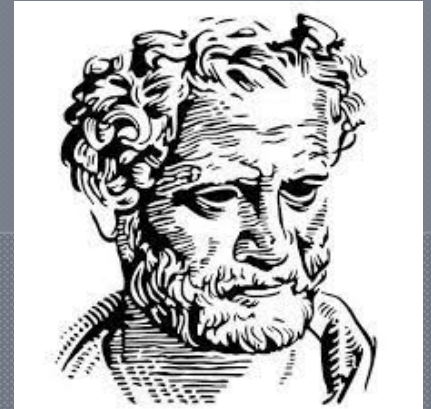


Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών  
Τεχνολογίες Περιβάλλοντος στην Περιβαλλοντική  
Νομοθεσία

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος  
Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης  
2023 - 2024



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ Ι



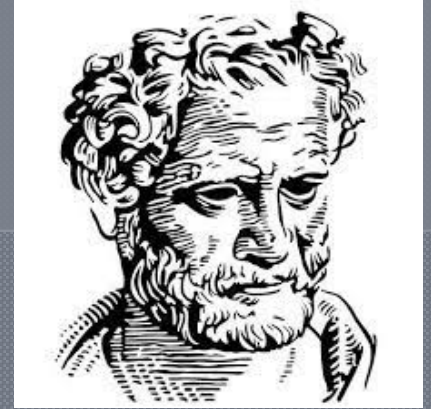
Διδάσκουσα Ιωάννα Βασιλειάδου



[ivasiliadou@uowm.gr](mailto:ivasiliadou@uowm.gr)

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών  
*Τεχνολογίες Περιβάλλοντος στην Περιβαλλοντική  
Νομοθεσία*

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος  
Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης  
2023 - 2024



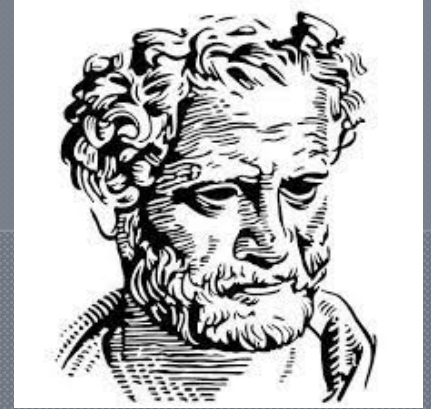
Φυσικές Διεργασίες

Διδάσκουσα Ιωάννα Βασιλειάδου

[ivasiliadou@uowm.gr](mailto:ivasiliadou@uowm.gr)

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών  
*Τεχνολογίες Περιβάλλοντος στην Περιβαλλοντική  
Νομοθεσία*

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος  
Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης  
2023 - 2024



Εισαγωγή στις φυσικές διεργασίες

Διδάσκουσα Ιωάννα Βασιλειάδου

[ivasiliadou@uowm.gr](mailto:ivasiliadou@uowm.gr)

# Εισαγωγή

---

- Η ανάπτυξη των φυσικών διεργασιών ξεκινά αρκετά πριν από τη Βιομηχανική επανάσταση του 18<sup>ου</sup> αιώνα. Μερικές διεργασίες διαχωρισμού σε χημικά μείγματα είναι γνωστές εδώ και χιλιετίες.
  - (1) Η παραγωγή αρωμάτων, χρωμάτων (χρωστικών) και οινόπνευματωδών ποτών από το φυτικό βασίλειο.
  - (2) Η εξάτμιση του θαλασσινού νερού για την παραγωγή αλατιού.
  - (3) Η εξαγωγή μετάλλων από ορυκτά, η εξαγωγή καλίου (ποτάσσας) από απανθρακωμένα φυτά.
  - (4) Η διύλιση της φυσικής ασφάλτου και η απόσταξη των υγρών καυσίμων.
- Φτάνοντας λοιπόν στην εποχή μας με υψηλό βαθμό εξέλιξης και τάσεις για περαιτέρω βελτιώσεις, νέες ιδέες και εξειδικεύσεις.

# Εισαγωγή

---

- «Το σύνολο των διεργασιών με τις οποίες επιτυγχάνεται η οικονομική παραγωγή αγαθών αποτελεί το αντικείμενο της Χημικής Μηχανικής»,  
The philosophy and logic of Chemical Engineering, H.F. Race, 1961
- Οι Βασικές διεργασίες της Χημικής τεχνολογίας ταξινομούνται ως εξής:
  1. Μηχανικές διεργασίες (Τεχνική σωματιδίων)
    - ελάττωση ή αύξηση μεγέθους στερεών
    - ανάμιξη, μεταφορά στερεών
    - ρευστοποίηση, αποθήκευση στερεών
    - κ.α. ξήρανση, κρυστάλλωση, διαχωρισμός στερεών-υγρών, στερεών-στερεών

# Εισαγωγή

---

## 2. Υδρομηχανικές διεργασίες (κινητήρια δύναμη διαφορά πίεσης)

- μεταφορά και ανάδευση ρευστών (υγρών, αερίων)
- διήθηση, καθίζηση
- φυγοκέντρωση

Θεωρούνται υποσύνολο των μηχανικών διεργασιών

## 3. Θερμικές διεργασίες (κινητήρια δύναμη διαφορά θερμότητας)

- μηχανισμοί μετάδοσης θερμότητας
- θέρμανση, ψύξη
- υγροποίηση, συμπύκνωση
- εξάτμιση

# Εισαγωγή

---

## 4. Διεργασίες μεταφοράς μάζας (κινητήρια δύναμη διαφορά συγκέντρωσης)

- μεταφορά συστατικού/ων από τη μία φάση στην άλλη (μοριακή διάχυση)
- απόσταξη, προσρόφηση
- εκχύλιση υγρών-υγρών
- έκπλυση υγρών-στερεών
- κρυστάλλωση, ξήρανση

## 5. Χημικές διεργασίες (Unit processes)

- καθορίζονται από νόμους Χημικής Κινητικής
- ομογενείς / ετερογενείς αντιδράσεις
- οργανικές / ανόργανες αντιδράσεις
- ηλεκτροχημικές / βιολογικές αντιδράσεις



# Εισαγωγή

---

- ◉ Ένα μεγάλο υποσύνολο των διεργασιών αυτών είναι οι **φυσικές διεργασίες**.
- ◉ Με τον όρο «**φυσικές διεργασίες**» περιγράφουμε τις μεθόδους (απουσία χημικών μεταβολών) για τον εμπλουτισμό, την ανάμιξη, τον καθαρισμό, την κλασμάτωση, απομόνωση ουσιών από μίγματα αυτών.
- ◉ Φυσικές διεργασίες: δεν μεταβάλουν τη φύση της ύλης που συμμετέχει σε αυτές
  1. μεταφορά της μάζας και της ενέργειας
  2. ανάμιξη υλικών ίδιας ή διαφορετικών φάσεων
  3. διαχωρισμός υλικών από την ίδια ή διαφορετική φάση
- ◉ Χημικές Διεργασίες → μεταβολή της χημικής σύστασης



# Εισαγωγή

---

- Μια χημική βιομηχανία έχει βασικά τμήματα:

(i) το τμήμα κατεργασίας των πρώτων υλών:

περιλαμβάνει μονάδες κατεργασίας πρώτων υλών, κυρίως διαχωρισμού όπως απόσταξης, εκχύλισης, απορρόφησης, κτλ. Τέτοια προ-επεξεργασία των πρώτων υλών είναι απαραίτητη πριν αυτές τροφοδοτηθούν στους χημικούς αντιδραστήρες

(ii) το τμήμα των χημικών αντιδραστήρων:

οι χημικοί αντιδραστήρες είναι χώροι μέσα στους οποίους λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις με ελεγχόμενο τρόπο για την παραγωγή επιθυμητών προϊόντων (π.χ. καταλυτικοί)

## Εισαγωγή

---

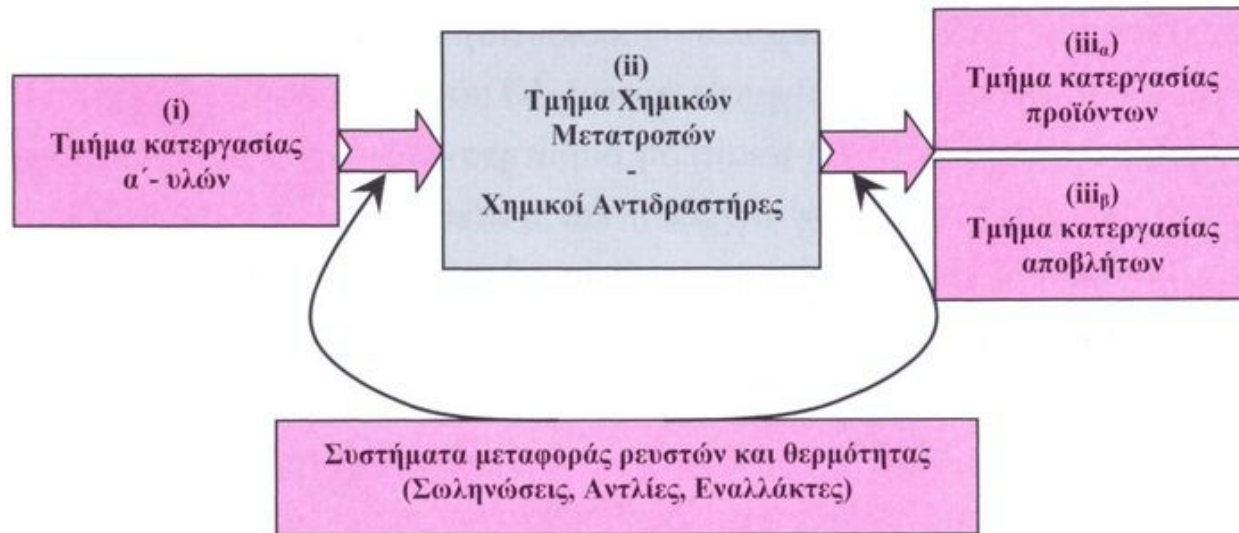
(iiiα) το τμήμα κατεργασίας και διαχωρισμού των προϊόντων και το τμήμα κατεργασίας των αποβλήτων της βιομηχανικής μονάδας.

Γίνονται διαχωρισμοί και καθαρισμοί των προϊόντων σύμφωνα με τις προδιαγραφές της αγοράς.

(iiiβ) το τμήμα κατεργασίας των αποβλήτων της βιομηχανικής μονάδας.

Βάση κανόνων που έχουν θεσπιστεί από αρμόδια όργανα για την προστασία του περιβάλλοντος, η χημική βιομηχανία αναγκάζεται να επενδύει υψηλά κονδύλια (>10% του πάγιου και λειτουργικού κόστους της εγκατάστασης) για την επεξεργασία των αποβλήτων της.

# Εισαγωγή



σχηματική αναπαράσταση των βασικών τμημάτων μιας βιομηχανικής εγκατάστασης

# Εισαγωγή

---

- Οι φυσικές διεργασίες αφορούν κυρίως διεργασίες που εντάσσονται στα τμήματα (i) και (iii) μιας βιομηχανικής μονάδας.
- Στις διεργασίες αυτές δεν λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις, ωστόσο συχνά φέρουν ένα σημαντικό πάγιο και λειτουργικό κόστος μιας βιομηχανικής εγκατάστασης (>50%)
- Μεταφορά ρευστών και θερμότητας σε διάφορες μονάδες μιας βιομηχανικής διεργασίας αποτελούν κεφαλαιώδες ζήτημα σχεδιασμού και εξοικονόμηση ενέργειας

# Εισαγωγή

Μεταφορά της μάζας  
και της ενέργειας

Αντλίες/Σωληνώσεις  
Εναλλάκτες θερμότητας

Ανάμειξη υλικών  
ίδιας ή  
διαφορετικών  
φάσεων

Ανάδευση

Διαχωρισμός υλικών από την ίδια  
ή διαφορετική φάση

**Κροκίδωση/συσσωμάτωση**

**Καθίζηση**

**Διήθηση**

Φυγοκέντρωση

Μεμβράνες

**Προσρόφηση**

**Εκχύλιση** (υγρών-υγρών,  
υγρών-στερεών)

**Απόσταξη**

**Ύγρανση - Ξήρανση**

**Απορρόφηση**

Κρυστάλλωση

Εξάτμιση - Συμπύκνωση

# Εφαρμογές σε διεργασίες Χημικής μηχανικής

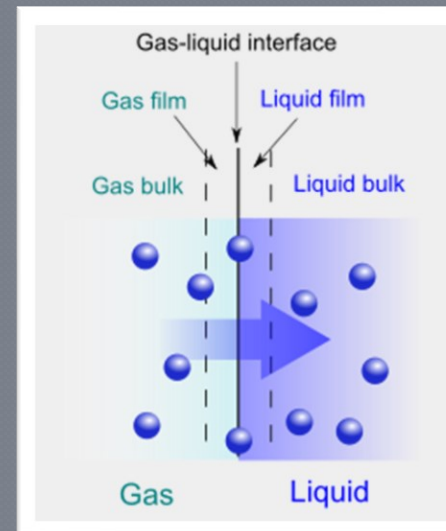
---

- Οι φυσικοί διαχωρισμοί πραγματοποιούνται, στις περισσότερες περιπτώσεις με τη μεταφορά μάζας ενός ή περισσότερων συστατικών μεταξύ δύο φάσεων.
- Η μεταφορά από τη μια φάση στην άλλη πραγματοποιείται διά μέσου μιας επιφάνειας πού χωρίζει τις δύο φάσεις και καλείται διαχωριστική επιφάνεια ή διεπιφάνεια.

# Εφαρμογές σε διεργασίες Χημικής μηχανικής

- Απορρόφηση: είναι μία μέθοδος διαχωρισμού των συστατικών ενός μίγματος αερίων, που επιτυγχάνεται με την επαφή του αέριου μίγματος με ένα υγρό διαλύτη (κυρίως νερό), το οποίο εκλεκτικά απορροφά ένα τουλάχιστον από τα συστατικά του μίγματος.

Βασίζεται στην **ισορροπία** αερίου-υγρού και στη διαλυτότητα ενός αερίου στο υγρό και αποτελεί διεργασία μεταφοράς μάζας.





# Εφαρμογές σε διεργασίες Χημικής μηχανικής

---

- Κατά την απορρόφηση αερίων γίνεται διαχωρισμός μίγματος αερίων, όταν αυτό έλθει σε επαφή με υγρό στο οποίο τουλάχιστον ένα από τα αέρια συστατικά είναι διαλυτό.

Η μεταφορά μάζας λαμβάνει χώρα με διεύθυνση:

αέριο → διεπιφάνεια → υγρό

Τυπικό παράδειγμα απορρόφησης αποτελεί η,

με τη βοήθεια του νερού, απομάκρυνση της  $\text{NH}_3$  από

το μίγμα αυτής με τον αδρανή αέρα.

Η αντίστροφη διεργασία, δηλαδή η απομάκρυνση των αερίων από το διάλυμα, ονομάζεται εκρόφηση και αποβλέπει στην παραλαβή του συστατικού (π.χ. της αμμωνίας) και στην ανάκτηση του υγρού (π.χ. του νερού).

# Exhaust Gas Scrubbers - Πύργοι απορρόφησης αερίων

[https://www.youtube.com/watch?v=kfyWD\\_7-42s](https://www.youtube.com/watch?v=kfyWD_7-42s)

<https://www.youtube.com/watch?v=YM3Giz-wX4Q>

---

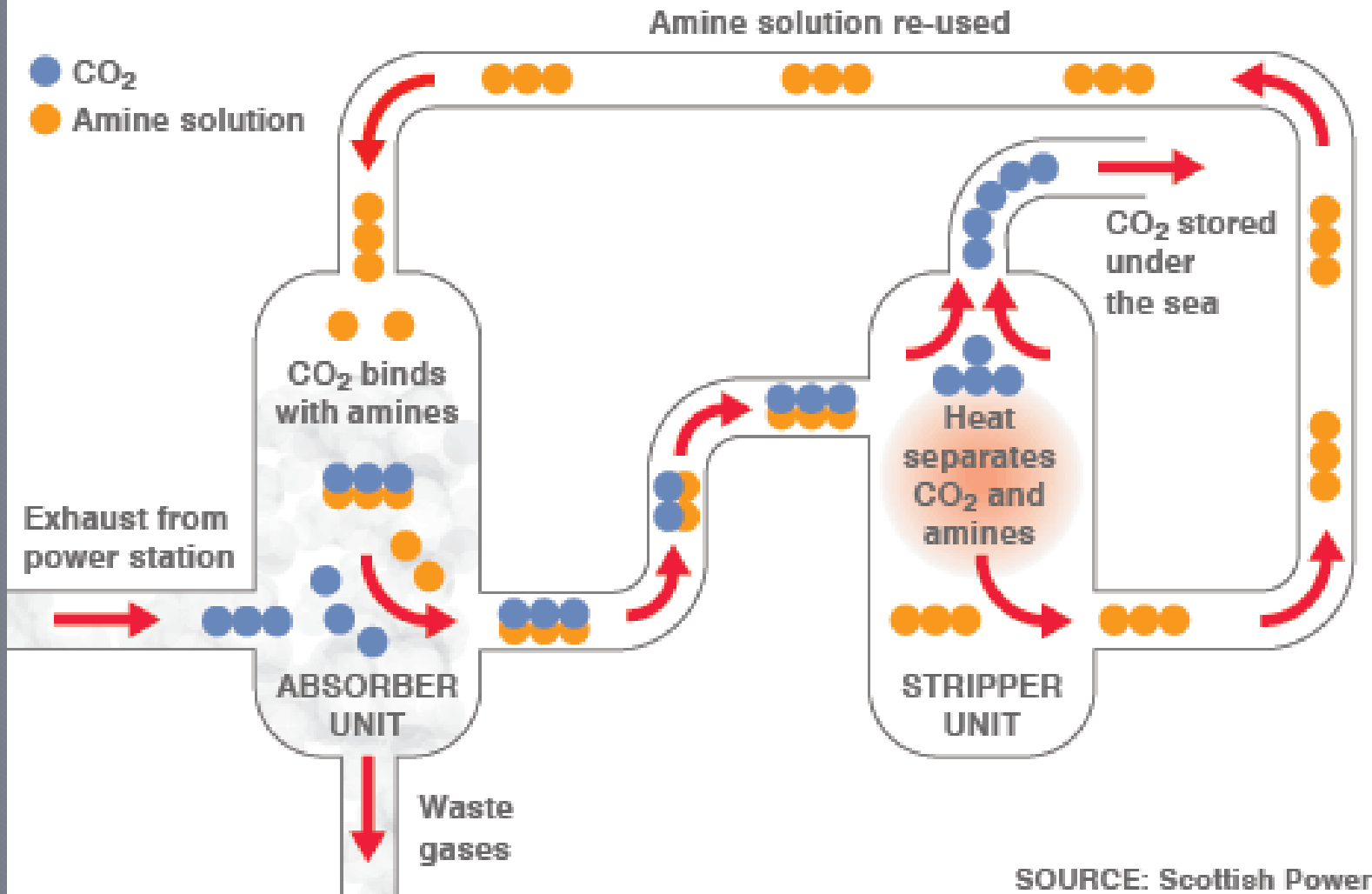


# Exhaust Gas Scrubbers - Πύργοι απορρόφησης αερίων

[https://www.youtube.com/watch?v=kfyWD\\_7-42s](https://www.youtube.com/watch?v=kfyWD_7-42s)

<https://www.youtube.com/watch?v=YM3Giz-wX4Q>

## HOW CARBON CAPTURE WORKS

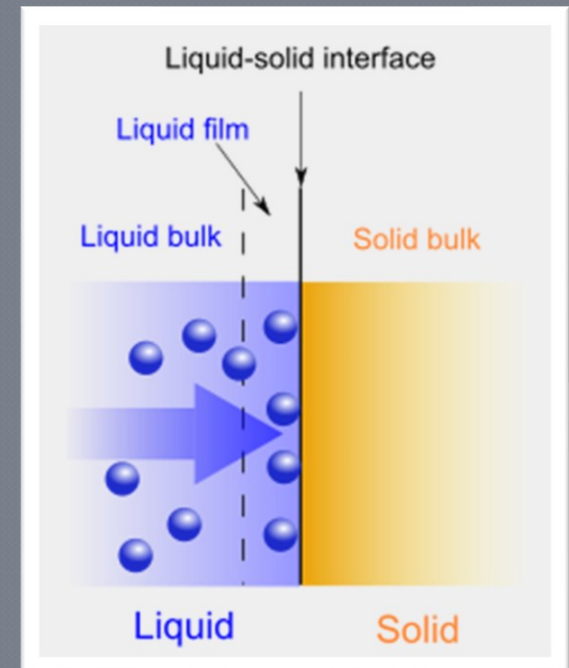


# Εφαρμογές σε διεργασίες Χημικής μηχανικής

- Προσρόφηση: Κατά την προσρόφηση γίνεται διαχωρισμός αερίων (ή διαλυμάτων) με τη βοήθεια ενός στερεού προσροφητικού μέσου μεγάλης ειδικής επιφάνειας.

Η μεταφορά μάζας λαμβάνει χώρα με διεύθυνση:  
αέριο (ή υγρό) → διεπιφάνεια → στερεό

Γνώση **ισορροπίας** συγκέντρωσης της ροφούμενης ουσίας με αυτή στην επιφάνεια του ρευστού.



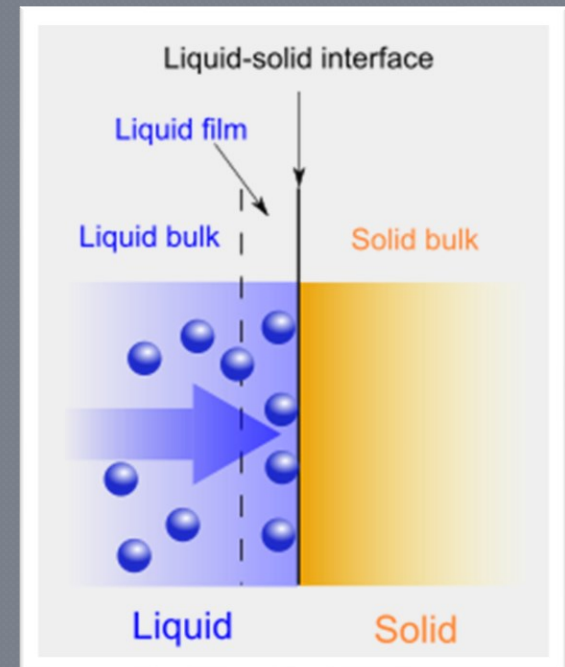
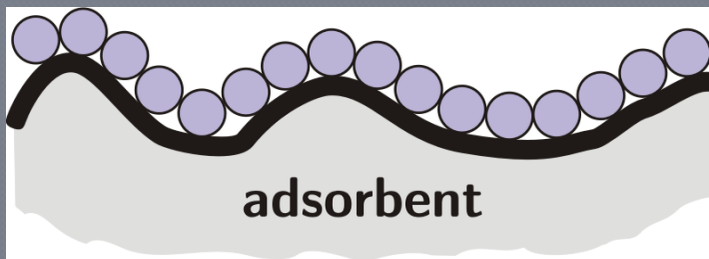
Η αντίστροφη διεργασία ονομάζεται εκρόφηση (αναγέννηση) και αποσκοπεί στην παραλαβή του συστατικού από το προσροφητικό μέσο και στην ανάκτηση του τελευταίου.

# Εφαρμογές σε διεργασίες Χημικής μηχανικής

Η προσρόφηση χρησιμοποιείται είτε για τον καθαρισμό αερίων και υγρών από τα ανεπιθύμητα συστατικά που περιέχονται σε μικρές συγκεντρώσεις (π.χ. αποχρωματισμός υγρών, ξήρανση αερίων, απόσπηση) είτε για την ανάκτηση, από τα αραιά διαλύματα, χρήσιμων συστατικών (π.χ. υδρογονανθράκων στα διυλιστήρια πετρελαίου).

<https://www.youtube.com/watch?v=IeJN--a5K0k>

<https://www.youtube.com/watch?v=sv-riFbqo2E>



# Εφαρμογές σε διεργασίες Χημικής μηχανικής

- Εκχύλιση: Κατά την εκχύλιση υγρών ή στερεών γίνεται ανάκτηση διαλυμένης ουσίας με τη βοήθεια ενός ειδικού διαλύτη στον οποίο η πρώτη διαλύεται εκλεκτικά.

<https://www.youtube.com/watch?v=i01imcyB5Yk>

<https://www.youtube.com/watch?v=Vth7B9HFmto>

Η φάση που φέρει την ουσία και ο διαλύτης είναι είτε αδιάλυτες είτε μερικώς αναμίξιμες μεταξύ τους.

Η μεταφορά μάζας λαμβάνει χώρα με διεύθυνση:

υγρό → διεπιφάνεια → υγρό (εκχύλισμα)

στερεό → διεπιφάνεια → υγρό (εκχύλισμα)

Η εκχύλιση βασίζεται στη διαφορά διαλυτότητας της υπό διαχωρισμό ουσίας στις δύο φάσεις και εφαρμόζεται για το διαχωρισμό ευαίσθητων οργανικών ουσιών (βιομηχανία φαρμάκων, τροφίμων, κλπ.).

Ο διαλύτης ανακτάται συνήθως με απόσταξη και επαναχρησιμοποιείται.



# Εφαρμογές σε διεργασίες Χημικής μηχανικής

---

- Απόσταξη: Κατά την απόσταξη γίνεται διαχωρισμός των αναμίξιμων υγρών στα επί μέρους συστατικά τους, βασιζόμενος στη διαφορά πτητικότητας των τελευταίων.

Βασίζεται στην **ισορροπία** φάσεων ατμών – υγρού

Η μεταφορά μάζας λαμβάνει χώρα με διεύθυνση:

ατμοί → διεπιφάνεια → υγρό (για το συστατικό υψηλότερου σημείου ζέσεως)

υγρό → διεπιφάνεια → ατμοί (για το πτητικότερο συστατικό χαμηλότερου σημείου ζέσεως)

Παραδείγματα απόσταξης αποτελούν

ο διαχωρισμός υγροποιημένου ατμοσφαιρικού αέρα σε άζωτο, οξυγόνο και ευγενή αέρια, η παραγωγή βενζίνης, φωτιστικού πετρελαίου, μαζούτ και λιπαντικών από το αργό πετρέλαιο (διύλιση πετρελαίου).





- Κλασματική Απόσταξη: Διύλιση αργού πετρελαίου

Το αργό πετρέλαιο είναι μίγμα αερίων, υγρών και στερεών υδρογονανθράκων.

Η πρώτη επεξεργασία μετά την εξόρυξή του, είναι ο διαχωρισμός των συστατικών του, η διύλισή του.

Με τη διύλιση το αργό πετρέλαιο διαχωρίζεται σε ελαφρύτερα και βαρύτερα συστατικά με κλασματική απόσταξη, κατά την οποία δύο φάσεις μία υγρή και μία αέρια έρχονται σε επαφή.

Για τη διύλιση του πετρελαίου εκμεταλλευόμαστε τις διαφορετικές θερμοκρασίες βρασμού των υδρογονανθράκων.

Διαχωρισμός με αξιοποίηση διαφοράς πτητικότητας (σημείου βρασμού)

## Εφαρμογές σε διεργασίες Χημικής μηχανικής

---

Έτσι, θερμαίνουμε το πετρέλαιο σε υψηλή θερμοκρασία ώστε να εξαερωθεί. Στη συνέχεια αρχίζουμε να ψύχουμε το αέριο μίγμα. Η ομάδα των υδρογονανθράκων με τα πιο ψηλά σημεία βρασμού (βαρύτερα) θα υγροποιηθεί πρώτη, ενώ αυτοί με τα χαμηλά σημεία βρασμού (ελαφρύτερα) τελευταίοι.

Με τη διύλιση παραλαμβάνουμε διάφορα μίγματα υδρογονανθράκων, οι οποίοι όμως έχουν παρόμοιες φυσικές ιδιότητες. Έτσι, κάθε μίγμα προϊόν της διύλισης, όπως το ντίζελ ή η βενζίνη, περιέχει υδρογονάνθρακες με παραπλήσιο αριθμό ανθράκων και σημεία βρασμού.

Η μέθοδος καλείται κλασματική απόσταξη, πραγματοποιείται στα διυλιστήρια.

Το προϊόντα διύλισης καλούνται κλάσματα πετρελαίου και είναι υλικά πολύ γνωστά σε όλους μας: υγραέρια, βενζίνη, ντίζελ, μαζούτ, ορυκτέλαια, παραφίνη, άσφαλτος, κ.α.

# Εφαρμογές σε διεργασίες Χημικής μηχανικής

<https://www.facebook.com/photodentro/videos/%CE%BA%CE%BB%CE%B1%CF%83%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE-%CE%B1%CF%80%CF%8C%CF%83%CF%84%CE%B1%CE%BE%CE%B7-%CF%80%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%B5%CE%BB%CE%B1%CE%AF%CE%BF%CF%85/1520506608070043/>



# Εφαρμογές σε διεργασίες Χημικής μηχανικής

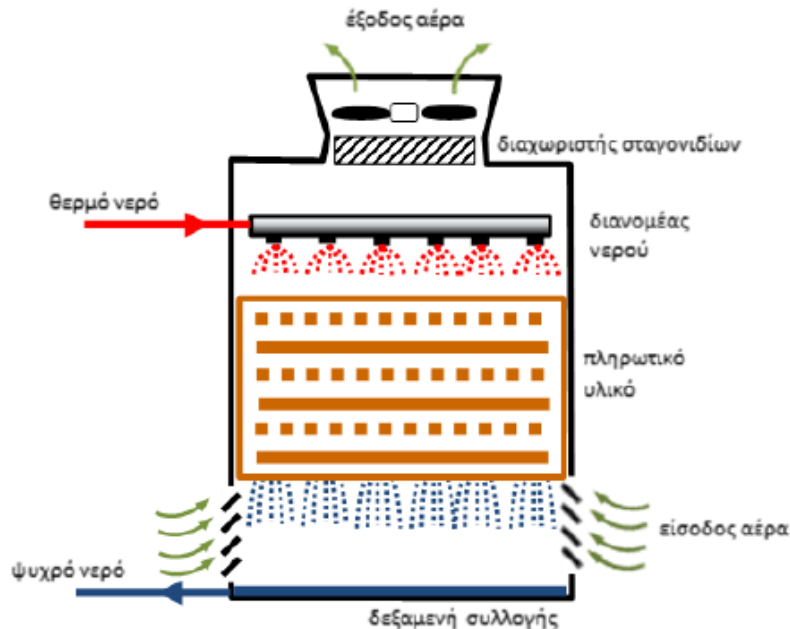
- Κρυστάλλωση: Κατά την κρυστάλλωση γίνεται ανάκτηση των στερεών από τα διαλύματα αυτών. Βασίζεται στη μεταβολή της διαλυτότητας μιας ουσίας (μείωση θερμ. ή εξάτμιση διαλύτη).  
Η μεταφορά μάζας λαμβάνει χώρα με διεύθυνση:  
υγρό (μητρικό) → διεπιφάνεια → στερεό (κρύσταλλοι).
- Ξήρανση: Με τον όρο αυτό εννοούμε την απομάκρυνση εναπομένουσας ποσότητας νερού (ή άλλου υγρού) από κάποιο στερεό υλικό, έως ότου φθάσουμε σε ένα επιθυμητό επίπεδο.
- Υγρανση: λαμβάνει χώρα ταυτόχρονη μεταφορά μάζας και θερμότητας μεταξύ μιας αμιγούς υγρής φάσης (συνήθως νερό) και ενός αερίου, αδιάλυτου στο υγρό.

# Εφαρμογές σε διεργασίες Χημικής μηχανικής

## ◉ Υγρανση

Πύργος ψύξης με φυσική κυκλοφορία αέρα

<https://www.grundfos.com/gr/learn/ecademy/all-in-cooling-towers/an-introduction-to-cooling-towers>



- Ισοζύγια μάζας (αέρας, νερό)
- Ισοζύγιο ενέργειας



# Εφαρμογές σε διεργασίες Χημικής μηχανικής

---

- Συμπύκνωση: είναι το αντίστροφο της εξάτμισης (βρασμού) και λαμβάνει χώρα όταν η θερμοκρασία ενός κορεσμένου ατμού πέσει κάτω από τη θερμοκρασία κορεσμού του. Διεργασία αλλαγής φάσης.
- Διήθηση: ή Φιλτράρισμα είναι μία μέθοδος διαχωρισμού των στερεών που βρίσκονται σε αιώρημα (υγρό, αέριο) με τη χρήση κατάλληλου διηθητικού μέσου. Το μέσο αυτό (διάφραγμα, φίλτρο) είναι πορώδες και διαπερατό από το αιώρημα και συγκρατεί ορισμένα στερεά και επιτρέπει τη διέλευση του καθαρού ρευστού.
- Καθίζηση: κατακάθιση στο πεδίο βαρύτητας (**gravity settling**). Είναι η διεργασία διαχωρισμού κατά την οποία τα αιωρούμενα στην υγρή (ή αέρια) φάση σωματίδια (ή σταγονίδια) διαχωρίζονται από αυτή λόγω βαρύτητας. Στόχος διαχωρισμός στερεών σε κλάσματα, η ανάκτηση στερεών, ή καθαρισμός ρευστών

# ΒΑΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ (Τεχνικές) Διαχωρισμού

Βασικές τεχνικές διεργασιών διαχωρισμού:

(α) διαχωρισμός με δημιουργία φάσης: Κλασμάτωση

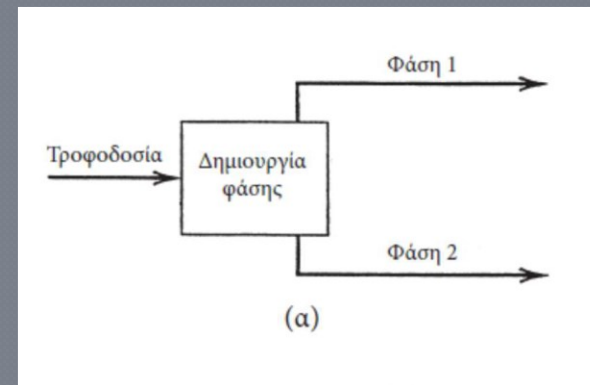
Μίγμα σε μια απλή φάση (υγρή) - Δημιουργία νέας φάσης (αέρια) από το αρχικό μίγμα (απαιτείται προσθήκη ή απορρόφηση ενέργειας, θερμότητας)

- Η νέα φάση έχει τη δυνατότητα να έχει σημαντικά διαφορετική κατανομή συστατικών

Οι δύο φάσεις περιέχουν όλες τις ουσίες του μίγματος (π.χ. υγρό μίγμα και οι ατμοί του)

Κάθε μία από αυτές θα είναι εμπλουτισμένη σε

κάποιο/α από τα συστατικά του αρχικού μίγματος, με επακόλουθο διαχωρισμό.





# ΒΑΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ (Τεχνικές) Διαχωρισμού

Βασικές τεχνικές διεργασιών διαχωρισμού:

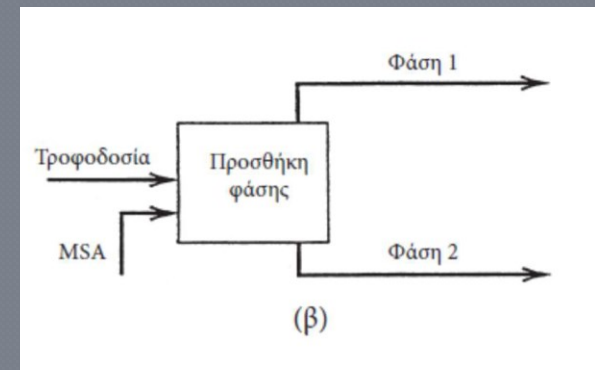
(β) διαχωρισμός με προσθήκη φάσης:

Μίγμα σε μια απλή φάση (στερεή, υγρή) – Προσθήκη ξένης φάσης με επιλεκτική συγγένεια με κάποιο/α από τα συστατικά του μίγματος – Επιλεκτική μεταφορά μάζας προς την ξένη φάση με επακόλουθο διαχωρισμό.

Σημαντική κατηγορία:

διαχωρισμός με προσθήκη στερεών σωματιδίων.

Δηλαδή με τη διέλευση του ρευστού μίγματος από μία στερεή φάση που μπορεί εκλεκτικά να προσροφά κάποιο/α από τα συστατικά του μίγματος.



## ΒΑΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ (Τεχνικές) Διαχωρισμού

---

Σε κάθε μία περίπτωση ο σχεδιασμός της διεργασίας διασωρσιμού πρέπει να είναι τέτοιος ώστε οι δύο φάσεις να έρχονται στην καλύτερη επαφή μεταξύ τους, ώστε να ευνοείται ο μέγιστος βαθμός μεταφοράς μάζας από τη μία φάση στην άλλη.

Πρέπει να προβλέπεται η παραλαβή των δύο φάσεων ξεχωριστά, εκ των οποίων η μία θα εμφανίζεται εμπλουτισμένη στο συστατικό ενδιαφέροντος, ενώ η άλλη εξαντλημένη ως προς το αντίστοιχο συστατικό.

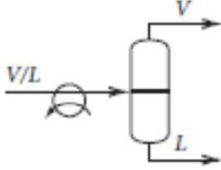
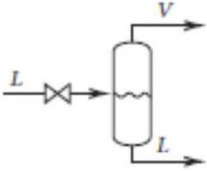
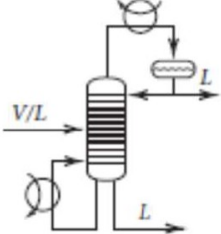
Έχει αναπτυχθεί μία ποικιλία σχεδιασμών και διατάξεων που αφορούν τη διεργασία διαχωρισμού με προσθήκη ή δημιουργία νέων φάσεων.

Ο μηχανικός βασισμένος σε σχεδιαστικά, οικονομικά, επιστημονικά κριτήρια θα καθορίσει την επιλογή του.

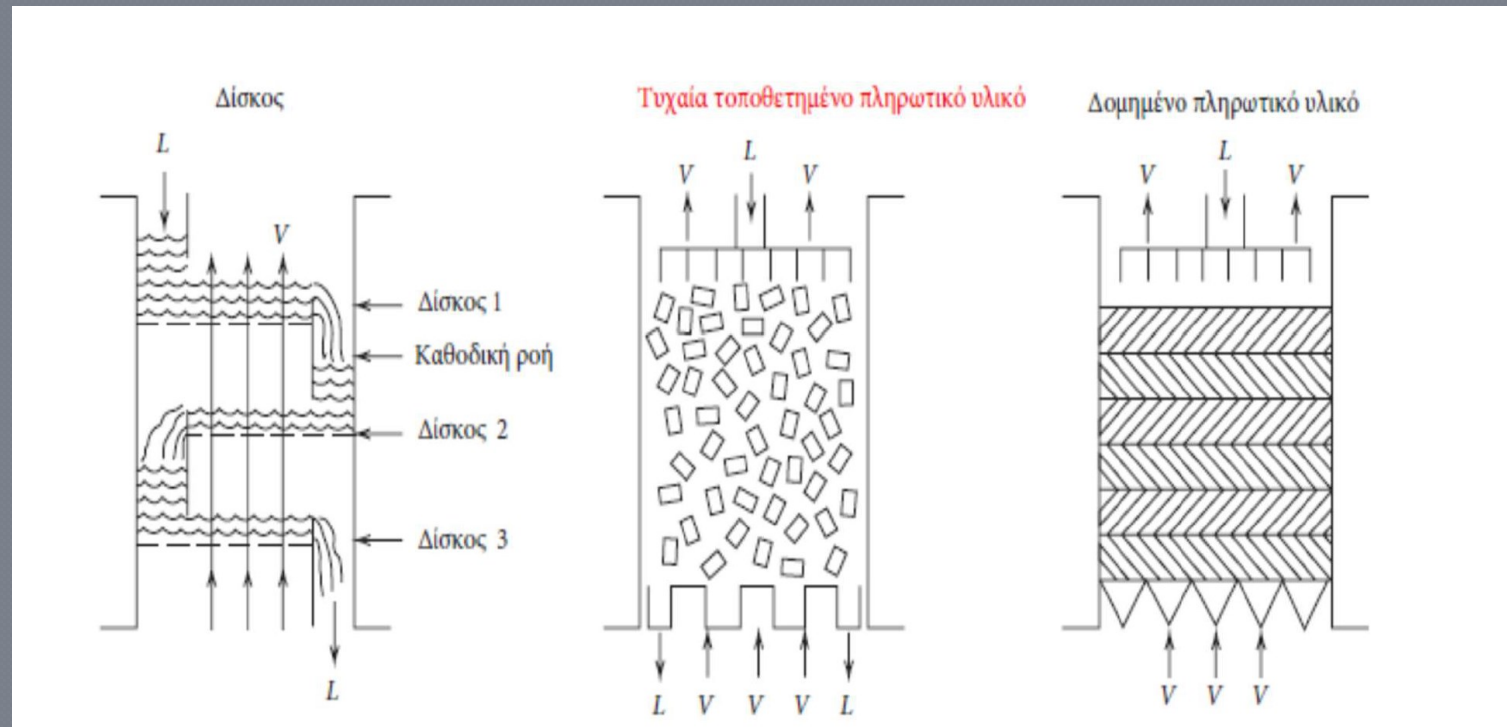
# ΒΑΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ (Τεχνικές) Διαχωρισμού (α)

**Πίνακας 1.1**

Συνήθεις διεργασίες διαχωρισμού βασιζόμενες στη δημιουργία φάσης

Διεργασία διαχωρισμού	Σύμβολο	Φάση τροφοδοσίας	Δημιουργούμενη φάση	Παράγοντας(ες) διαχωρισμού
(1) Μερική συμπύκνωση ή εξάτμιση		Ατμός ή/και υγρό	Υγρό ή ατμός	Μεταφορά θερμότητας (ESA)
(2) Εξάτμιση με εκτόνωση		Υγρό	Ατμός	Μείωση πίεσης
(3) Απόσταξη		Ατμός ή/και υγρό	Ατμός και υγρό	Μεταφορά θερμότητας (ESA) και μερικές φορές, αξονικό έργο (ESA)

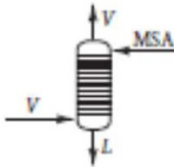
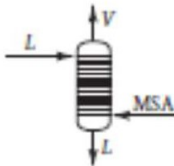
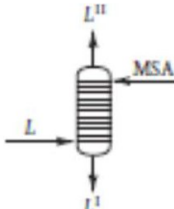
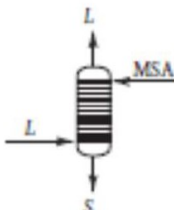
# ΒΑΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ (Τεχνικές) Διαχωρισμού (α)



# ΒΑΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ (Τεχνικές) Διαχωρισμού (β)

Πίνακας 1.2

Συνηθισμένες διεργασίες διαχωρισμού βασιζόμενες σε προσθήκη φάσης

Διεργασία διαχωρισμού	Σύμβολο	Φάση τροφοδοσίας	Προστιθέμενη φάση	Παράγοντας(ες) διαχωρισμού
(1) Απορρόφηση		Ατμός	Υγρό	Υγρή απορροφητική ουσία (διαλύτης) (MSA)
(2) Εκρόφηση		Υγρό	Ατμός	Ατμός εκρόφησης (MSA)
(3) Εικύλιση υγρού-υγρού		Υγρό	Υγρό	Υγρός διαλύτης (MSA)
(4) Προσρόφηση		Ατμός ή υγρό	Στερεό	Στερεός προσροφητής (MSA)

# ΒΑΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ (Τεχνικές) Διαχωρισμού

Βασικές τεχνικές διεργασιών διαχωρισμού:

(γ) διαχωρισμός με φραγμό (μεμβράνες):

Παρεμποδίζουν τη διέλευση κάποιων συστατικών ή ενισχύουν τη διέλευση άλλων

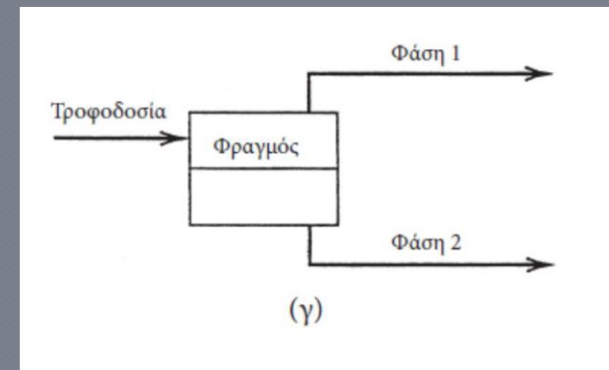
Μεμβράνες → μικρο-πορώδεις ή μη-πορώδεις

→ από φυσικά ή συνθετικά υλικά, κεραμικά, μέταλλα, λεπτά υγρά υμένια

→ ιδιαίτερα σχήματα (σωληνοειδής μορφές έως επίπεδες επιφάνειες).

Ιδιαίτερη σημασία στο διαχωρισμό έχει ο

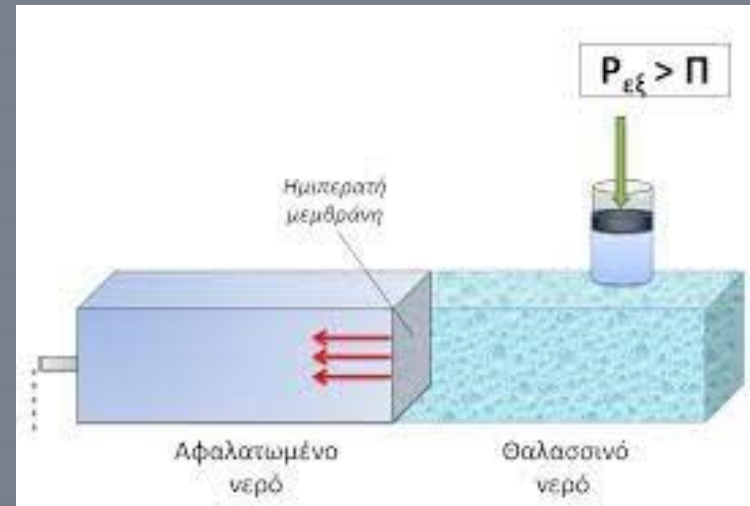
διαφορετικός ρυθμός διάχυσης των συστατικών του μίγματος μέσω της μεμβράνης



# ΒΑΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ (Τεχνικές) Διαχωρισμού

Βασικές τεχνικές διεργασιών διαχωρισμού:

Το φαινόμενο της *Ώσμωσης* : φυσική μεταφορά λόγω διαφοράς συγκέντρωσης, ενός διαλύτη μέσω μιας μεμβράνης προς την πλευρά ενός μίγματος του διαλύτη με διαλυμένη ουσία, για την οποία η μεμβράνη είναι αδιαπέραστη.



Στο διαχωρισμό με μεμβράνες →

*Αντίστροφη Ώσμωση* : επιβάλλεται μεταφορά του διαλύτη προς την αντίθετη ( της ώσμωσης) κατεύθυνση με εφαρμογή πίεσης > ωσμωτικής



# ΒΑΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ (Τεχνικές) Διαχωρισμού

---

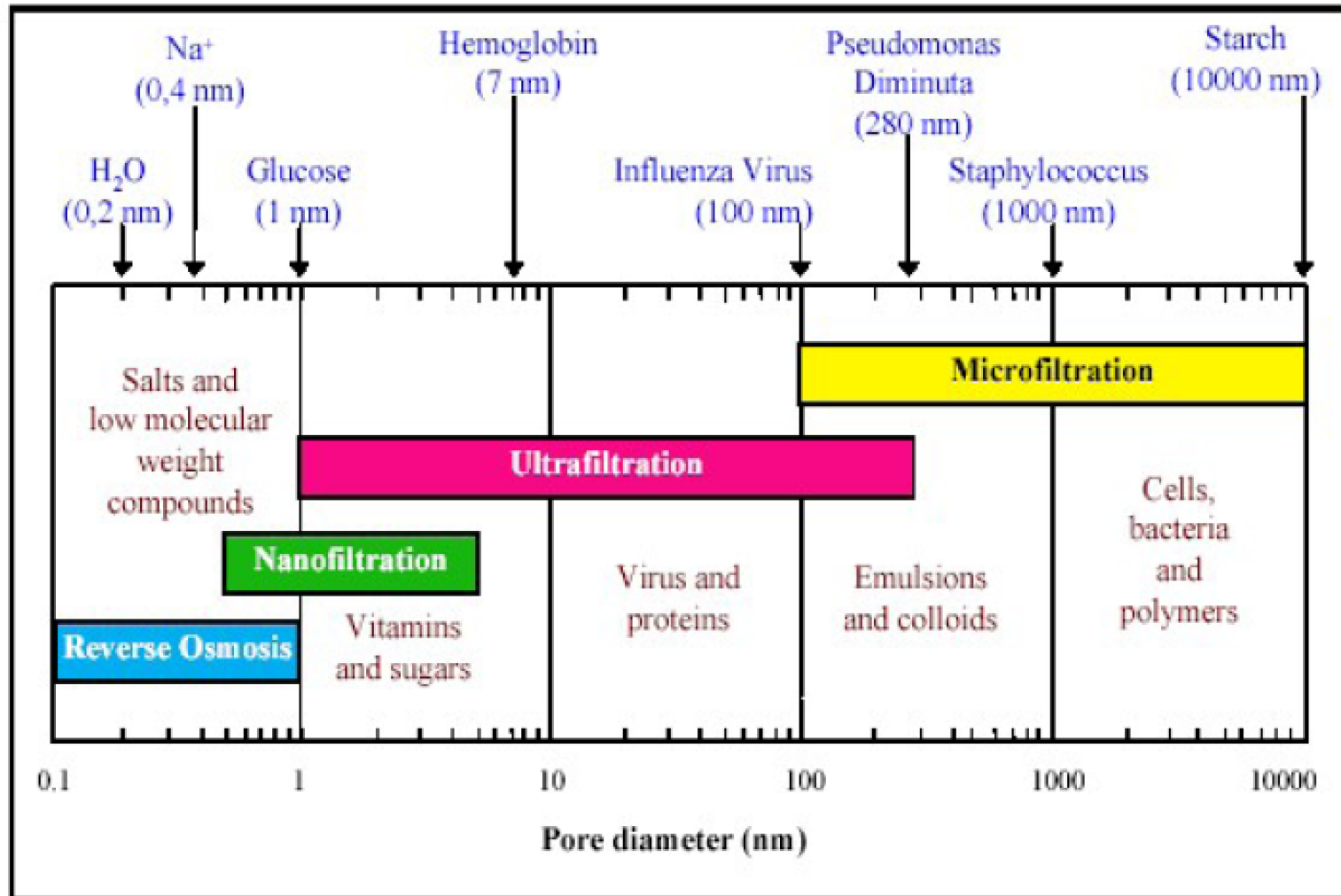
Βασικές τεχνικές διεργασιών διαχωρισμού με πορώδης μεμβράνες:

Διαπερατές από μικρά ευκίνητα σωματίδια



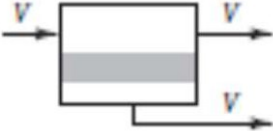

Αδιαπέραστες από τα μόρια του διαλύτη ή άλλα μεγαλύτερα δυσδιάλυτα μόρια ή σωματίδια σε διατάξεις όμοιες με αυτές της αντίστροφης ώσμωσης.

- <https://www.youtube.com/watch?v=k9xSffml47c>
- <https://www.youtube.com/watch?v=LkoQX7U4eeo>
- <https://www.youtube.com/watch?v=3q6MZIGm7SM>
- <https://www.youtube.com/watch?v=LCt0Brm0bO8>

# ΒΑΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ (Τεχνικές) Διαχωρισμού



# ΒΑΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ (Τεχνικές) Διαχωρισμού (γ)

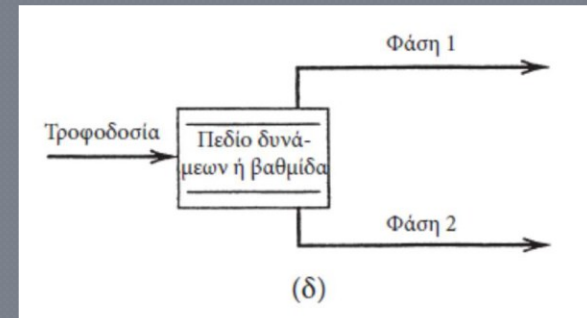
Διεργασία διαχωρισμού	Σύμβολο	Φάση τροφοδοσίας	Φραγμός	Παράγοντας(ες) διαχωρισμού
(1) Διαπίδυση		Υγρό	Μικροπορώδης μεμβράνη	Πίεση (ESA)
(2) Αντίστροφη ώσμωση		Υγρό	Μικροπορώδης μεμβράνη	Πίεση (ESA)
(3) Διαπέραση αερίου		Ατμός	Μη πορώδης μεμβράνη	Πίεση (ESA)
(4) Διεξάτμιση		Υγρό	Μη πορώδης μεμ- βράνη	Μεταφορά πίεσης και θερμότητας (ESA)

# ΒΑΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ (Τεχνικές) Διαχωρισμού

Βασικές τεχνικές διεργασιών διαχωρισμού:

(δ) διαχωρισμός με εξωτερικό πεδίο δυνάμεων ή βαθμίδα.

Είναι δυνατή η χρήση πεδίων (ηλεκτρικού, μαγνητικού, βαρυτικού) για τον εξειδικευμένο διαχωρισμό μιγμάτων



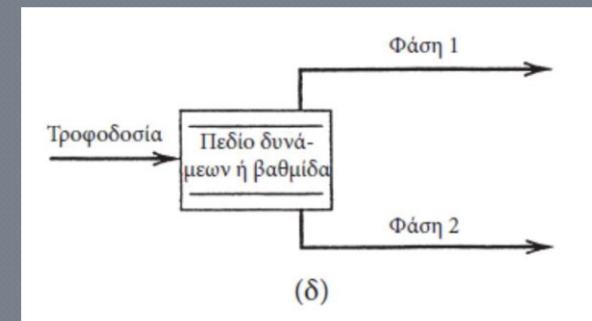
- Η φυγοκέντρωση επιβάλλει πεδίο πιέσεων, λόγω του οποίου διαχωρίζονται τα μείγματα αναλόγως του μεγέθους, του σχήματος και της πυκνότητάς των μορίων. Είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό μεγάλων μορίων πολυμερών ανάλογα με το μοριακό τους βάρος.

# ΒΑΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ (Τεχνικές) Διαχωρισμού

Βασικές τεχνικές διεργασιών διαχωρισμού:

(δ) διαχωρισμός με εξωτερικό πεδίο δυνάμεων ή βαθμίδα.

- Εάν εφαρμοσθεί θερμοκρασιακή βαθμίδα, σε ομοιογενές διάλυμα οι βαθμίδες συγκέντρωσης, έχουν ως αποτέλεσμα θερμική διάχυση εξ επαγωγής.
- Κατά την ηλεκτροδιαπίδυση, μεμβράνες, διαπερατές σε κατιόντα και ανιόντα φέρουν σταθερό φορτίο, το οποίο αποτρέπει τη μετανάστευση ειδών ομοσήμου φορτίου. Το φαινόμενο αυτό βρίσκει εφαρμογή στην αφαλάτωση του θαλασσινού νερού.



# Προσρόφηση

---

- Προσρόφηση είναι η διεργασία διαχωρισμού διαφόρων αερίων ή υγρών μιγμάτων βασιζόμενη στην ιδιότητα ορισμένων πορωδών σωμάτων να προσροφούν εκλεκτικά στην επιφάνειά τους διάφορα συστατικά του μίγματος.
- Η προσρόφηση περιλαμβάνει τη μεταφορά μάζας ενός συστατικού από μία ρευστή φάση σε μία επιφάνεια στερεού όπου το συστατικό συγκρατείται με την ανάπτυξη δυνάμεων έλξεως μεταξύ των μορίων του αερίου ή υγρού και των μορίων της στερεής επιφάνειας.

# Προσρόφηση

- Προσρόφηση (Adsorption): προσκόλληση μιας ένωσης (υγρή ή αέρια) στην επιφάνεια ενός προσροφητή (στερεό)
- Απορρόφηση (Absorption): διείσδυση της ένωσης στον προσροφητή (αέριο σε υγρό)
- Ρόφηση (Sorption): χαρακτηρίζει και τους δύο μηχανισμούς



# Προσρόφηση

---

- Προσρόφηση: Το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένα μόρια ή άτομα αερίου ή υγρού δεσμεύονται πάνω σε μία επιφάνεια.
- Η ουσία η οποία προσροφάται ονομάζεται προσρόφημα (adsorbate)
- Η στερεά φάση, στην επιφάνεια της οποίας λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, ονομάζεται προσροφητής (adsorbent)
- Την προσρόφηση τη διακρίνουμε σε φυσική και χημική ανάλογα με το είδος των δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ ροφημένης ουσίας και του προσροφητή.



# Προσρόφηση

---

- Φυσική προσρόφηση (physical adsorption): όταν τα μόρια του ροφημένου είδους αναπτύσσουν με την επιφάνεια δυνάμεις συγκράτησης τύπου van der Waals.
- Χημική προσρόφηση (chemisorption): όταν οι δυνάμεις που συγκρατούν τα προσροφημένα μόρια πάνω στην επιφάνεια του στερεού έχουν σχέση με δυνάμεις χημικού δεσμού, δηλαδή υφίσταται συνεισφορά ηλεκτρονίων μεταξύ ροφημένων μορίων και επιφάνειας.
- Το φαινόμενο συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας (εξώθερμη διεργασία) και ονομάζεται θερμότητα ρόφησης ( $\Delta H_p$ ).
- Στη φυσική ρόφηση η θερμότητα είναι μικρή ( $<10$  kcal/mol). Σε αντίθεση η χημειορόφηση συνοδεύεται από μεγάλες θερμότητες ρόφησης (1-100 kcal/mol).
- Η ποσότητα του ροφημένου είδους στην **επιφάνεια** αυξάνεται με την ελάττωση της θερμοκρασίας και αντίθετα.

# Προσρόφηση

## Σύγκριση Φυσικής και Χημικής Ρόφησης

A/A	Παράμετρος	Φυσική ρόφηση	Χημική ρόφηση
1	Είδος στερεού	Όλα	Μερικά
2	Είδος ροφημένου	Όλα τα αέρια κάτω από την $T_c$	Μερικά χημικώς ενεργά αέρια
3	Θερμοκρασία	Χαμηλή	Συνήθως υψηλή
4	Ενθαλπία ρόφησης	<5 kcal/mol	10-100 kcal/mol
5	Ρυθμός ρόφησης και Ενέργεια ενεργοποίησης	Μεγάλος Συνήθως μηδαμινή (<0.5 Kcal/mol)	Ποικίλλει ανάλογα με την ενέργεια ενεργοποίησης
6	Κάλυψη επιφάνειας	Πολυστιβαδική	Μονοστιβαδική
7	Αντιστρεπτότητα	Πάντα αντιστρεπτή	Συχνά αντιστρεπτή

# Προσρόφηση

---

## Επιφανειακό φαινόμενο

- Τα προσροφητικά υλικά για να είναι ικανά να συγκρατούν μεγάλες ποσότητες προσροφούμενου συστατικού, πρέπει να διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια.
- Στερεό με υψηλό πορώδες, με τεράστια επιφάνεια ανά μονάδα μάζας ( $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ).
- Ενεργός άνθρακας, σίλικα, αλούμινα, ζεόλιθοι

# Προσρόφηση

---

## Πορώδη υλικά

**Πορώδη** χαρακτηρίζονται τα σώματα εκείνα που εμφανίζουν διάκενα (πόρους) στο εσωτερικό τους. Ανάλογα με την μέση διάμετρο των πόρων τους διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- ◉ **Μακροπορώδη**, αυτά που έχουν μέση διάμετρο  $> 500 \text{ \AA}$
- ◉ **Μεσοπορώδη** αυτά που έχουν μέση διάμετρο μεταξύ 20 και 500  $\text{\AA}$
- ◉ **Μικροπορώδη** αυτά που έχουν μέση διάμετρο  $< 20 \text{ \AA}$ .

(1  $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ )

## Πορώδη υλικά

**A) Ο ενεργός άνθρακας**, προέρχεται από οποιοδήποτε υλικό που περιέχει άνθρακα. Έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια που κυμαίνεται από 500 έως 2000  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Ενεργός άνθρακας

Ξύλο, πριονίδι, πίτουρο, λιγνίτης, κάρβουνο, φλοιό καρύδας, πυρήνες ελιάς κλπ.

Ανθρακοποίηση (πυρόλυση στους 600-900° C παρουσία αδρανούς αερίου)

Ενεργοποίηση με ατμό ή καυτό αέρα (οξειδωτική ατμόσφαιρα στους 600-1200° C)

Έτσι αποκτά μία εξαιρετικά πορώδη επιφάνεια.

Οι μικροσκοπικές αυτές τρύπες (πόροι), μπορούν να αυξήσουν το εμβαδόν της επιφάνειας του άνθρακα από 500 έως 2000  $\text{m}^2/\text{g}$ .



Internal surface

## Πορώδη υλικά

**Β) Το gel πυριτίας ( $\text{SiO}_2$ )**, σκληρό υλικό, σφαιρικό, με πόρους, που παρασκευάζεται από την αντίδραση πυριτικού νατρίου με οξέα. Το μίγμα παίρνει τη μορφή γέλης (gel) κατά την διάρκεια της πήξης.

**Γ) Ζεόλιθοι** (αργιλιοπυριτικά άλατα). Εμφανίζουν κρυσταλλική δομή και συγκεκριμένα στο κέντρο του τετραέδρου βρίσκεται ένα άτομο πυριτίου ή αργιλίου που περιβάλλεται από άτομα οξυγόνου. Υπάρχουν φυσικοί και συνθετικοί ζεόλιθοι. Έχουν μικρότερη ειδική επιφάνεια από τον ενεργό άνθρακα που κυμαίνεται από 200-500  $\text{m}^2/\text{g}$ .

**Δ) Η ενεργός αλούμινα, ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )** που είναι οξείδιο του αργιλίου που έχει ενεργοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες και χρησιμοποιείται εκτενώς για απομάκρυνση της υγρασίας.

# Προσρόφηση

Στερεό	Επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	Όγκος πόρων (cm <sup>3</sup> /g)	Μέση διάμετρος πόρων (Å)
Ενεργοί άνθρακες	500-2000	0.6-0.8	10-20
SiO <sub>2</sub> (silica gel)	200-600	0.4	15-100
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200-500	0.2-0.7	30-150
Γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150-200	0.4-0.5	~100

# Προσρόφηση

---

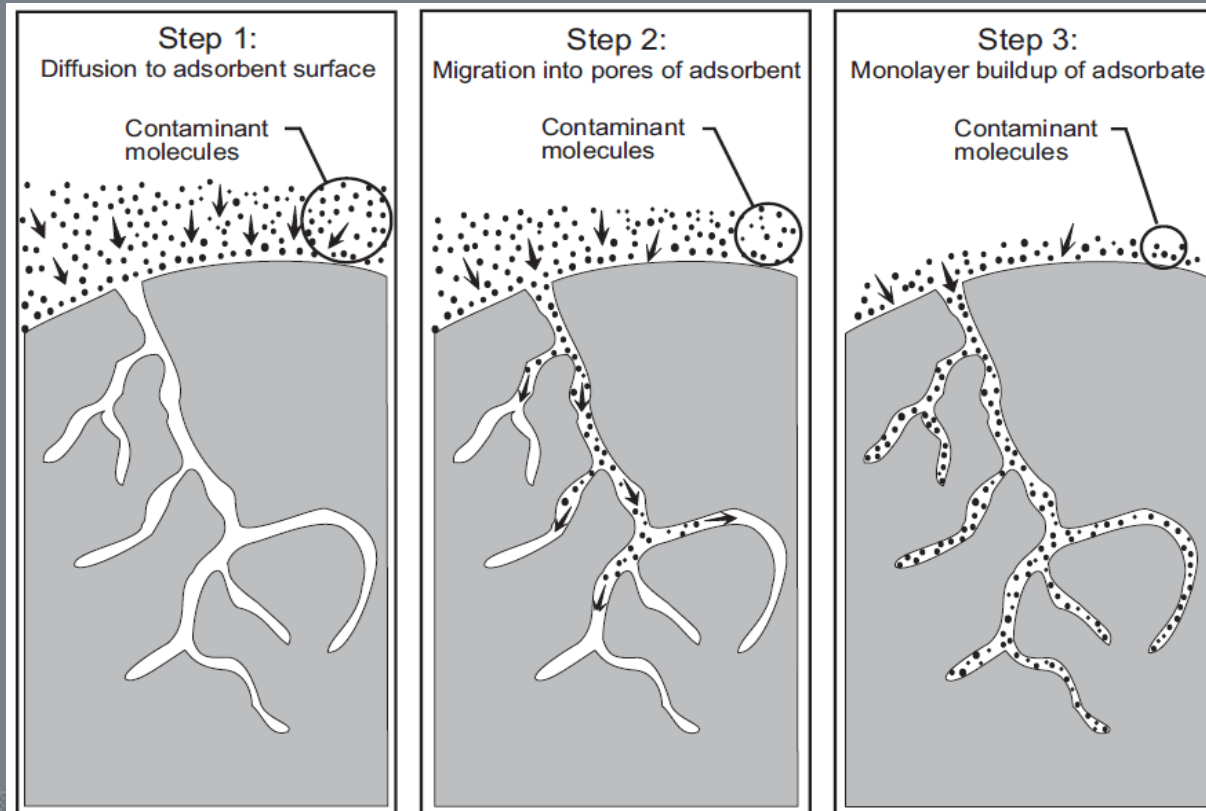
Εφαρμογές της προσρόφησης είναι:

- Κατάλυση, επιστήμη επιφανειών
- Τεχνικές ανάλυσης, διεργασίες διαχωρισμού
- Απομάκρυνση υγρασίας
- Απομάκρυνση οργανικής ύλης από το πόσιμο νερό
- Απομάκρυνση τοξικών ουσιών από υγρά βιομηχανικά απόβλητα
- Απομάκρυνση οσμής και γεύσης από το πόσιμο νερό
- Απομάκρυνση ατμών οργανικών διαλυτών από απαέρια
- Αποχρωματισμός νερού ή υγρών τροφίμων
- Αποχλωρίωση νερού
- Μάσκες ατομικής προστασίας σε επικίνδυνα βιομηχανικά περιβάλλοντα ή σε περίπτωση χημικού πολέμου



# Προσρόφηση

- Η προσρόφηση είναι διεργασία 3 βημάτων  
Στάδιο 1. Διάχυση στην επιφάνεια του προσροφητικού  
Στάδιο 2. Μεταφορά στους πόρους του προσροφητικού  
Στάδιο 3. Δημιουργία μονοστιβάδας της προσροφημένης ουσίας



# Προσρόφηση

**Στάδιο 1.** Κατά το πρώτο βήμα, λαμβάνει χώρα διάχυση της ουσίας από τη μάζα του ρευστού στη διεπιφάνεια ρευστού – στερεού. Ο ρυθμός διάχυσης της ουσίας καθορίζεται τόσο από τις ιδιότητες της ουσίας, όσο και από τη ρευστοδυναμική κατάσταση του ρευστού (π.χ. ανάδευση του ρευστού θα επιταχύνει το ρυθμό μεταφοράς μάζας).

**Στάδιο 2.** Κατά το δεύτερο βήμα, η ουσία προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού. Οι μηχανισμοί κατακράτησης μπορεί να είναι φυσικοί ή χημικοί. Ανάλογα με το είδος του μηχανισμού κατακράτησης, η προσρόφηση μπορεί να χαρακτηριστεί ως φυσική προσρόφηση ή χημική προσρόφηση (χημειορόφηση). Εάν είναι άγνωστοι οι μηχανισμοί, τότε πολλές φορές αναφερόμαστε γενικά ως ρόφηση (sorption).

**Στάδιο 3.** Κατά το τρίτο βήμα, η ουσία διαχέεται από την επιφάνεια του στερεού στους πόρους του στερεού. Ο ρυθμός διάχυσης της ουσίας στην εσωτερική πορώδη δομή είναι ανεξάρτητος της ρευστοδυναμικής κατάστασης του ρευστού.

# Ισορροπία ρευστού με στερεό

---

- Θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ ροφημένης ουσίας και στερεής επιφάνειας.
- Μετά την επίτευξη της ισορροπίας, η προσροφημένη ουσία κατανέμεται ανάμεσα στην υδατική φάση και τη στερεή φάση της επιφάνειας.
- Η μαθηματική σχέση κατανομής της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας ανάμεσα στην υδατική και στη στερεή φάση (σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας) ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης (isotherm).
- Η ισόθερμη προσρόφησης (adsorption isotherm) παρουσιάζει τη μέγιστη φόρτιση του προσροφητικού που είναι δυνατό να επιτευχθεί για δεδομένο σύστημα ρευστού – προσροφητικού και δεδομένες συνθήκες.

# Ισορροπία ρευστού με στερεό

- Η ισόθερμη προσρόφησης προσδιορίζεται με συλλογή πειραματικών δεδομένων υπό διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης ή μερικής πίεσης της προσροφούμενης ουσίας υπό σταθερή θερμοκρασία.
- **Stephen Brunauer 1943:** (February 12, 1903 – July 6, 1986) American research chemist, government scientist, and university teacher.):

Κωδικοποίησε το φαινόμενο μέσω διάφορων τύπων ισόθερμων θερμοδυναμικής ισορροπίας.

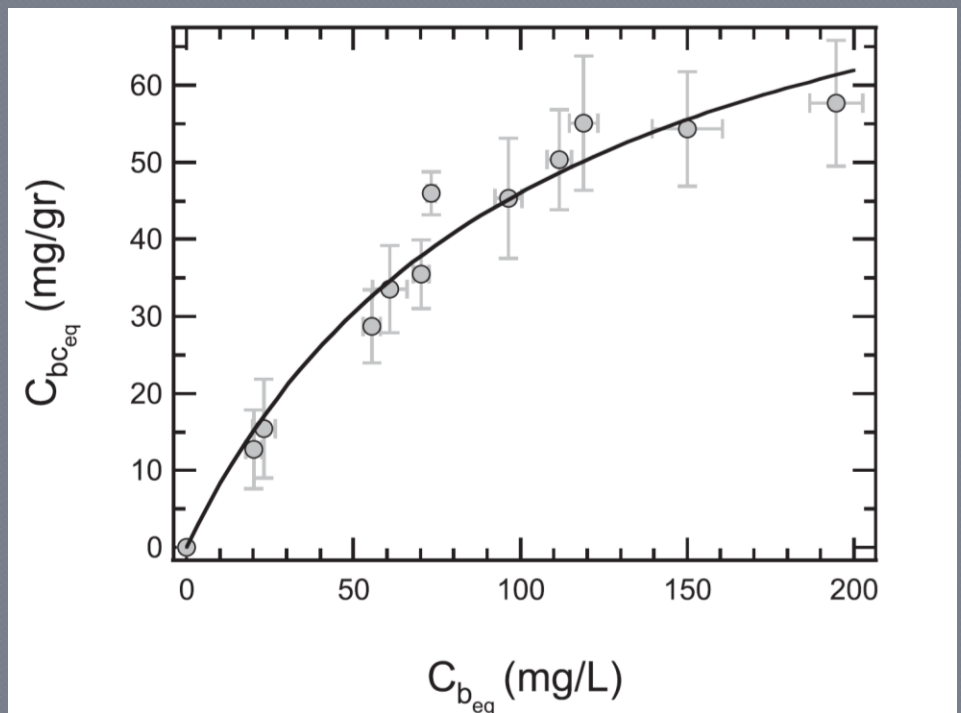


# Προσρόφηση

Η ισόθερμη προσρόφησης:

Σχέση μεταξύ συγκέντρωσης ισορροπίας (συγκέντρωση ένωσης στο διάλυμα μετά από επαρκή χρόνο),  $C_e$ , και ποσότητας ουσίας στον προσροφητή,  $X$ , ανά μονάδα μάζας του προσροφητή.

*Vasiliadou, I. A., and C. V. Chrysikopoulos (2011),  
Cotransport of Pseudomonas putida and kaolinite  
particles through water-saturated columns packed  
with glass beads, Water Resour. Res., 47, W02543*



**Figure 3.** Equilibrium attachment data of *P. putida* onto kaolinite (circles) and fitted Langmuir isotherm (curve).

# Ισόθερμες προσρόφησης

## 1. Ισόθερμη Langmuir (1918 )

Μοντέλο που περιγράφει ποσοτικά την περίπτωση μονοστιβαδικής ρόφησης πάνω σε στερεές, καθορισμένων ενεργών κέντρων, επιφάνειες.

Παραδοχές

1. Ο προσροφητής διαθέτει έναν σταθερό αριθμό θέσεων προσρόφησης.
2. Όλες οι θέσεις είναι ενεργειακά ισοδύναμες. Ίδιος μηχανισμός ρόφησης για όλα τα μόρια και σύμπλοκα. Η θερμότητα προσρόφησης ( $\Delta H$ ) είναι σταθερή για όλα τα σημεία προσρόφησης (ομοιογενής επιφάνεια)
3. Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μόρια
4. Στην κατάσταση ισορροπίας, σχηματίζεται μόνο μια στοιβάδα προσροφήματος (αυστηρά μονοστιβαδική κάλυψη της επιφάνειας)

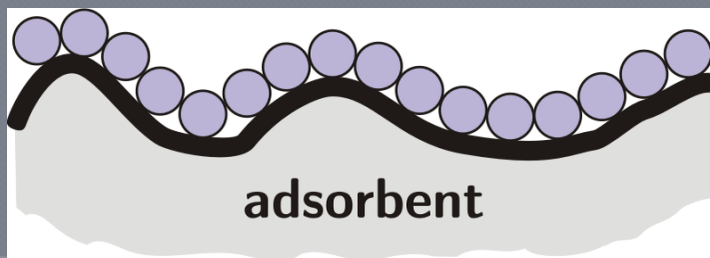
# Ισόθερμες προσρόφησης

## 1. Ισόθερμη Langmuir (1918)

Η ισόθερμη του μοντέλου Langmuir υποθέτει ότι η προσρόφηση συμβαίνει σε συγκεκριμένες ομοιογενείς θέσεις στην επιφάνεια του στερεού προσροφητικού υλικού και χρησιμοποιείται σε πολλές διεργασίες μονοστρωματικής προσρόφησης.

Το μοντέλο προϋποθέτει ότι οι επιφάνειες έχουν συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων και μπορούν να κρατήσουν μόνο ένα μόριο ανά θέση.

Η δέσμευση του μορίου είναι αρκετά ισχυρή ώστε να μην παρατηρείται πλευρική μετατόπιση των μορίων πάνω στην επιφάνεια.





# Ισόθερμες προσρόφησης

## 1. Ισόθερμη Langmuir (1918 )

Κατάσταση ισορροπίας ο ρυθμός ρόφησης είναι ίσος με το ρυθμό εκρόφησης:

$$\begin{aligned}r_a &= r_d \\r_a &= k_a P_A (1 - \theta_A) \\r_d &= k_d P_A (\theta_A)\end{aligned}$$

Όπου  $P_A$  είναι η μερική πίεση,  $\theta_A$  το ποσοστό της επιφάνειας που είναι καλυμμένο από το ροφούμενο είδος και  $k_a$  η κινητική σταθερά ρόφησης του A,  $k_d$  η κινητική σταθερά εκρόφησης του A.

$$\begin{aligned}\theta_A &= \frac{B_0 P_A}{1 + B_0 P_A} \\B_0 &= \frac{k_a}{k_d}\end{aligned}$$

## Ισόθερμες προσρόφησης

Η ισόθερμη **Langmuir** σε όρους βάρους δίνεται γενικά από τη σχέση

$$\theta_A = \frac{q_A}{q_{Amax}} = \frac{B_0 C_A}{1 + B_0 C_A}$$

$q_{Amax}$  = η ποσότητα (g) προσροφημένης ουσίας A ανά g προσροφητή που αντιστοιχεί στην πλήρη κάλυψη της επιφάνειας για τον σχηματισμό μονοστιβάδας (g ουσίας / g προσροφητή)

$q_A$  = η ποσότητα (g) της προσροφημένης ουσίας A ανά g προσροφητή σε κατάσταση ισορροπίας (g ουσίας / g προσροφητή)

$C_A$  = η συγκέντρωση της μη προσροφημένης ουσίας στην ισορροπία (g ουσίας / L)

$B_0$  = σταθερά της θερμοδυναμικής ισορροπίας εξαρτώμενη από την φύση του αερίου και την θερμοκρασία (L / g ουσίας).

$\theta_A$  = ποσοστό καλύψεως της επιφάνειας, ίσο με το ποσοστό των προσροφηθέντων g από το σύνολο των g που αντιστοιχούν στην κορεσμένη μονοστιβάδα.

## Ισόθερμες προσρόφησης

---

Η ισόθερμη **Langmuir** σε αέριο μίγμα μπορεί να γραφεί

$$\theta_A = \frac{V_A}{V_{Amax}} = \frac{B_0 P_A}{1 + B_0 P_A}$$

$V_{Amax}$  = ο όγκος της προσροφημένης ουσίας A ανά g προσροφητή που αντιστοιχεί στην πλήρη κάλυψη της επιφάνειας για τον σχηματισμό μονοστιβάδας (L ουσίας / g προσροφητή)

$V_A$  = ο όγκος της προσροφημένης ουσίας ανά g προσροφητή σε κατάσταση ισορροπίας (L ουσίας / g προσροφητή)

$P_A$  = η πίεση του μη προσροφημένου αερίου στην ισορροπία (atm)

$B_0$  = σταθερά της θερμοδυναμικής ισορροπίας εξαρτώμενη από την φύση του αερίου και την θερμοκρασία (L/atm)

# Ισόθερμες προσρόφησης

Η ισόθερμη **Langmuir** - γραμμικοποίηση

$$\frac{q_A}{q_{Amax}} = \frac{B_0 C_A}{1 + B_0 C_A}$$

$$\frac{C_A}{q_A} = \frac{1}{B_0 q_{Amax}} + \frac{C_A}{q_{Amax}}$$

Η τιμή των παραμέτρων  $B_0$  και  $q_{Amax}$  προσδιορίζεται με πειραματικά δεδομένα και με γραμμικοποίηση της εξίσωσης.

Η γραφική παράσταση της εξίσωσης αυτής είναι ευθεία γραμμή,  $y=ax+\beta$ ,  
Όπου  $y = \frac{C_A}{q_A}$ ,  $x = C_A$ ,  $\alpha = \frac{1}{q_{Amax}}$ ,  $\beta = \frac{1}{B_0 q_{Amax}}$

# Ισόθερμες προσρόφησης

## 2. Ισόθερμη Freundlich

Οι υποθέσεις, στις οποίες στηρίζεται η εξίσωση Langmuir, δεν ισχύουν πάντα σε προσροφητές με ετερογενή επιφάνεια, όπως είναι ο ενεργός άνθρακας. Έτσι έχει προταθεί η εμπειρική εξίσωση Freundlich.

- Η ισόθερμη του μοντέλου Freundlich είναι εμπειρική και μπορεί να εφαρμοστεί για μη – ιδανική αναστρέψιμη προσρόφηση σε ετερογενείς επιφάνειες και πολυστρωματική προσρόφηση.
- Αυτό το εμπειρικό μοντέλο μπορεί να εφαρμοστεί σε πολυστρωματική προσρόφηση, με μη ομοιόμορφη κατανομή της θερμότητας προσρόφησης στην ετερογενή επιφάνεια.
- Σε αυτήν την περίπτωση οι ισχυρότερες θέσεις πρόσδεσης είναι αυτές που καταλαμβάνονται πρώτες. Η ενέργεια της προσρόφησης μειώνεται εκθετικά με την ολοκλήρωση της διαδικασίας.

## Ισόθερμες προσρόφησης

Η ισόθερμη **Freundlich** σε όρους βάρους δίνεται γενικά από τη σχέση

$$\theta_A = \frac{q_A}{q_{Amax}} = \frac{k}{q_{Amax}} C_A^{1/n}$$

$q_{Amax}$  = η ποσότητα (g) προσροφημένης ουσίας A ανά g προσροφητή που αντιστοιχεί στην πλήρη κάλυψη της επιφάνειας (g ουσίας / g προσροφητή)

$q_A$  = η ποσότητα (g) της προσροφημένης ουσίας A ανά g προσροφητή σε κατάσταση ισορροπίας (g ουσίας / g προσροφητή)

$C_A$  = η συγκέντρωση της μη προσροφημένης ουσίας στην ισορροπία (g ουσίας / L)

k = σταθερά της εξισώσεως

n = σταθερά της εξισώσεως

$\theta_A$  = ποσοστό καλύψεως της επιφάνειας, ίσο με το ποσοστό των προσροφηθέντων g από το σύνολο των g που αντιστοιχούν στην κορεσμένη επιφάνεια.

## Ισόθερμες προσρόφησης

---

Η ισόθερμη **Freundlich** σε αέριο μίγμα μπορεί να γραφεί

$$\theta_A = \frac{V_A}{V_{Amax}} = \frac{k}{V_{Amax}} P_A^{1/n}$$

$V_{Amax}$  = ο όγκος της προσροφημένης ουσίας A ανά g προσροφητή που αντιστοιχεί στην πλήρη κάλυψη της επιφάνειας (L ουσίας / g προσροφητή)

$V_A$  = ο όγκος της προσροφημένης ουσίας ανά g προσροφητή σε κατάσταση ισορροπίας (L ουσίας / g προσροφητή)

$P_A$  = η πίεση του μη προσροφημένου αερίου στην ισορροπία (atm)

$k$  = σταθερά της εξισώσεως

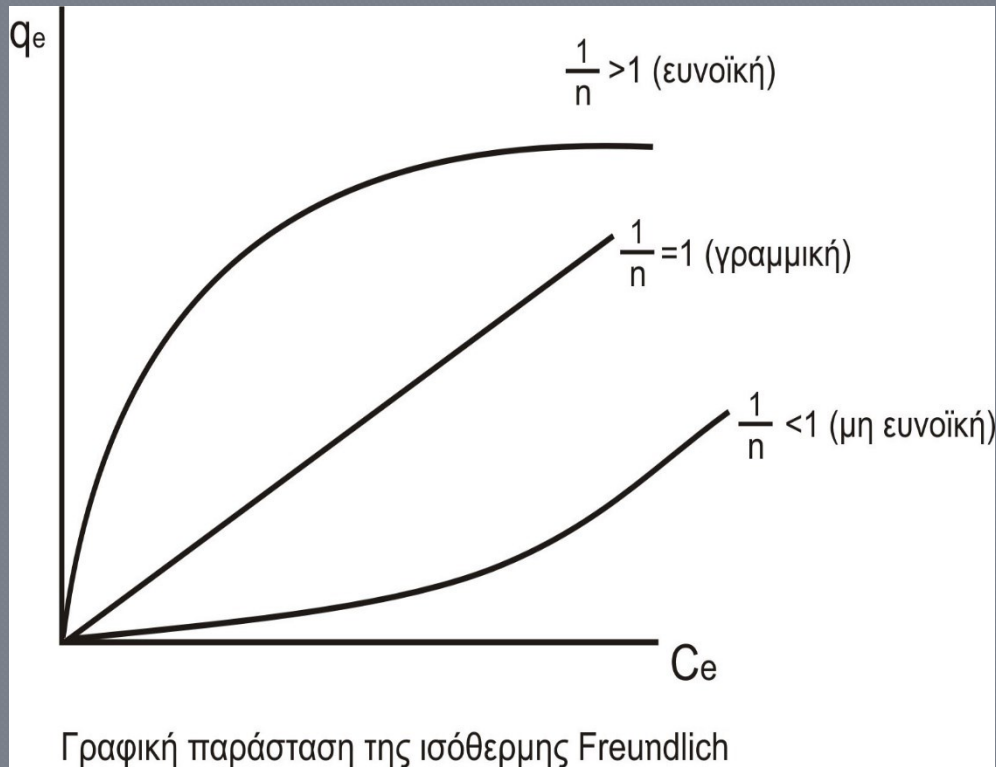
$n$  = σταθερά της εξισώσεως



# Ισόθερμες προσρόφησης

Η ισόθερμη Freundlich

$$q_A = kC_A^{1/n}$$



# Ισόθερμες προσρόφησης

---

Η ισόθερμη Freundlich - γραμμικοποίηση

$$q_A = kC_A^{1/n}$$
$$\ln q_A = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_A$$

Η γραφική παράσταση της εξίσωσης αυτής είναι ευθεία γραμμή,  $y=ax+\beta$ ,  
Όπου  $y = \ln q_A$ ,  $x = \ln C_A$ ,  $\alpha = \frac{1}{n}$ ,  $\beta = \ln K$

Οι παράμετροι  $K$  και  $1/n$  προσδιορίζονται από πειραματικά δεδομένα και ύστερα από γραμμικοποίηση της εξίσωσης Freundlich

# Ισόθερμες προσρόφησης

## 3. Ισόθερμη Temkin (1940 )

- Η ισόθερμος Temkin λαμβάνει υπόψη τις αλληλεπιδράσεις της προσροφούμενης ουσίας με το προσροφητικό υλικό.
- Αυτή η ισόθερμη υποθέτει ότι:
  - (i) η θερμότητα της προσρόφησης του συνόλου των μορίων στο στρώμα θα μειωθεί γραμμικά και όχι λογαριθμικά με την κάλυψη, λόγω των αλληλεπιδράσεων προσροφητικού υλικού και προσροφούμενης ουσίας και
  - (ii) η προσρόφηση χαρακτηρίζεται από μια ομοιόμορφη κατανομή των ενεργειών σύνδεσης μέχρι κάποια μέγιστη ενέργεια σύνδεσης.

# Ισόθερμες προσρόφησης

Η ισόθερμη **Temkin** σε όρους βάρους δίνεται γενικά από τη σχέση

$$\theta_A = \frac{q_A}{q_{A_{max}}} = \frac{q_T}{q_{A_{max}}} \ln(K_T C_A) = C_1 \ln(K_T C_A)$$

$q_{A_{max}}$  = η ποσότητα (g) προσροφημένης ουσίας A ανά g προσροφητή που αντιστοιχεί στην πλήρη κάλυψη της επιφάνειας (g ουσίας / g προσροφητή)

$q_A$  = η ποσότητα (g) της προσροφημένης ουσίας A ανά g προσροφητή σε κατάσταση ισορροπίας (g ουσίας / g προσροφητή)

$C_A$  = η συγκέντρωση της μη προσροφημένης ουσίας στην ισορροπία (g ουσίας / L)

$C_1$  = σταθερά της εξισώσεως (g προσροφητή / g ουσίας)

$q_T$  = αδιάστατη σταθερά, που σχετίζεται με τη θερμότητα της προσρόφησης μέσω της σχέσης  $n_T = RT/b$  (b είναι η σταθερά Temkin σχετική με τη θερμότητα προσρόφησης)

$K_T$  = η σταθερά ισορροπίας Temkin που αντιστοιχεί στην μέγιστη ενέργεια σύνδεσης (L / g προσροφητή)

R = η παγκόσμια σταθερά αερίων

T = η θερμοκρασία (K)

$\theta_A$  = ποσοστό καλύψεως της επιφάνειας, ίσο με το ποσοστό των προσροφηθέντων g από το σύνολο των g που αντιστοιχούν στην κορεσμένη επιφάνεια.

# Ισόθερμες προσρόφησης

Η ισόθερμη Temkin σε αέριο μίγμα μπορεί να γραφεί

$$\theta_A = \frac{V_A}{V_{Amax}} = C_1 \ln(K_T P_A)$$

$V_{Amax}$  = ο όγκος της προσροφημένης ουσίας A ανά g προσροφητή που αντιστοιχεί στην πλήρη κάλυψη της επιφάνειας (L ουσίας / g προσροφητή)

$V_A$  = ο όγκος της προσροφημένης ουσίας ανά g προσροφητή σε κατάσταση ισορροπίας (L ουσίας / g προσροφητή)

$P_A$  = η πίεση του μη προσροφημένου αερίου στην ισορροπία (atm)

$K_T$  = η σταθερά ισορροπίας Temkin που αντιστοιχεί στην μέγιστη ενέργεια σύνδεσης (1 / g προσροφητή)

$C_1$  = σταθερά της εξισώσεως (g προσροφητή / atm)

## Διαφορές

---

Η ισόθερμη **Langmuir**: Η θερμότητα ρόφησης είναι σταθερή και ανεξάρτητη από την κάλυψη.

Η ισόθερμη **Freundlich**: Η θερμότητα ρόφησης εξαρτάται από την κάλυψη.  
$$\Delta H_{\rho,A} = -\Delta H_{\rho,A}^0 \ln \theta_A$$

Η ισόθερμη **Temkin**: Η θερμότητα ρόφησης του συνόλου των μορίων στο στρώμα θα μειωθεί γραμμικά και όχι λογαριθμικά με την κάλυψη.

# Ισόθερμες προσρόφησης

## 4. Ισόθερμη BET (1938 )

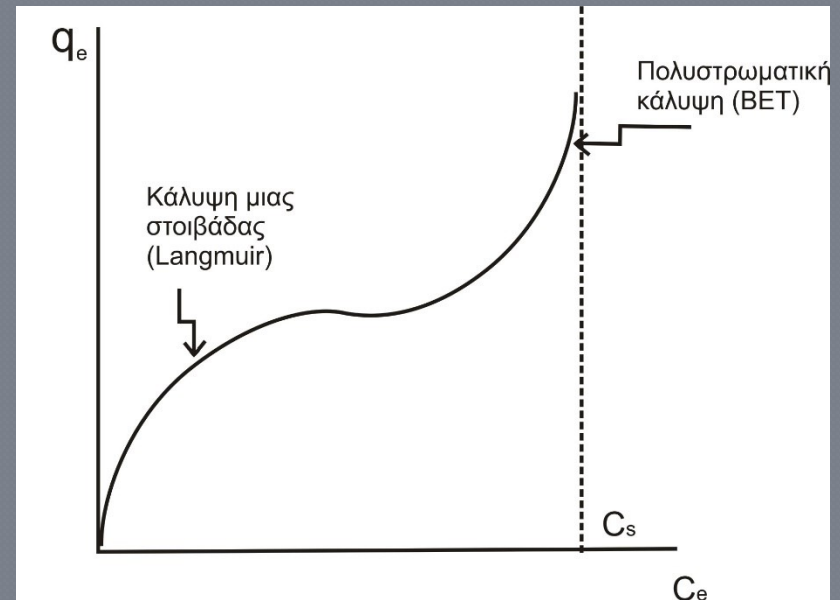
- Η ισόθερμος BET (από τα αρχικά των Brunauer, Emmet και Teller) επιτρέπει την κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητή σε περισσότερες από μία μοριακές στοιβάδες.
- Το μοντέλο περιλαμβάνει τις ίδιες παραδοχές στις οποίες στηρίζεται η Langmuir με κύρια διαφορά ότι τώρα γίνεται άρση της αυστηρά μονοστιβαδικής ρόφησης.
- Δεχόμενοι όμως τη δυνατότητα σχηματισμού πολλαπλών στιβάδων η σημαντική παραδοχή της BET είναι ότι οι συντελεστές προσρόφησης και εκρόφησης της 2<sup>ης</sup> στιβάδας θα είναι ίδιοι για κάθε στοιβάδα  $n > 2$ .
- Αντίθετα οι συντελεστές προσρόφησης και εκρόφησης της 1<sup>ης</sup> στιβάδας διαφέρουν διότι εδώ έχουμε πλέον αλληλεπίδραση των μορίων του αερίου απευθείας με το στερεό.



# Ισόθερμες προσρόφησης

Η ισόθερμη **BET** σε όρους βάρους δίνεται γενικά από τη σχέση

$$\frac{q_A}{Q} = \frac{BC_A}{(C_{Amax} - C_A) \left[ 1 + (B - 1) \left( \frac{C_A}{C_{Amax}} \right) \right]}$$



$C_{Amax}$  = συγκέντρωση κορεσμού προσροφήματος (g ουσίας / L)

$q_A$  = η ποσότητα (g) της προσροφημένης ουσίας A ανά g προσροφητή σε κατάσταση ισορροπίας (g ουσίας / g προσροφητή)

$C_A$  = η συγκέντρωση της μη προσροφημένης ουσίας στην ισορροπία (g ουσίας / L)

$Q$  = σταθερά της εξισώσεως

$B$  = σταθερά της εξισώσεως

# Ισόθερμες προσρόφησης

Η ισόθερμη **BET** - γραμμικοποίηση

$$\frac{C_A}{(C_{Amax} - C_A)q_A} = \frac{1}{BQ} + \frac{(B - 1)}{BQ} \left( \frac{C_A}{C_{Amax}} \right)$$

Η γραφική παράσταση της εξίσωσης αυτής είναι ευθεία γραμμή,  $y=ax+\beta$ ,

Όπου  $y = \frac{C_A}{(C_{Amax} - C_A)q_A}$ ,  $x = \frac{C_A}{C_{Amax}}$ ,  $\alpha = \frac{(B-1)}{BQ}$ ,  $\beta = \frac{1}{BQ}$

Η τιμή των παραμέτρων B και Q προσδιορίζεται με πειραματικά δεδομένα και με γραμμικοποίηση της εξίσωσης BET.

# Ισόθερμες προσρόφησης

Η ισόθερμη **BET** - γραμμικοποίηση

$$\frac{C_A}{(C_{Amax} - C_A)q_A} = \frac{1}{BQ} + \frac{(B - 1)}{BQ} \left( \frac{C_A}{C_{Amax}} \right)$$

Η γραφική παράσταση της εξίσωσης αυτής είναι ευθεία γραμμή,  $y=ax+\beta$ ,

Όπου  $y = \frac{C_A}{(C_{Amax} - C_A)q_A}$ ,  $x = \frac{C_A}{C_{Amax}}$ ,  $\alpha = \frac{(B-1)}{BQ}$ ,  $\beta = \frac{1}{BQ}$

Η τιμή των παραμέτρων B και Q προσδιορίζεται με πειραματικά δεδομένα και με γραμμικοποίηση της εξίσωσης BET.