PO23	Προσέγγιση γραμμικής εξίσωσης	Σφάλμα προσέγγισης σημείου
0,014	0,008	3,81E-05
0,010	0,007	1,31E-05
0,008	0,006	4,44E-06
0,007	0,005	1,24E-06
0,006	0,005	1,66E-07
0,005	0,005	1,33E-08
0,004	0,005	2,70E-07
0,004	0,005	7,07E-07
0,003	0,005	1,22E-06
0,003	0,004	1,74E-06
0,003	0,004	2,26E-06
0,003	0,004	2,75E-06
0,002	0,004	3,22E-06
0,002	0,004	3,66E-06
0,002	0,004	4,07E-06
0,014	0,013	9,68E-08
0,014	0,013	1,71E-06
0,014	0,012	5,39E-06
0,013	0,010	5,92E-06
0,011	0,009	2,53E-06
0,009	0,008	9,03E-07
0,008	0,008	2,00E-07
0,007	0,007	1,83E-09
0,007	0,007	8,39E-08
0,006	0,007	3,22E-07
0,006	0,006	6,45E-07
0,005	0,006	1,01E-06
0,005	0,006	1,40E-06
0,005	0,006	1,78E-06
0,004	0,006	2,16E-06
0,014	0,015	1,87E-06
0,014	0,014	5,48E-07
0,014	0,014	1,13E-08
0,014	0,013	2,85E-07
0,014	0,013	1,39E-06
0,014	0,012	3,36E-06
0,012	0,011	2,02E-06
0,011	0,010	8,67E-07
0,010	0,010	2,78E-07
0,009	0,009	3,54E-08
0,008	0,009	1,01E-08
0,008	0,008	1,22E-07
0,007	0,008	3,20E-07
0,007	0,008	5,70E-07

0,006	0,007	8,52E-07
0,013	0,016	4,65E-06
0,013	0,015	2,89E-06
0,014	0,015	1,53E-06
0,014	0,014	5,99E-07
0,014	0,014	9,37E-08
0,014	0,014	2,73E-08
0,014	0,013	4,10E-07
0,014	0,013	1,25E-06
0,013	0,012	1,82E-06
0,012	0,011	8,97E-07
0,011	0,011	3,66E-07
0,010	0,010	9,61E-08
0,010	0,010	2,78E-09
0,009	0,009	3,00E-08
0,009	0,009	1,40E-07
0,013	0,016	6,84E-06
0,013	0,016	5,09E-06
0,013	0,015	3,59E-06
0,013	0,015	2,34E-06
0,014	0,015	1,35E-06
0,014	0,014	6,31E-07
0,014	0,014	1,79E-07
0,014	0,014	2,53E-09
0,014	0,013	1,06E-07
0,014	0,013	4,94E-07
0,014	0,013	1,17E-06
0,013	0,012	9,45E-07
0,012	0,011	4,53E-07
0,011	0,011	1,69E-07
0,011	0,011	3,17E-08

Το συνολικό σφάλμα είναι 0,00015188.

Για την εξίσωση β' βαθμού

$$y=0,0142+0,09*x_1-0,2468*x_2+33,5243*x_1*x_2-17,5285*x_1^2-4,05369*x_2^2$$

Πίνακας 59: Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για μη γραμμική εξίσωση

Συγκέντρωση φορμικού ΡΟ23	Προσέγγιση μη γραμμικής εξίσωσης	Σφάλμα προσέγγισης σημείου
0,014	0,014	6,93E-10
0,010	0,011	1,37E-07
0,008	0,008	9,56E-08
0,007	0,007	4,33E-08
0,006	0,006	1,35E-08
0,005	0,005	1,56E-09
0,004	0,004	5,62E-10



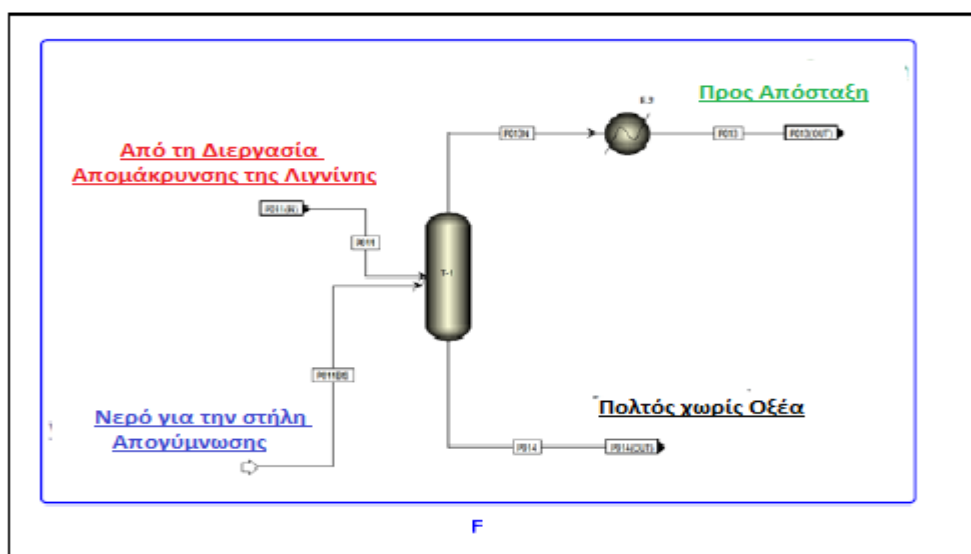
0,004	0,004	5,78E-09
0,003	0,003	1,43E-08
0,003	0,003	2,46E-08
0,003	0,003	3,55E-08
0,003	0,002	4,66E-08
0,002	0,002	5,74E-08
0,002	0,002	6,79E-08
0,002	0,002	7,79E-08
0,014	0,014	1,71E-08
0,014	0,014	2,01E-08
0,014	0,013	8,57E-07
0,013	0,012	1,22E-06
0,011	0,010	2,04E-07
0,009	0,009	1,58E-08
0,008	0,008	1,73E-09
0,007	0,008	1,60E-08
0,007	0,007	2,77E-08
0,006	0,006	3,25E-08
0,006	0,006	3,21E-08
0,005	0,005	2,87E-08
0,005	0,005	2,38E-08
0,005	0,005	1,86E-08
0,004	0,004	1,37E-08
0,014	0,013	1,67E-08
0,014	0,014	1,23E-08
0,014	0,014	2,39E-08
0,014	0,014	1,79E-11
0,014	0,013	1,39E-07
0,014	0,013	9,13E-07
0,012	0,012	3,11E-07
0,011	0,011	3,72E-08
0,010	0,010	9,87E-10
0,009	0,009	2,91E-08
0,008	0,009	6,58E-08
0,008	0,008	9,47E-08
0,007	0,008	1,13E-07
0,007	0,007	1,22E-07
0,006	0,007	1,24E-07
0,013	0,013	8,93E-08
0,013	0,014	3,15E-10
0,014	0,014	5,35E-08
0,014	0,014	1,15E-07
0,014	0,014	1,15E-07
0,014	0,014	5,26E-08
0,014	0,014	4,01E-11
0,014	0,013	1,10E-07
0,013	0,013	2,85E-07
0,012	0,012	3,70E-08

0,011	0,011	1,47E-09
0,010	0,011	3,82E-08
0,010	0,010	9,14E-08
0,009	0,009	1,40E-07
0,009	0,009	1,78E-07
0,013	0,013	1,69E-07
0,013	0,013	9,42E-09
0,013	0,014	2,36E-08
0,013	0,014	1,15E-07
0,014	0,014	2,12E-07
0,014	0,014	2,64E-07
0,014	0,014	2,49E-07
0,014	0,014	1,73E-07
0,014	0,014	6,82E-08
0,014	0,014	1,23E-09
0,014	0,014	6,98E-08
0,013	0,013	2,96E-08
0,012	0,012	2,47E-09
0,011	0,012	4,41E-08
0,011	0,011	1,06E-07

Το συνολικό σφάλμα είναι  $8,0004E-06$ , άρα προσεγγίζει τα σημεία καλύτερα από την εξίσωση α' βαθμού. Εφ' όσον το σφάλμα είναι μικρότερο από το αντίστοιχο για το ασετικό οξύ στην ίδια διεργασία, η προσέγγιση θεωρείται ικανοποιητική και δεν εξετάζουμε την προσέγγιση με πολυώνυμο γ' βαθμού.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ζ

Παρατηρώντας το διάγραμμα ροής της διεργασίας απομάκρυνσης οξέων στο ASPEN, διαπιστώνεται ότι υπάρχουν δύο ρεύματα εισόδου και άλλα δύο ρεύματα εξόδου.



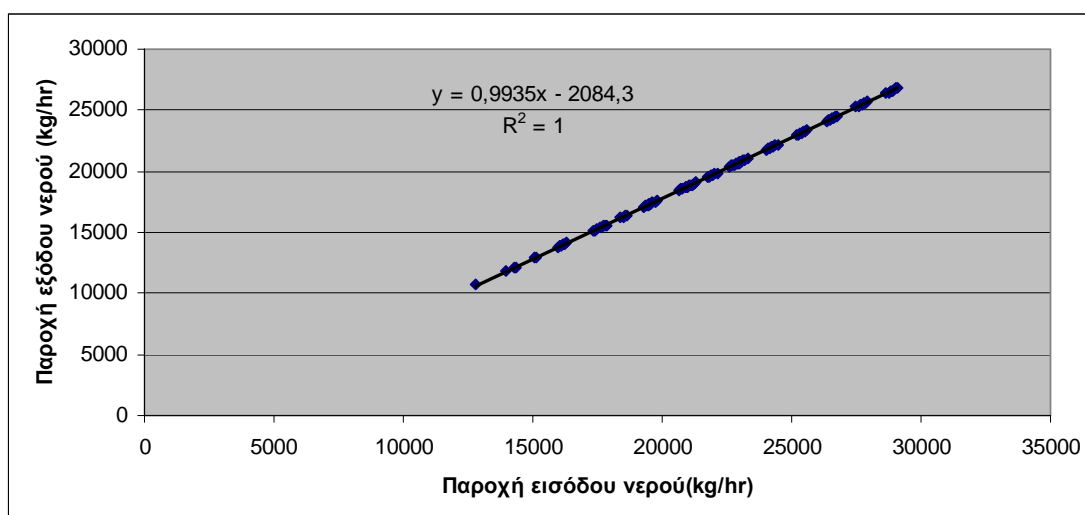
Σχήμα 60: Διεργασία απομάκρυνσης οξέων-Διάγραμμα ροής

Από τα ρεύματα αυτά όμως, μας ενδιαφέρουν μόνο όσα περιλαμβάνονται στο δίκτυο νερού που εξετάζεται. Στο δίκτυο υπεισέρχονται μόνο τα δύο, τα P011bis και P013 τα οποία διαθέτουν μεγάλες ποσότητες νερού αναλογικά με τα υπόλοιπα υπάρχοντα συστατικά (π.χ. οξέα) σε αυτά. Εξετάζοντας τα ισοζύγια μάζας που προκύπτουν στη διεργασία, γίνεται αντιληπτό ότι η ποσότητα νερού που εισέρχεται μέσω του ρεύματος P011bis δεν είναι ίση με αυτή που εξέρχεται μέσω του ρεύματος P013. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της διεργασίας, μία ποσότητα νερού υγροποιείται και εξέρχεται με το ρεύμα του προϊόντος (PO14). Πρέπει επομένως να βρεθεί μία σχέση που να συσχετίζει τα ρεύματα νερού P011bis και P013, κάτι που επιτυγχάνεται με τη δημιουργία γραφικής παράστασης. Τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται λαμβάνονται από το 3<sup>ο</sup> βήμα της ανάλυσης του σταδίου II που προηγήθηκε και είναι η παροχή νερού στο ρεύμα P011bis συναρτήσεως της αντίστοιχης παροχής στο ρεύμα P013.

Πίνακας 60: Παροχή νερού εισόδου- Παροχή νερού εξόδου για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων

Παροχή νερού P011bis (kg/hr)	Παροχή νερού P013 (kg/hr)
12802	10683
15207	13033
17828	15616
20449	18212
23071	20816
14840	12676
15106	12942
17728	15524
20349	18119
22971	20722
16879	14683
16768	14580
17628	15432
20249	18026
22871	20628
18917	16699
18806	16595
18695	16491
20149	17932
22770	20534
20955	18721
20844	18616
20733	18511
20622	18407
22670	20440
22993	20747
22882	20642

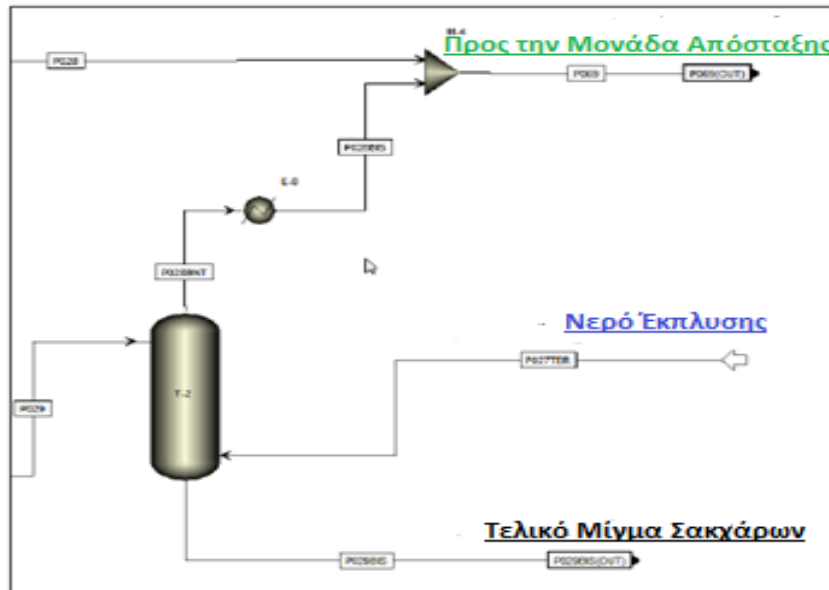
22771	20536
22660	20431
22570	20347
25031	22776
24920	22670
24809	22564
24698	22459
24587	22353
27069	24807
26958	24701
26847	24595
26736	24488
26625	24382
29107	26839
28996	26733
28885	26626
28774	26520
28663	26413



Σχήμα 61: Διάγραμμα παροχής εισόδου νερού -παροχής εξόδου νερού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων

Προκύπτει λοιπόν η εξίσωση (11)  $F_{out}(1)=0.9935 \cdot F_{in}(1)-2084.3$ .

Επειδή και στη διεργασία της απομάκρυνσης των σακχάρων C-5, και πιο συγκεκριμένα στο στάδιο που εξετάζεται, δηλαδή της απογύμνωσης, το εξερχόμενο ρεύμα P028 δεν έχει την ίδια ποσότητα νερού με το εισερχόμενο P027, εφαρμόζεται η ίδια διαδικασία.

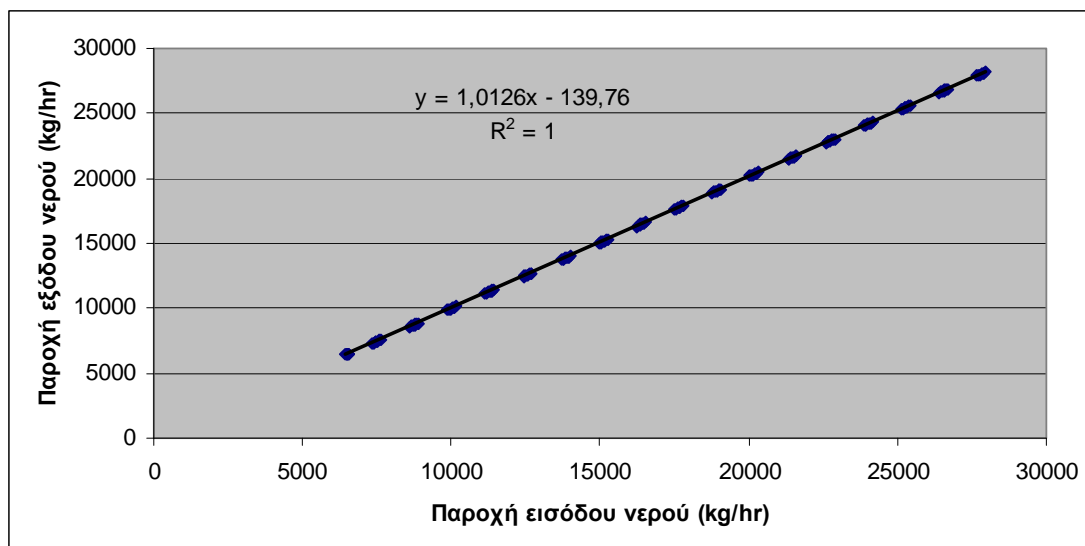


Σχήμα 62: Στήλη απογύμνωσης-Διάγραμμα ροής

Πίνακας 61: Παροχή νερού εισόδου- Παροχή νερού εξόδου για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων

Παροχή νερού P027 (kg/hr)	Παροχή νερού P028 (kg/hr)
6543	6474
6516	6453
6489	6432
6463	6411
7625	7572
7528	7479
7430	7386
7332	7293
8897	8861
8799	8767
8701	8673
8604	8580
10168	10149
10070	10055
9973	9961
9875	9866
11439	11438
11342	11343
11244	11248
11146	11153
12711	12726
12613	12630
12515	12535
12417	12440
13982	14013

13884	13918
13786	13823
13689	13727
15253	15301
15156	15206
15058	15110
14960	15014
16525	16589
16427	16493
16329	16397
16231	16302
17796	17876
17698	17781
17600	17685
17503	17589
19067	19164
18969	19068
18872	18972
18774	18876
20338	20451
20241	20355
20143	20259
20045	20163
21610	21738
21512	21642
21414	21546
21317	21450
22881	23026
22783	22930
22686	22833
22588	22737
24152	24313
24055	24217
23957	24120
23859	24024
25424	25600
25326	25504
25228	25407
25131	25310
26695	26887
26597	26791
26500	26694
26402	26597
27966	28174
27869	28078
27771	27981
27673	27884



Σχήμα 63: Διάγραμμα παροχής εισόδου νερού -παροχής εξόδου νερού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων

Με ανάλογο τρόπο, λοιπόν, προκύπτει και η εξίσωση (12)  $F_{out(6)}=1.0126*F_{in(6)}-139.76$  για τη διεργασία της απομάκρυνσης σακχάρων.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Η

### Set

i diergasies /1\*6/  
 c contaminants /1,2/  
 alias (i,j);  
 option nlp = snopt;

### Parameters

m(i,c) contaminant mass se kg ana wra

/

1.1 6353.000  
 1.2 3865.490

2.1 3835.737  
 2.2 45.800

3.1 2.012  
 3.2 0.760

4.1 2.060  
 4.2 0.778

5.1 216.616  
 5.2 81.849

6.1 1204.864  
 6.2 27.656 /

Ceismax(i,c) sygentrws i okseos stin eisodo san klasma mazas kg ana kg  
/

1.1 0.044097051  
1.2 0.030845886

2.1 0.03865408  
2.2 0.02109151

3.1 0.032940146  
3.2 0.011633995

4.1 0  
4.2 0

5.1 0.00032887  
5.2 0.00012422

6.1 0.06764088  
6.2 0.04536488/

Ceksmax(i,c) sygentrws i okseos stin eksodo san klasma mazas kg ana kg  
/

1.1 0.635556896  
1.2 0.383512286

2.1 0.40293486  
2.2 0.02832973

3.1 0.03757487  
3.2 0.01419767

4.1 0.00033704  
4.2 0.00012729

5.1 0.03954956  
5.2 0.01494381

6.1 0.11863349  
6.2 0.04683322 /

Cd(c) sygentrosi neroy apo distillation

/ 1 0.00167317  
2 0.003346346/ ;

#### Variables

z arxiki paroxi ;

#### Positive variables

F(i) reymata arxikis paroxis  
Fout(j,i) reyma eksodoy tis idias diergasias me proorismo alli  
Fin(i) synoliko reyma eisodoy diergasias  
Foout(i) synoliko reyma eksodoy diergasias  
Fw(i) reymata aporripsis  
Ceis(i,c) sygentrosi reymatos eisodoy  
Ceks(i,c) sygentrosi ekserxomenoy reymatos  
Fww synoliko reyma aporripsis  
Fdist(i) nero apo distilation



Fd synolo neroy apo distilation  
Fol(i) synoliko reyma eisodoy  
Fs(i,c) arxiki paroxi eisodoy diergasias i toy okseos c  
Foout(i,c) eikoniko synoliko reyma eksodoy diergasias gia kathe oksi

Cin(i,c) eikoniki sygkentrosi reymatos eisodoy  
Cut(i,c) eikoniki sygkentrosi reymatos eisodoy ;

#### Equations

Farx Synolo reymatwn eisodoy  
Feis(i) Synoliko reyma eisodoy diergasias  
Feks(i) Synoliko reyma eksodoy diergasias  
Ftel Teliko reyma aporripsis  
IMW1(i) Isozygio mazas neroy diergasias 1  
IMW2(i) Isozygio mazas neroy diergasias 2  
IMW3(i) Isozygio mazas neroy diergasias 3  
IMW4(i) Isozygio mazas neroy diergasias 4  
IMW5(i) Isozygio mazas neroy diergasias 5  
IMW6(i) Isozygio mazas neroy diergasias 6  
IMC(i,c) Isozygio mazas apovlitoy stin eisodo  
PPC(i,c) Parasyromeni posotita contaminant  
UBceis(i,c) Anw orio sygkentrosis eisodoy

UBceks(i,c) Anw orio sygkentrosis eksodoy  
Distol Oliki roi distillation

ColikoDeacAset(i,c) Oliki eksartisi sygk. deac aset  
ColikoDeacForm(i,c) Oliki eksartisi sygk. deac form  
ColikoSCAset(i,c) Oliki eksartisi sygk. SC aset  
ColikoSCForm(i,c) Oliki eksartisi sygk. SC form

ColikoFilAset23(i,c) Oliki eksartisi sygk. Fil23 aset  
ColikoFilForm23(i,c) Oliki eksartisi sygk. Fil23 form

FinFeis1(i,c) Periorismos paroxis eisodoy diergasias 1  
FinFeis2(i,c) Periorismos paroxis eisodoy diergasias 1

IMWc2(i,c) Isozygio mazas neroy diergasias 2 gia to contaminant c  
IMWc3(i,c) Isozygio mazas neroy diergasias 3 gia to contaminant c  
IMWc4(i,c) Isozygio mazas neroy diergasias 4 gia to contaminant c  
IMWc5(i,c) Isozygio mazas neroy diergasias 5 gia to contaminant c  
IMWc6(i,c) Isozygio mazas neroy diergasias 6 gia to contaminant c  
IMWc1(i,c) Isozygio mazas neroy diergasias 1 gia to contaminant c

UBceis2(i,c) Anw orio sygkentrosis eisodoy  
UBceks2(i,c) Anw orio sygkentrosis eksodoy  
PPC2(i,c) Parasyromeni posotita contaminant 2  
Lbceis(i,c) Katw orio sygkentrosis eisodoy ;

Farx..z=e=sum(i,F(i)) ;  
Feis(i)..Fin(i)=e=F(i)+Fdist(i)+sum(j\$(ord(i) ne ord(j)),Fout(j,i));

Feks(i).. Foout(i)=e=Fw(i)+ sum(j\$(ord(j) ne ord(i)), Fout(i,j)) ;

Ftel.. Fww=e=sum(i,Fw(i)) ;

```

IMW2(i).. Fin('2')=e=Foot('2');
IMW3(i).. Fin('3')=e=Foot('3') ;
IMW4(i).. Fin('4')=e=Foot('4') ;
IMW5(i).. Fin('5')=e=Foot('5') ;
IMW1(i).. Foot('1')=e=0.9935*Fin('1')-2084.3 ;
IMW6(i).. Foot('6')=e=1.0126*Fin('6')-139.76 ;

IMWc2(i,c)..Fs('2',c)=e=Foot('2',c);
IMWc3(i,c)..Fs('3',c)=e=Foot('3',c);
IMWc4(i,c)..Fs('4',c)=e=Foot('4',c) ;
IMWc5(i,c)..Fs('5',c)=e=Foot('5',c);
IMWc1(i,c)..Foot('1',c)=e=0.9935*Fs('1',c)-2084.3 ;
IMWc6(i,c)..Foot('6',c)=e=1.0126*Fs('6',c)-139.76 ;

IMC(i,c)..Ceis(i,c)*Fin(i)=e=sum(j$(ord(j) ne ord(i)),Ceks(j,c)*Foot(j,i))+Fdist(i)*Cd(c);

PPC(i,c).. m(i,c)=e=Foot(i)*Ceks(i,c)-Fin(i)*Ceis(i,c) ;

PPC2(i,c)..m(i,c)=e=Foot(i,c)*Cut(i,c)-Fs(i,c)*Cin(i,c) ;

Distol..Fd=e=sum(i, Fdist(i));
FinFeis1(i,c)..Fin(i)=g=Fs(i,'1');
FinFeis2(i,c)..Fin(i)=g=Fs(i,'2');

*****
*Fd.fx=0;
*Foot.fx('1','3')=0;
Foot.fx('2','1')=0;
Foot.fx('2','3')=0;
Foot.fx('2','4')=0;

Foot.fx('4','1')=0;

Foot.fx('4','6')=0;
Foot.fx('5','1')=0;

Foot.fx('3','1')=0;
Foot.fx('5','2')=0;
Foot.fx('5','3')=0;
Foot.fx('5','4')=0;
F.fx('2')=0;
F.fx('5')=0;
*Fdist.fx('2')=0;
*Fdist.fx('5')=0;
UBceis2(i,c)..Cin(i,c)=l=Ceismax(i,c);
UBceks2(i,c)..Cut(i,c)=l=Ceksmax(i,c);
Cut.l(i,c)=Ceksmax(i,c);
Lbceis(i,c)..Cin(i,c)=g=0 ;
*****
UBceis(i,c)..Ceis(i,c)=l=Ceismax(i,c);
UBceks(i,c)..Ceks(i,c)=l=Ceksmax(i,c);
Ceks.l(i,c)=Ceksmax(i,c);
*****
*ColikoDeacAset(i,c)..Ceks('1','1')=e=0.8871*Ceis('1','1')-
19.7847*Ceis('1','2')+33.275*Ceis('1','1')*Ceis('1','2')-1.1767*Ceis('1','1')**2-132.566*Ceis('1','2')**2 ;

ColikoDeacAset(i,c)..Ceks('1','1')=e=1.67859-
19.348247*Ceis('1','1')+1.1534156*Ceis('1','2')+25.432235*Ceis('1','2')*Ceis('1','1')-
292.48*Ceis('1','1')**2-1.73149*Ceis('1','2')**2;

```

\*ColikoDeacForm(i,c)..Ceks('1','2')=e=0.60679-  
 10.3629\*Ceis('1','2')+0.4556\*Ceis('1','1')+9.248\*Ceis('1','2')\*Ceis('1','1')-97.307\*Ceis('1','2')\*\*2-  
 0.7238\*Ceis('1','1')\*\*2 ;

ColikoDeacForm(i,c)..Ceks('1','2')=e=1.5947+2.1257\*Ceis('1','2')-  
 40.4794\*Ceis('1','1')+2.1117\*Ceis('1','1')\*Ceis('1','2')-0.81967\*Ceis('1','2')\*\*2+160.52\*Ceis('1','1')\*\*2;

ColikoSCAset(i,c)..Ceks('6','1')=e=0.1183-  
 0.4395\*Ceis('6','1')+0.069647\*Ceis('6','2')+7.695\*Ceis('6','1')\*\*3-24.727\*Ceis('6','2')\*\*3-  
 17.365\*Ceis('6','1')\*\*2\*Ceis('6','2')+93.57\*Ceis('6','2')\*\*2\*Ceis('6','1');

ColikoSCForm(i,c)..Ceks('6','2')=e=0.8336377\*Ceis('6','2')-0.1163146\*Ceis('6','1')+0.0119 ;

ColikoFilAset23(i,c)..Ceks('3','1')=e=0.2438\*Ceis('3','1')-  
 2.102\*Ceis('3','2')+88.98677\*Ceis('3','2')\*Ceis('3','1')-9.919\*Ceis('3','1')\*\*2-  
 57.4658\*Ceis('3','2')\*\*2+0.0377 ;

ColikoFilForm23(i,c)..Ceks('3','2')=e=0.08\*Ceis('3','2')-  
 0.24188\*Ceis('3','1')+34.38\*Ceis('3','2')\*Ceis('3','1')-19.119\*Ceis('3','2')\*\*2-  
 4.394\*Ceis('3','1')\*\*2+0.01437 ;

model flow /all/ ;

solve flow using nlp minimizing z ;

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Θ

---- VAR z            -INF 6263.873    +INF    .

z arxiki paroxi

---- VAR F reymata arxikis paroxis

	LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
1	.	.	+INF	1.000
2	.	.	.	1.000
3	.	.	+INF	1.000
4	.	6263.873+INF	.	.
5	.	.	.	-2.22E-16
6	.	.	+INF	1.000

---- VAR Fout reyma eksodoy tis idias diergasias me proorismo alli

	LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
1.2	.	.	+INF	EPS
1.3	.	.	+INF	9.9192E-6
1.4	.	.	+INF	1866.781
1.5	.	.	+INF	1866.781
1.6	.	1721.745 +INF	.	.
2.1	.	.	.	-1.473E-9
2.3	.	.	.	-6.277E-6
2.4	.	.	.	1133.532
2.5	.	.	+INF	1133.532
2.6	.	.	+INF	-1.896E-8
3.1	.	.	.	1.343E-11

3.2	.	.	+INF	EPS
3.4	.	.	+INF	97.418
3.5	.	.	+INF	97.418
3.6	.	.	+INF	-7.67E-10
4.1	.	.	.	-4.39E-11
4.2	.	.	+INF	EPS
4.3	.	.	+INF	-1.661E-7
4.5	.	6263.873	+INF	.
4.6	.	.	.	-2.23E-10
5.1	.	.	.	5.121E-12
5.2	.	.	.	EPS
5.3	.	.	.	-3.623E-8
5.4	.	.	.	105.153
5.6	.	.	+INF	-8.86E-10
6.1	.	4591.916	+INF	.
6.2	.	2659.306	+INF	EPS
6.3	.	44.676	+INF	.
6.4	.	.	+INF	309.931
6.5	.	.	+INF	309.931

---- VAR Fin synoliko reyma eisodoy diergasias

	LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
1	.	13301.476	+INF	.
2	.	11046.778	+INF	EPS
3	.	211.951	+INF	.
4	.	6263.873	+INF	.
5	.	6263.873	+INF	.
6	.	22321.001	+INF	.

---- VAR Foout synoliko reyma eksodoy diergasias

	LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
1	.	11130.717	+INF	.
2	.	11046.778	+INF	.
3	.	211.951	+INF	.
4	.	6263.873	+INF	.
5	.	6263.873	+INF	.
6	.	22462.485	+INF	.

---- VAR Fw reymata aporripsis

	LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
1	.	9408.972	+INF	.
2	.	11046.778	+INF	.
3	.	211.951	+INF	.
4	.	.	+INF	EPS
5	.	6263.873	+INF	.
6	.	15166.587	+INF	.

---- VAR Ceis sygkentrosi reymatow eisodoy

	LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
1.1	.	0.036	+INF	.
1.2	.	0.013	+INF	.
2.1	.	0.026	+INF	.

2.2	.	0.010	+INF	.
3.1	.	0.023	+INF	.
3.2	.	0.009	+INF	.
4.1	.	.	+INF	.
4.2	.	.	+INF	.
5.1	.	3.2887E-4	+INF	.
5.2	.	1.2420E-4	+INF	.
6.1	.	0.049	+INF	.
6.2	.	0.031	+INF	.

---- VAR Ceks sygkentrosi ekserxomenoy reymatos

	LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
1.1	.	0.614	+INF	.
1.2	.	0.363	+INF	.
2.1	.	0.373	+INF	.
2.2	.	0.014	+INF	.
3.1	.	0.032	+INF	.
3.2	.	0.013	+INF	.
4.1	.	3.2887E-4	+INF	.
4.2	.	1.2420E-4	+INF	.
5.1	.	0.035	+INF	.
5.2	.	0.013	+INF	.
6.1	.	0.102	+INF	.
6.2	.	0.032	+INF	.

	LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
--	-------	-------	-------	----------

---- VAR Fww . 42098.161 +INF .

Fww synoliko reyma aporripsis

---- VAR Fdist nero apo distilation

	LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
1	.	8709.560	+INF	.
2	.	8387.471	+INF	.
3	.	167.275	+INF	.
4	.	.	+INF	4.088
5	.	.	+INF	4.088
6	.	20599.256	+INF	.

	LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
--	-------	-------	-------	----------

---- VAR Fd . 37863.563 +INF .

Fd synolo neroy apo distilation

---- VAR Fs arxiki paroxi eisodoy diergasias i toy okseos c

	LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
1.1	.	13301.476	+INF	.
1.2	.	13301.476	+INF	.
2.1	.	11046.778	+INF	.
2.2	.	11046.778	+INF	.
3.1	.	211.951	+INF	.

3.2	.	211.951	+INF	.
4.1	.	6263.873	+INF	.
4.2	.	6263.873	+INF	.
5.1	.	6263.873	+INF	.
5.2	.	6263.873	+INF	.
6.1	.	22321.001	+INF	.
6.2	.	22321.001	+INF	.

---- VAR Fooout

LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL	
1.1	.	11130.717	+INF	.
1.2	.	11130.717	+INF	.
2.1	.	11046.778	+INF	.
2.2	.	11046.778	+INF	.
3.1	.	211.951	+INF	.
3.2	.	211.951	+INF	.
4.1	.	6263.873	+INF	.
4.2	.	6263.873	+INF	.
5.1	.	6263.873	+INF	.
5.2	.	6263.873	+INF	.
6.1	.	22462.485	+INF	.
6.2	.	22462.485	+INF	.

---- VAR Cin

LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL	
1.1	.	.	+INF	EPS
1.2	.	.	+INF	.
2.1	.	0.039	+INF	.
2.2	.	0.021	+INF	.
3.1	.	.	+INF	.
3.2	.	0.011	+INF	.
4.1	.	.	+INF	.
4.2	.	.	+INF	.
5.1	.	3.2887E-4	+INF	.
5.2	.	1.2422E-4	+INF	.
6.1	.	.	+INF	.
6.2	.	.	+INF	.

---- VAR Cut

LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL	
1.1	.	0.571	+INF	.
1.2	.	0.347	+INF	.
2.1	.	0.386	+INF	.
2.2	.	0.025	+INF	.
3.1	.	0.009	+INF	.
3.2	.	0.014	+INF	.
4.1	.	3.2887E-4	+INF	.
4.2	.	1.2420E-4	+INF	.
5.1	.	0.035	+INF	.
5.2	.	0.013	+INF	.
6.1	.	0.054	+INF	.
6.2	.	0.001	+INF	.

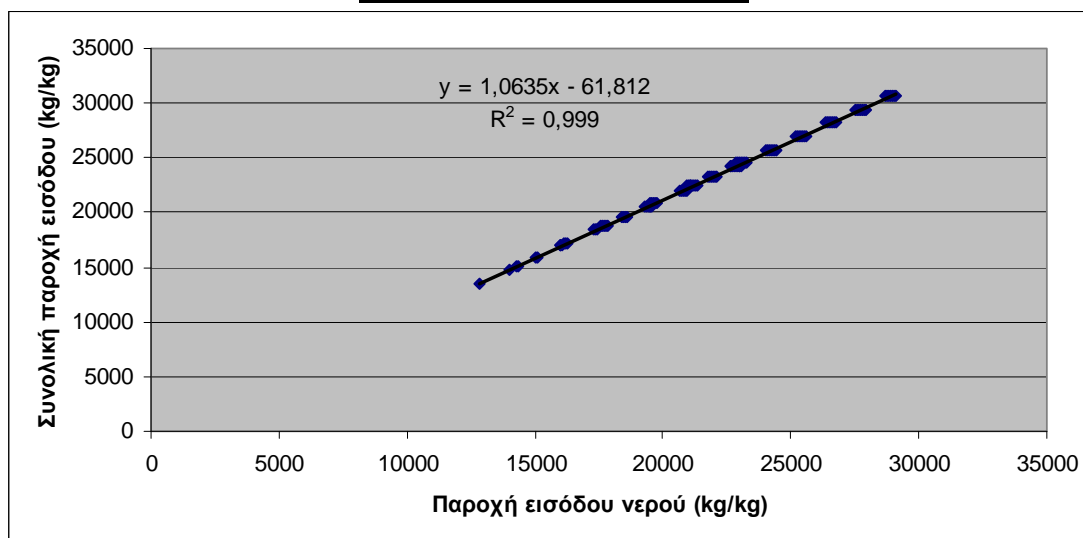
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Θέλουμε να εξάγουμε τη σχέση που συνδέει την παροχή νερού στην είσοδο μιας διεργασίας με την αντίστοιχη συνολική παροχή συστατικών στην είσοδο. Η παροχή νερού στην είσοδο κάθε διεργασίας όσο και η αντίστοιχη παροχή οξέων είναι γνωστή από τα δεδομένα. Με απλή πρόσθεση προκύπτει η συνολική παροχή εισόδου. Οι εν λόγω σχέσεις, παρατίθενται στα διαγράμματα των εικόνων 64, 65 και 66.

Πίνακας 62: Παροχή νερού- Συνολική ροή συστατικών για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων

Παροχή νερού P011bis (kg/hr)	Συνολική παροχή P011bis (kg/hr)
12802	13518
15207	16033
17828	18765
20449	21498
23071	24230
14840	15656
15106	16033
17728	18765
20349	21498
22971	24230
16879	17795
16768	17795
17628	18765
20249	21498
22871	24230
18917	19933
18806	19933
18695	19933
20149	21498
22770	24230
20955	22071
20844	22071
20733	22071
20622	22071
22670	24230
22993	24209
22882	24209
22771	24209
22660	24209
22570	24230
25031	26347
24920	26347
24809	26347
24698	26347
24587	26347

27069	28485
26958	28485
26847	28485
26736	28485
26625	28485
29107	30624
28996	30624
28885	30624
28774	30624
28663	30624



Σχήμα 64: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου νερού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων

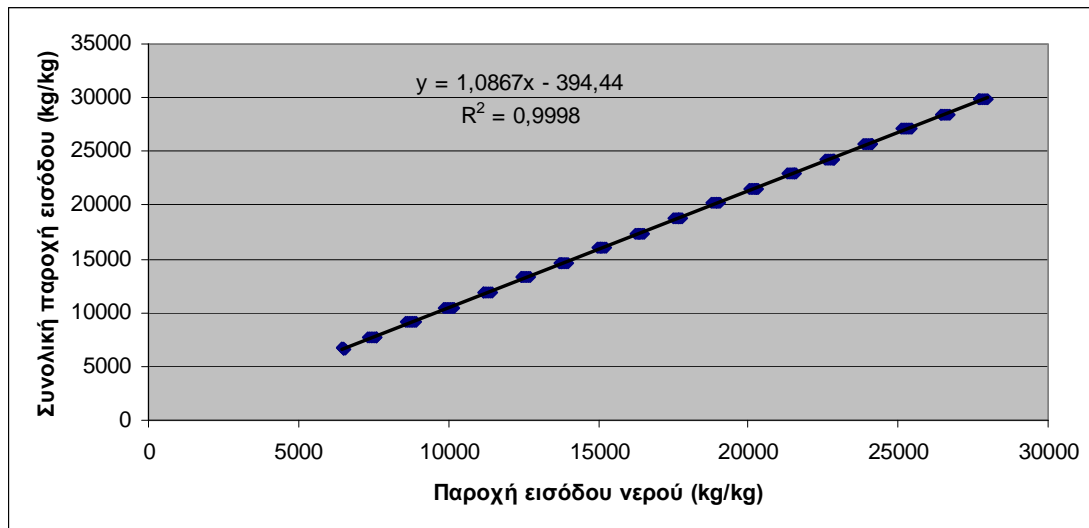
Πίνακας 63: Παροχή νερού- Συνολική ροή συστατικών για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων

Παροχή νερού P027 (kg/hr)	Συνολική παροχή P027 (kg/hr)
6543	6543
6516	6614
6489	6685
6463	6756
7625	7736
7528	7736
7430	7736
7332	7736
8897	9117
8799	9117
8701	9117
8604	9117
10168	10498
10070	10498
9973	10498
9875	10498



11439	11880
11342	11880
11244	11880
11146	11880
12711	13261
12613	13261
12515	13261
12417	13261
13982	14643
13884	14643
13786	14643
13689	14643
15253	16024
15156	16024
15058	16024
14960	16024
16525	17405
16427	17405
16329	17405
16231	17405
17796	18787
17698	18787
17600	18787
17503	18787
19067	20168
18969	20168
18872	20168
18774	20168
20338	21550
20241	21550
20143	21550
20045	21550
21610	22931
21512	22931
21414	22931
21317	22931
22881	24312
22783	24312
22686	24312
22588	24312
24152	25694
24055	25694
23957	25694
23859	25694
25424	27075
25326	27075
25228	27075
25131	27075

26695	28457
26597	28457
26500	28457
26402	28457
27966	29838
27869	29838
27771	29838
27673	29838



Σχήμα 65: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου νερού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων

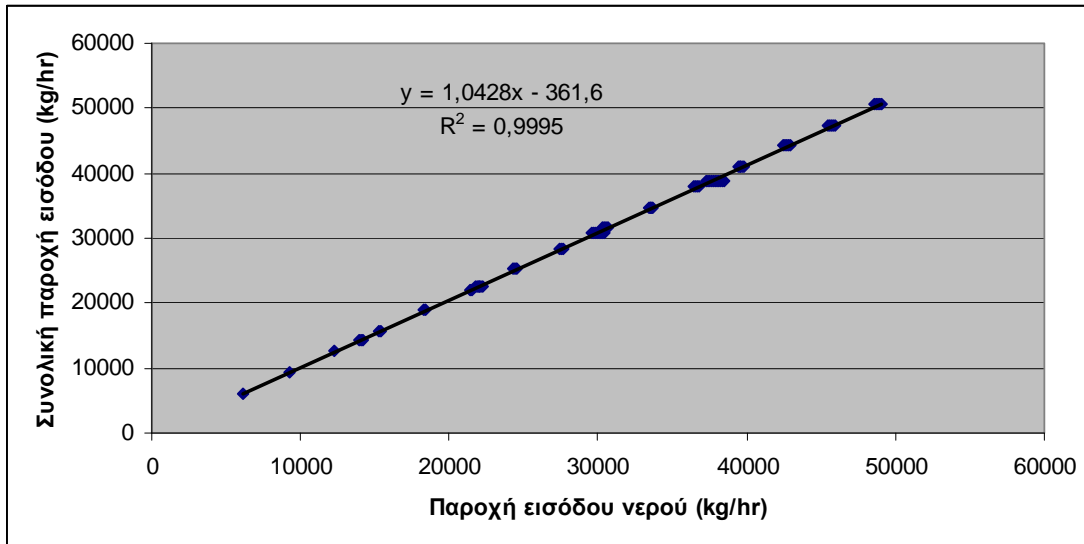
## Έκπλυση

Πίνακας 64: Παροχή νερού- Συνολική ροή συστατικών για τη διεργασία της έκπλυσης

Παροχή νερού (kg/hr)	Συνολική παροχή (kg/hr)
6191,9	6191,9
9249,703	9363,388
12307,51	12534,88
15365,31	15706,37
18423,11	18877,85
21480,91	22049,34
24538,72	25220,83
27596,52	28392,32
30654,32	31563,81
33712,12	34735,3
36769,93	37906,78
39827,73	41078,27
42885,53	44249,76
45943,34	47421,25
49001,14	50592,74
14197,06	14305,94
14083,37	14305,94

13969,69	14305,94
15256,43	15706,37
18314,23	18877,85
21372,03	22049,34
24429,84	25220,83
27487,64	28392,32
30545,44	31563,81
33603,25	34735,3
36661,05	37906,78
39718,85	41078,27
42776,65	44249,76
45834,46	47421,25
48892,26	50592,74
22285,72	22503,48
22172,03	22503,48
22058,34	22503,48
21944,66	22503,48
21830,97	22503,48
21717,29	22503,48
24320,96	25220,83
27378,76	28392,32
30436,56	31563,81
33494,37	34735,3
36552,17	37906,78
39609,97	41078,27
42667,77	44249,76
45725,58	47421,25
48783,38	50592,74
30374,37	30701,01
30260,69	30701,01
30147	30701,01
30033,32	30701,01
29919,63	30701,01
29805,95	30701,01
29692,26	30701,01
29578,57	30701,01
30327,68	31563,81
33385,49	34735,3
36443,29	37906,78
39501,09	41078,27
42558,89	44249,76
45616,7	47421,25
48674,5	50592,74
38463,03	38898,55
38349,35	38898,55
38235,66	38898,55
38121,98	38898,55
38008,29	38898,55
37894,6	38898,55
37780,92	38898,55
37667,23	38898,55
37553,55	38898,55

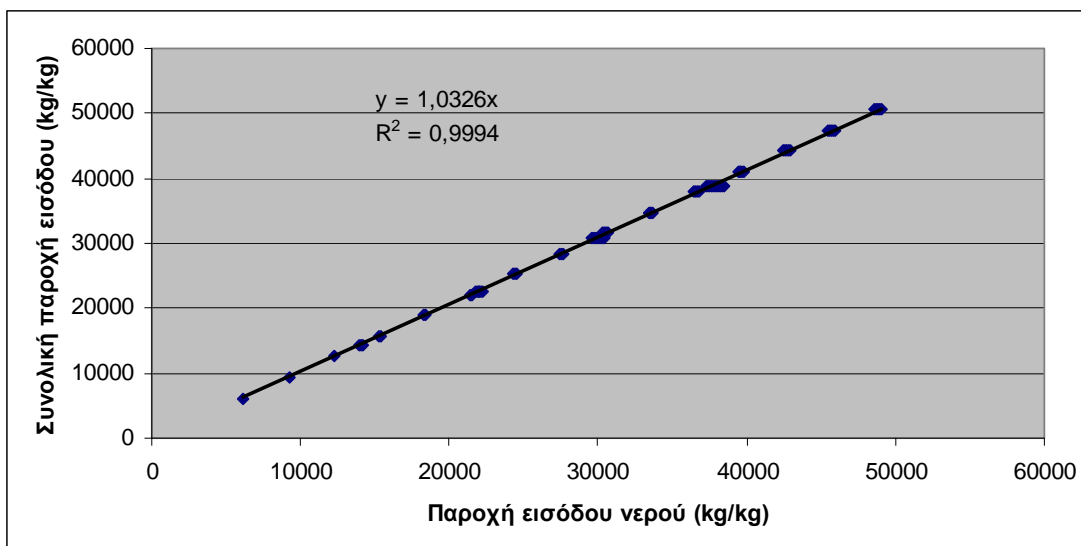
37439,86	38898,55
37326,18	38898,55
39392,21	41078,27
42450,01	44249,76
45507,82	47421,25
48565,62	50592,74



Σχήμα 66: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου νερού για τη διεργασία έκπλυσης

Επειδή όμως στη διεργασία της έκπλυσης χρησιμοποιούνται πολύ μικρές ποσότητες νερού, η παραπάνω εξίσωση δεν είναι αντιπροσωπευτική των συνθηκών της διεργασίας, καθώς σύμφωνα με αυτή, στο σημείο που μας ενδιαφέρει η συνολική ποσότητα της παροχής εισόδου είναι μικρότερη της παροχής εισόδου του νερού. Για το λόγο αυτό, γίνεται η παραδοχή ότι η παροχή νερού και οξέων στη συγκεκριμένη διεργασία είναι αυτή που προσδιορίστηκε σύμφωνα με το μοντέλο που περιέχει το αποσταγμένο νερό. Έτσι, ορίζεται η ροή νερού ίση με 196.892 kg, η παροχή των οξέων βρίσκεται από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις εισόδου για το κατώτατο στάδιο της έκπλυσης (διεργασία με κωδικό συμβολισμό 3) και με πρόσθεση προκύπτει η συνολική παροχή. Η σχέση που συνδέει συνολική παροχή (Fol) με παροχή νερού (Fin) στην είσοδο είναι  $Fol(3)=1.023*Fin(3)$ .

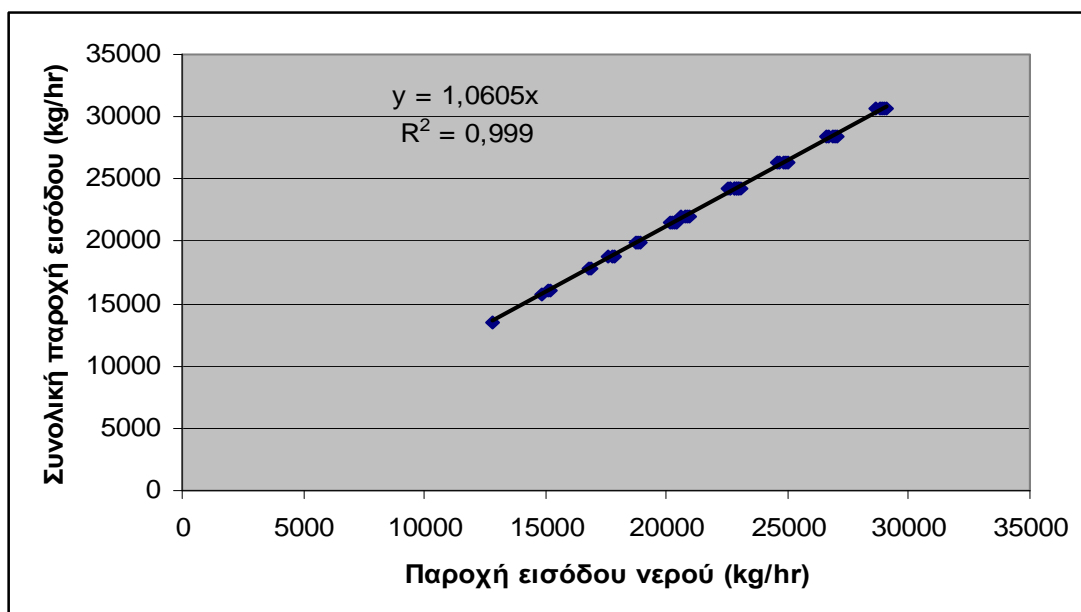
Εναλλακτικά, θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε, ότι για μηδενική συνολική παροχή, η παροχή εισόδου του νερού είναι και αυτή μηδέν, και να θεωρήσουμε την αρχή των αξόνων ως άλλο ένα σημείο της γραφικής παράστασης. Σε αυτή την περίπτωση, το διάγραμμα γίνεται όπως στο σχήμα 67



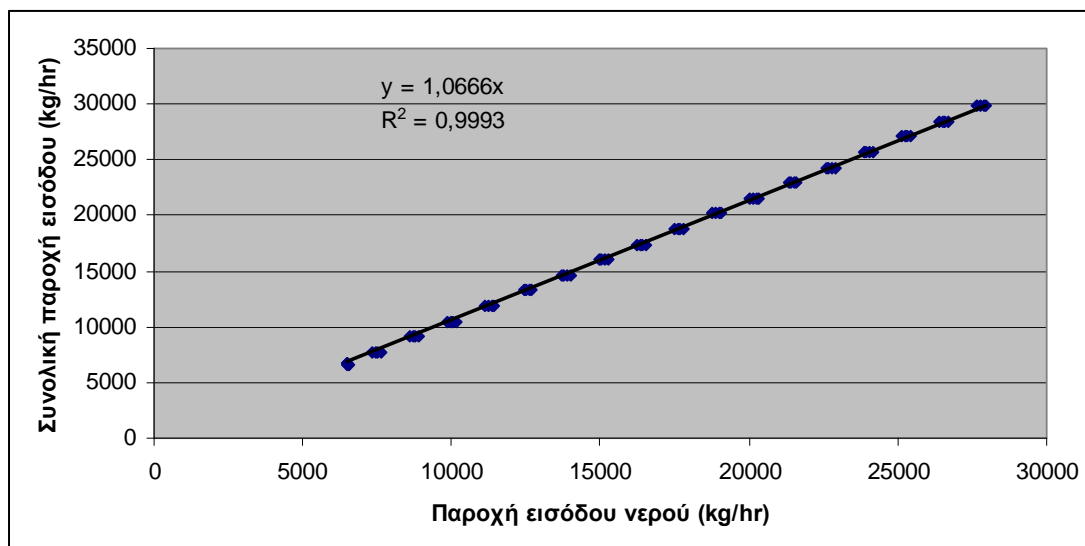
Σχήμα 67: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου νερού για τη διεργασία έκπλυσης

Παρατηρούμε ότι ο σταθερός συντελεστής είναι σχεδόν ίσος με αυτόν που υποθέσαμε με βάση τα δεδομένα της λύσης για το δίκτυο με το αποσταγμένο νερό. Αυτό αποδεικνύει και το ότι η προσέγγιση ήταν πετυχημένη.

Αυτή θα ήταν και θεωρητικά η πιο σωστή προσέγγιση και για τις διεργασίες απομάκρυνσης οξέων και σακχάρων. Ωστόσο, επειδή οι προκύπτουσες τιμές είναι εντός των ορίων των τιμών της εξίσωσης δε δημιουργείται κάποιο πρόβλημα. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις γραφικές παραστάσεις που δημιουργούνται συμπεριλαμβάνοντας το αρχικό σημείο (0,0), των οποίων η εξίσωση, εντός των εξεταζόμενων ορίων, δίνει περίπου την ίδια αναλογία ροών με των σχημάτων 60,61. Τα εν λόγω διαγράμματα παρατίθενται στα σχήματα 68,69.



Σχήμα 68: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου νερού για τη διεργασία απομάκρυνσης οξέων



Σχήμα 69: Διάγραμμα συνολικής παροχής εισόδου-παροχής εισόδου νερού για τη διεργασία απομάκρυνσης σακχάρων.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Κ

### Set

i diergasies /1\*6/  
 c contaminants /1,2/  
 alias (i,j);  
 option nlp = snopt;

### Parameters

m(i,c) contaminant mass se kg ana wra

/

1.1 6353.000  
 1.2 3865.490

2.1 3835.737  
 2.2 45.800

3.1 2.012  
 3.2 0.760

4.1 2.060  
 4.2 0.778

5.1 216.616  
 5.2 81.849

6.1 1204.864  
 6.2 27.656 /

Ceismax(i,c) sygentrws i okseos stin eisodo san klasma mazas kg ana kg  
 /

1.1 0.044097051  
 1.2 0.030845886  
  
 2.1 0.03865408  
 2.2 0.02109151  
  
 3.1 0.032940146  
 3.2 0.011633995  
  
 4.1 0  
 4.2 0  
  
 5.1 0.00032887  
 5.2 0.00012422  
  
 6.1 0.06764088  
 6.2 0.04536488/

**Ceksmax(i,c) sygkentrwsi okseos stin eksodo san klasma mazas kg ana kg**  
 /

1.1 0.635556896  
 1.2 0.383512286  
  
 2.1 0.40293486  
 2.2 0.02832973  
  
 3.1 0.03757487  
 3.2 0.01419767  
  
 4.1 0.00033704  
 4.2 0.00012729  
  
 5.1 0.03954956  
 5.2 0.01494381  
  
 6.1 0.11863349  
 6.2 0.04683322 /

**Cd(c) sygkentrosi neroy apo distillation**  
 / 1 0.00167317  
 2 0.003346346/ ;

#### Variables

z arxiki paroxi ;

#### Positive variables

F(i) reymata arxikis paroxis  
 Fout(j,i) reyma eksodoy tis idias diergasias me proorismo alli  
 Fin(i) synoliko reyma eisodoy diergasias  
 Foout(i) synoliko reyma eksodoy diergasias  
 Fw(i) reymata aporripsis  
 Ceis(i,c) sygkentrosi reymatos eisodoy  
 Ceks(i,c) sygkentrosi ekserxomenoy reymatos  
 Fww synoliko reyma aporripsis  
 Fdist(i) nero apo distilation  
 Fd synolo neroy apo distilation  
 Fol(i) synoliko reyma eisodoy ;

## Equations

Farx    Synolo reymatwn eisodoy  
Feis(i)   Synoliko reyma eisodoy diergasias  
Feks(i)   Synoliko reyma eksodoy diergasias  
Ftel    Teliko reyma aporripsis  
IMW1(i)   Isozygio mazas neroy diergasias 1  
IMW2(i)   Isozygio mazas neroy diergasias 2  
IMW3(i)   Isozygio mazas neroy diergasias 3  
IMW4(i)   Isozygio mazas neroy diergasias 4  
IMW5(i)   Isozygio mazas neroy diergasias 5  
IMW6(i)   Isozygio mazas neroy diergasias 6  
IMC(i,c)   Isozygio mazas apovlitoiy stin eisodo  
PPC(i,c)   Parasyromeni posotita contaminant  
UBceis(i,c)   Anw orio sygkentrosis eisodoy  
UBceks(i,c)   Anw orio sygkentrosis eksodoy  
Distol    Oliko roi distillation  
  
FCeisAcetDeac(i,c)   Eksisosi sygk. asetikoy paroxis  
FCeisFormDeac(i,c)   Eksisosi sygk. formikoy paroxis  
  
FolikoDeac(i,c)   Sxesi metaksi olikis rois kai neroy  
  
FCeisAcetSC(i,c)   Eksisosi sygk. asetikoy paroxis SC  
FCeisFormSC(i,c)   Eksisosi sygk. formikoy paroxis SC  
  
FolikoSC(i,c)   Sxesi metaksi olikis rois kai neroy SC  
  
FCeisAcetFil(i,c)   Eksisosi sygk. asetikoy paroxis Fil  
FCeisFormFil(i,c)   Eksisosi sygk. formikoy paroxis Fil  
  
FolikoFil(i,c)   Sxesi metaksi olikis rois kai neroy Fil  
  
per(i)    sxesi synolikis paroxis kai neroy gia filtration ;

Farx..z=e= $\sum(i,F(i))$  ;  
Feis(i).. $Fin(i)=e=F(i)+Fdist(i)+\sum(j\$(ord(i) \text{ ne } ord(j)),Fout(j,i))$ ;

Feks(i)..  $Foout(i)=e=Fw(i)+ \sum(j\$(ord(j) \text{ ne } ord(i)), Fout(i,j))$  ;

Ftel..  $Fww=e=\sum(i,Fw(i))$  ;  
IMW2(i)..  $Fin('2')=e= Foout('2')$ ;  
IMW3(i)..  $Fin('3')=e= Foout('3')$  ;  
IMW4(i)..  $Fin('4')=e= Foout('4')$  ;  
IMW5(i)..  $Fin('5')=e= Foout('5')$  ;  
IMW1(i)..  $Foout('1')=e=0.9935*Fin('1')-2084.3$  ;  
IMW6(i)..  $Foout('6')=e=1.0126*Fin('6')-139.76$  ;

IMC(i,c).. $Ceis(i,c)*Fin(i)=e=\sum(j\$(ord(j) \text{ ne } ord(i)),Ceks(j,c)*Fout(j,i))+Fdist(i)*Cd(c)$ ;

PPC(i,c)..  $m(i,c)=e= Foout(i)*Ceks(i,c)-Fin(i)*Ceis(i,c)$  ;

Distol.. $Fd=e=\sum(i, Fdist(i))$ ;

\*\*\*\*\*  
\*Fd.fx=0;



```

*Fout.fx('1','3')=0;
Fout.fx('2','1')=0;
Fout.fx('2','3')=0;
Fout.fx('2','4')=0;

Fout.fx('4','1')=0;

Fout.fx('4','6')=0;
Fout.fx('5','1')=0;

Fout.fx('3','1')=0;
Fout.fx('5','2')=0;
Fout.fx('5','3')=0;
Fout.fx('5','4')=0;
F.fx('2')=0;
F.fx('5')=0;
*Fdist.fx('2')=0;
*Fdist.fx('5')=0;
*****
UBceis(i,c)..Ceis(i,c)=l=Ceismax(i,c);
UBceks(i,c)..Ceks(i,c)=l=Ceksmax(i,c);
Ceks.l(i,c)=Ceksmax(i,c);
*****
*****
FCeisAcetDeac(i,c)..Fol('1')=g=3675362320954191*Ceis('1','1')**5-
674794963337123.2*Ceis('1','1')**4+49538957514772.19* Ceis('1','1')**3-
1817594869811.8*Ceis('1','1')**2+33327640962*Ceis('1','1')-244304673.6;

FCeisFormDeac(i,c)..Fol('1')=g=14854292342*Ceis('1','2')**3-
921989057*Ceis('1','2')**2+19536894*Ceis('1','2')-126472.6;

FolikoDeac(i,c)..Fol('1')=e=1.0635*Fin('1')-61.812;
*****
*****
FCeisAcetSC(i,c)..Fol('6')=g=2727995922.59*Ceis('6','1')**4-176319037.9*Ceis('6','1')**3-
5515267.829*Ceis('6','1')**2-37200*Ceis('6','1')+6541.8;

FCeisFormSC(i,c)..Fol('6')=g=203.36*Ceis('6','2')**3-
1181.4*Ceis('6','2')**2+4952.6*Ceis('6','2')+6541.7;

FolikoSC(i,c).. Fol('6')=e=1.0867*Fin('6')-394.44;
*****
*****
FCeisAcetFil(i,c)..Fol('3')=g=1030891589441432*Ceis('3','1')**6-
82236297635499.64*Ceis('3','1')**5+2491964363764.888*Ceis('3','1')**4-
34467674104.18935*Ceis('3','1')**3-220764808.2406209*Ceis('6','1')**2-
292559.486*Ceis('6','1')+6127;
FCeisFormFil(i,c)..Fol('3')=g=8104922538808.493*Ceis('3','2')**4-
128338654709.519*Ceis('3','2')**3-742177611.374633*Ceis('3','2')**2-724292*Ceis('3','2')+6118;

FolikoFil(i,c).. Fol('3')=e=1.023*Fin('3');

per(i)..Fin('3')=e=196.892;

model flow /all/ ;
solve flow using nlp minimizing z ;

```

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Λ

sets

c contaminants /1\*2/

i operations /1\*6/

\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*

parameter

mc(i,c) contaminant - c - mass in process - i -

/1.1 6353.000

1.2 3865.490

2.1 3835.737

2.2 45.800

3.1 2.012

3.2 0.760

4.1 2.060

4.2 0.778

5.1 216.616

5.2 81.849

6.1 1204.864

6.2 27.656/

Cin\_max(i,c) maximum allowed inlet concentration of contaminant - c - in process - i -

/1.1 0.044097051

1.2 0.030845886

2.1 0.03865408

2.2 0.02109151

3.1 0.032940146

3.2 0.011633995

4.1 0

4.2 0

5.1 0.00032887

5.2 0.00012422

6.1 0.06764088

6.2 0.04536488/

Cout\_max(i,c) maximum allowed outlet concentration of contaminant - c - in process - i -

/1.1 0.635556896

1.2 0.383512286

2.1 0.40293486

2.2 0.02832973

3.1 0.03757487

3.2 0.01419767

4.1 0.00033704

4.2 0.00012729

5.1 0.03954956

5.2 0.01494381

6.1 0.11863349

6.2 0.04683322/

\*\*\*\*\*

\*\*\*\*\*

variables

z Dummy objective function value

positive variables

RR(i,c) The relative recovery of contaminant - c - in operation - i -

RRB(i) Relative recoveries for each contaminant - c - in a water using operation - i -

CSin\_max(i,c) Shifted of the maximum inlet concentrations

\*\*\*\*\*

\*\*\*\*\*

Equations

```

RelRecovery(i,c)  The relative recovery equation
Op_i_RelRecovery(i) Relative recoveries for each contaminant - c - in a water using operation - i
InletCshift(i,c)  Shifting of the maximum inlet concentrations
obj              Dummy objective;
*****
*****
obj..            z =e= 5;
RelRecovery(i,c)..  RR(i,c) =e= 1 - (Cin_max(i,c)/Cout_max(i,c));
Op_i_RelRecovery(i)..  RRB(i) =e= smax(c,RR(i,c));
InletCshift(i,c)..  CSin_max(i,c) =e= (1 - RRB(i))*Cout_max(i,c);
*****
*****
Model Shifting_maximum_inlet_conc /obj,RelRecovery,Op_i_RelRecovery,InletCshift/;
Solve Shifting_maximum_inlet_conc using dnlp minimizing z;
*****
*****
*****
sets
    kc concentration intervals of contaminant    /1*18/

    opkc1 (i,kc) intervals - kc - receiving contaminant c1 from operation - i - /1.(2,3,4,5,6) , 2.(1) ,
    3.(10) , 4.(17,18) ,5.(8) , 6.(4) /

    opkc2 (i,kc) intervals - kc - NOT!! receiving contaminant c1 from operation - i -
    /1.(1,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18) , 2.(2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18) ,
    3.(1,2,3,4,5,6,7,8,9,11,12,13,14,15,16,17,18)
    ,4.(1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16),5.(1,2,3,4,5,6,7,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18) ,
    6.(1,2,3,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18) /

    opkc2 (i,kc) intervals - kc - receiving contaminant c1 from operation - i -
    /1.(3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13) , 2.(13,14) , 3.(16) , 4.(18) , 5.(15) , 6.(5,6,7,8,9,10,11) /
    opkc2 (i,kc) intervals - kc - NOT!! receiving contaminant c1 from operation - i -
    /1.(1,2,14,15,16,17,18) , 2.(1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,15,16,17,18) ,
    3.(1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,17,18),4.(1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17)
    ,5.(1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,16,17,18) , 6.(1,2,3,4,12,13,14,15,16,17,18)/
*****
*****

```

parameter

Cloc(kc) lower limit concentrations of concentration intervals c1 /1 0.364 , 2 0.191 , 3 0.101 , 4 0.067 , 5 0.0456,6 0.044 , 7 0.039 ,8 0.0386,9 0.0372,10 0.0315,11 0.03 ,12 0.028 ,13 0.0254,14 0.025 ,15 0.0147 ,16 0.011 ,17 0.00014 ,18 0 /

Cupc(kc) upper limit concentrations of concentration intervals c1 /1 0.402 , 2 0.327 , 3 0.191 , 4 0.101 , 5 0.067 ,6 0.0456 ,7 0.044 ,8 0.039 ,9 0.0386,10 0.0372,11 0.0315,12 0.03 ,13 0.028 ,14 0.0254 ,15 0.0149 ,16 0.013 ,17 0.00033 ,18 0.00014 /

\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*

variables

WPc1(i,kc) Mass load of a contaminant transferred from water-using operation - i - through the concentration interval - kc1 -.

WPc2(i,kc) Mass load of a contaminant transferred from water-using operation - i - through the concentration interval - kc2 -.

Fli(i) The limiting water flowrate Fli for the water-using operation - i -

FIS(i) The SHIFTED limiting water flowrate Fli for the water-using operation - i -

\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*

Equations

FliEquation(i) The limiting water flowrate Fli for the water-using operation - i -

S\_FliEquation(i) The limiting water flowrate Fli for the water-using operation - i - for shifted max inlet concentration (CSin\_max(i\_c)) calculated in "Shifting\_maximum\_inlet\_conc\_v1.gms"

WPikEquation1c1(i,kc) Mass load of a contaminant c1 transferred from water-using operation - i - through the concentration interval - kc1 -.

WPikEquation2c1(i,kc) Mass load of a contaminant c1 transferred from water-using operation - i - through the concentration interval - kc1 -.

WPikEquation1c2(i,kc) Mass load of a contaminant c2 transferred from water-using operation - i - through the concentration interval - kc2 -.

WPikEquation2c2(i,kc) Mass load of a contaminant c2 transferred from water-using operation - i - through the concentration interval - kc2 -.

obj1 Dummy objective;

\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*

obj1.. z1 =e= 5;

FliEquation(i).. Fli(i)=e= smax(c, mc(i,c)/(Cout\_max(i,c) - Cin\_max(i,c)));

S\_FliEquation(i).. FIS(i)=e= smax(c, mc(i,c)/(Cout\_max(i,c) - CSin\_max(i,c)));

WPikEquation1c1(i,kc)\$ (opkc1(i,kc)).. WPc1(i,kc) =e= Fli(i)\*(Cupc(kc) - Cloc(kc));

```

WPikEquation2c1(i,kc)$ (opc1(i,kc)).. WPC1(i,kc) =e= 0;
WPikEquation1c2(i,kc)$ (opkc2(i,kc)).. WPC2(i,kc) =e= Fl(i)*(Cupc(kc) - Cloc(kc));
WPikEquation2c2(i,kc)$ (opc2(i,kc)).. WPC2(i,kc) =e= 0;
*****
*****

Model limiting_water_flowrate /FliEquation, obj1, S_FliEquation, WPikEquation1c1,
WPikEquation2c1, WPikEquation1c2, WPikEquation2c2 /;
Solve limiting_water_flowrate using dnlp minimizing z1;
WPC1.fx(i,kc)= WPC1.l(i,kc);
WPC2.fx(i,kc)= WPC2.l(i,kc);
*****
*****

sets

    j streams          /1/
parameter

    LU(j)    Upper bound for the flowrate of freshwater stream - j -. /1 9999999999/
    cost(j)  Unit cost of freshwater source j          /1 1/
*****
*****

    Uc1(i,j)  Upper bound to the mass of contaminant c1 that can be exchanged.
    Uc2(i,j)  Upper bound to the mass of contaminant c2 that can be exchanged.
;

    Uc1(i,j) = 9999999999;
    Uc2(i,j) = 9999999999;

free variable

    Total_cost Total cost for the use of freshwater
positive variables

    L(j)      Inlet freshwater flows for the system

    rc1(i,kc) Residual mass of the contaminant c1 from rich stream - i - in interval - kc1 - (g*h^1).
    rc2(i,kc) Residual mass of the contaminant c2 from rich stream - i - in interval - kc2 - (g*h^1).

```

$Wc1(i, kc, j)$  Mass load of contaminant  $c1$  exchanged between water-using operation -  $i$  - and freshwater source -  $j$  - in each interval -  $kc1$  -.

$Wc2(i, kc, j)$  Mass load of contaminant  $c2$  exchanged between water-using operation -  $i$  - and freshwater source -  $j$  - in each interval -  $kc2$  -.

$WWc1(j, kc)$  Mass load of contaminant  $c1$  transferred to the water stream -  $j$  - in concentration interval -  $kc1$  -.

$WWc2(j, kc)$  Mass load of contaminant  $c2$  transferred to the water stream -  $j$  - in concentration interval -  $kc2$  -.

$WTOTc1(i, j)$  Total load of contaminant  $c1$  exchanged between water-using operation  $i$  and freshwater source  $j$

$WTOTc2(i, j)$  Total load of contaminant  $c2$  exchanged between water-using operation  $i$  and freshwater source  $j$

binary variables

$Yc1(i, j)$  Existence of a match between water-using operation -  $i$  - and freshwater source -  $j$  - is used to ensure its presence in CID of  $c1$

$Yc2(i, j)$  Existence of a match between water-using operation -  $i$  - and freshwater source -  $j$  - is used to ensure its presence in CID of  $c2$

$YRc1(i, j)$  Existence of a match between water-using operation -  $i$  - and freshwater source -  $j$  - in each CID and is used to ensure that it is present in CID of  $c1$

$YRc2(i, j)$  Existence of a match between water-using operation -  $i$  - and freshwater source -  $j$  - in each CID and is used to ensure that it is present in CID of  $c2$

$YT(i, j)$  existence of a match between water-using operation -  $i$  - and freshwater source -  $j$  - independent of the contaminants

Equations

$ObjFun$  Objective function (minimum freshwater cost)

$Const\_6c1(i, kc)$  Successive material balances for contaminant  $c1$  around each interval -  $kc1$  -.

$Const\_6c2(i, kc)$  Successive material balances for contaminant  $c2$  around each interval -  $kc2$  -.

SMBint\_0c1(i) Successive material balances for contaminant c1 for each water-using operation - i - around interval - 0 - (constraint missing from paper).

SMBint\_0c2(i) Successive material balances for contaminant c2 for each water-using operation - i - around interval - 0 - (constraint missing from paper).

Const\_7c1(j,kc) Constraint for mass load of contaminant c1 transferred to the water stream - j - in concentration interval - kc1 - (constraint set (7)from paper).

Const\_7c2(j,kc) Constraint for mass load of contaminant c2 transferred to the water stream - j - in concentration interval - kc2 - (constraint set (7)from paper).

Const\_8c1(j,kc) Constraint for mass load of contaminant c1 transferred to the water stream - j - in concentration interval - kc1 - (constraint set (8)from paper).

Const\_8c2(j,kc) Constraint for mass load of contaminant c2 transferred to the water stream - j - in concentration interval - kc2 - (constraint set (8)from paper).

Const\_10c1(i,j) Calculates the total mass load of contaminant c1 exchanged between the water-using operation and freshwater source j.

Const\_10c2(i,j) Calculates the total mass load of contaminant c2 exchanged between the water-using operation and freshwater source j.

Const\_11c1(i,j) Relates the continuous variables to the binary variables.

Const\_11c2(i,j) Relates the continuous variables to the binary variables.

Const\_12c1(i,j) Ensures topologic consistency

Const\_12c2(i,j) Ensures topologic consistency

Const\_13c12(i,j) Ensures topologic consistency

Const\_14(i,j) eliminate the dependence of the match on the contaminant ;

ObjFun.. Total\_cost =e= sum(j, L(j)\*cost(j));

Const\_6c1(i,kc).. rc1(i,kc) - rc1(i,kc-1) + sum(j, Wc1(i,kc,j)) =g= Wpc1(i,kc);

Const\_6c2(i,kc).. rc2(i,kc) - rc2(i,kc-1) + sum(j, Wc2(i,kc,j)) =g= Wpc2(i,kc);

SMBint\_0c1(i).. + rc1(i,'1') + sum(j, Wc1(i,'1',j)) =g= Wpc1(i,'1');

SMBint\_0c2(i).. + rc2(i,'1') + sum(j, Wc2(i,'1',j)) =g= Wpc2(i,'1');

Const\_7c1(j,kc).. sum(i, Wc1(i,kc,j)) =l= WWc1(j,kc);

Const\_7c2(j,kc).. sum(i, Wc2(i,kc,j)) =l= WWc2(j,kc);

Const\_8c1(j,kc).. WWc1(j,kc) =e= L(j)\*(Cupc(kc) - Cloc(kc));



Const\_8c2(j,kc).. WWc2(j,kc) =e= L(j)\*(Cupc(kc) - Cloc(kc));

Const\_10c1(i,j).. WTOTc1(i,j) =e= sum(kc, Wc1(i,kc,j));

Const\_10c2(i,j).. WTOTc2(i,j) =e= sum(kc, Wc2(i,kc,j));

Const\_11c1(i,j).. WTOTc1(i,j) =l= Uc1(i,j)\*Yc1(i,j);

Const\_11c2(i,j).. WTOTc2(i,j) =l= Uc2(i,j)\*Yc2(i,j);

Const\_12c1(i,j).. YRc1(i,j) =e= Yc1(i,j);

Const\_12c2(i,j).. YRc2(i,j) =e= Yc2(i,j);

Const\_13c12(i,j).. YRc1(i,j) =e= YRc2(i,j);

Const\_14(i,j).. YT(i,j) =e= YRc1(i,j);

rc1.lo(i,kc) = 0;

rc2.lo(i,kc) = 0;

L.up(j) = LU(j);

L.lo(j) = 0;

WPc1.fx(opc1) = 0;

WPc2.fx(opc2) = 0;

Wc1.fx(opc1,j) = 0;

Wc2.fx(opc2,j) = 0;

rc1.fx(i,'18') = 0;

rc2.fx(i,'18') = 0;

**Model** Multicontaminant\_formulation /ObjFun,Const\_6c1,Const\_6c2,SMBint\_0c1,SMBint\_0c2,  
Const\_7c1,Const\_7c2,Const\_8c1,Const\_8c2,Const\_10c1,Const\_10c2,Const\_11c1,Const\_11c2,Const\_  
12c1,Const\_12c2,Const\_13c12,Const\_14 /;

**Solve** Multicontaminant\_formulation using mip minimizing Total\_cost;