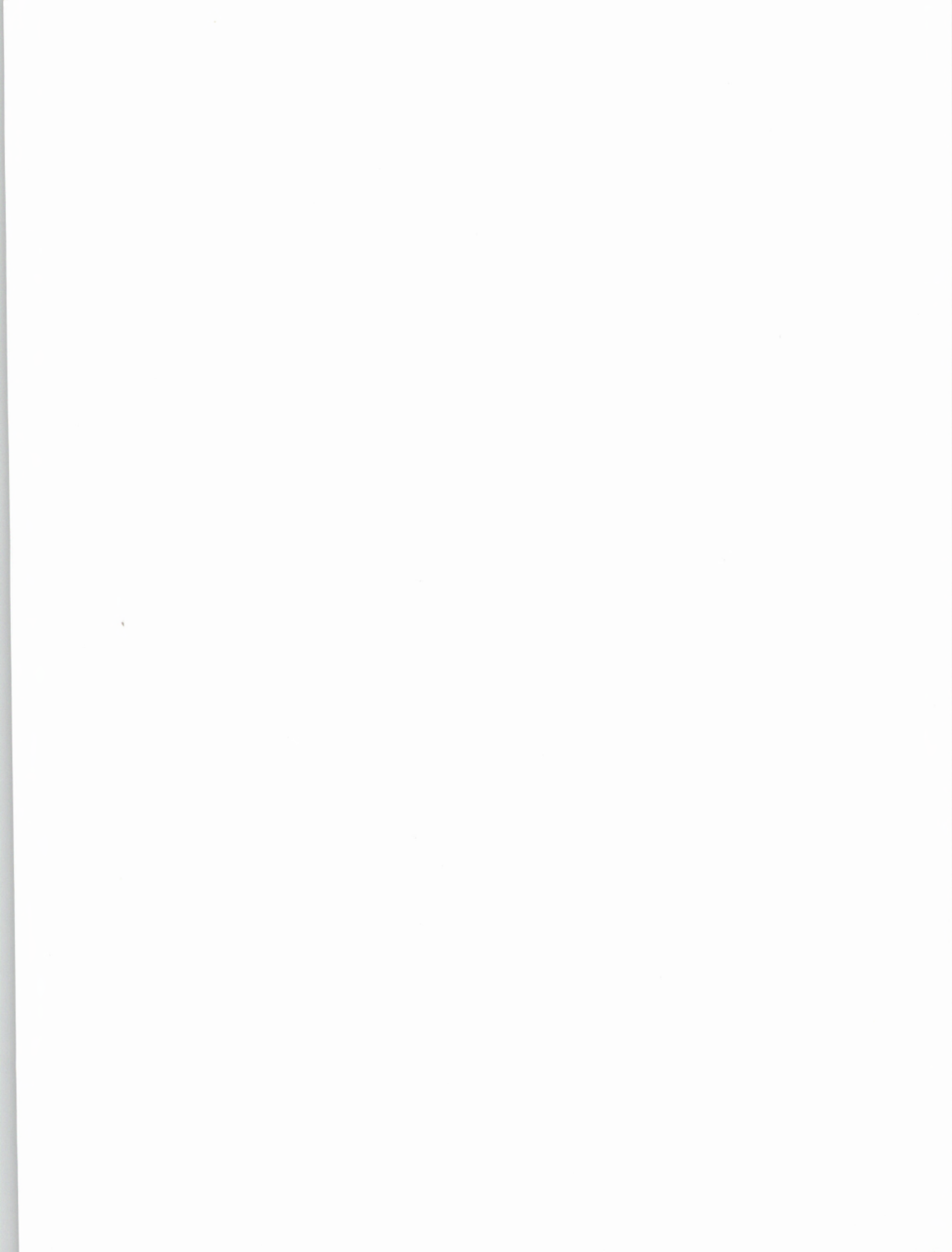


REVISTA  
PORTUGUESA  
DE  
QUÍMICA



RPTQAT 17(1) 1-70 (1975)



# REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da  
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA  
em continuação da  
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA  
fundada em 1905 por  
Ferreira da Silva.  
Subsidiada pelo  
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

---

**Director**

A. HERCULANO DE CARVALHO

---

**Editor**

C. M. PULIDO

---

**Comissão redactorial**

F. CARVALHO BARREIRA  
JORGE C. G. CALADO  
RENATO DA SILVA LEAL  
J. SIMÕES REDINHA  
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA  
M. INÊS VALENTE SOARES  
VASCO TEIXEIRA  
CÉSAR A. N. VIANA

---

**Subsidiada pelas seguintes empresas**

PETROGAL  
ELECTRICIDADE DE PORTUGAL  
SAPEC  
INDÚSTRIAS LEVER PORTUGUESA, LDA.  
NITRATOS DE PORTUGAL  
SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA  
SODA PÓVOA  
SIDERURGIA NACIONAL  
COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS  
INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.  
SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA

---

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

---

**Redacção e administração**

**Gravuras, composição e impressão**

**Capa e arranjo gráfico**

Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 57 20 96)

Gráfica Brás Monteiro, Lda. — Lisboa

Luís Filipe de Abreu

---

Publicação trimestral. Número avulso: 150\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 500\$00  
outros países: U.S. \$18.00

---

---

## NOTA

*A exemplo do que se passou com o volume anterior da Revista Portuguesa de Química, também este se publica com grande atraso em relação às datas de recepção dos originais. Encontram-se já publicados os volumes 18 (n.ºs 1 a 4) e 19 (n.ºs 1 a 4) contendo os trabalhos apresentados ao V Simpósio Ibero-Americano de Catálise (Primeira Parte).*

## NOTE

*As happened with the previous volume of the Revista Portuguesa de Química this is also published much later than its printed date.*

*Volumes 18 (nos. 1-4) and 19 (nos. 1-4) containing the papers presented to the Fifth Iberoamerican Symposium on Catalysis which was held in July 1976, in Lisbon, have already been published.*

---

## índice

---

M. MANUEL MENDES NETO

**1** CONDUTIBILIDADE DE SAIS TIPO 1 : 3  
EM SOLUÇÃO AQUOSA

J. J. ROMÃO DE SOUSA  
H. SAWISTOWSKI

**6** A SIMPLE APPROACH TO THE OPTIMIZATION  
OF A PACKED COLUMN START-UP,  
WITH SPECIAL REFERENCE TO ISOTOPE  
SEPARATION PROCESSES

LEON S. KOWALCZYK

**15** DESIGN OF THE CHEMICAL REACTOR

A. J. BIDDLESTONE  
K. R. GRAY

**28** COMPOSTING OF ORGANIC WASTES

A. V. BRIDGWATER  
J. R. BESSANT

**37** PLASTIC WASTE DISPOSAL OR RECOVERY?

ALÍRIO RODRIGUES  
DANIEL TONDEUR

**47** DESMINERALIZAÇÃO DA ÁGUA.  
ELEMENTOS DE CÁLCULO DA COLUNA ANIÓNICA

ANTÓNIO LOBATO DE FARIA

**57** INFLUÊNCIA DA PROTECÇÃO SANITÁRIA AMBIENTAL,  
EM ESPECIAL DA DESINFECÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA,  
NA EPIDEMIA DE CÓLERA DE 1974 EM PORTUGAL





## CONDUTIBILIDADE DE SAIS TIPO 1:3 EM SOLUÇÃO AQUOSA <sup>(1)</sup>

*Estuda-se a condutibilidade equivalente a 25 °C de soluções aquosas de hexacianocobaltato(III) e de hidroxopentacianocobaltato(III) de potássio. Verifica-se que a variação com a concentração se afasta do previsto pela lei limite de Onsager, devido ao fenómeno de associação iónica, cujo coeficiente se calcula.*

### 1 — INTRODUÇÃO

A condutibilidade de soluções salinas aquosas tem sido largamente estudada em soluções de sais uni-univalentes e, menos frequentemente, em sais de outro tipo.

Mesmo quando o estudo não incide sobre sais uni-univalentes há uma predominância acentuada para soluções de sais simétricos, caso em que os tratamentos quantitativos se tornam mais viáveis, especialmente quando estão presentes fenómenos de associação iónica.

Há uma substancial falta de dados no que respeita a electrólitos assimétricos, em particular de carga elevada. Neste sentido, são muito ilustrativos os trabalhos de JENKINS e MONK [1] e, mais recentemente, os de LELONG e CÓNSOLE [2, 3] que trabalharam com electrólitos 6:1 e que mostraram claramente a dificuldade em prosseguir a análise, de forma mais aprofundada, nestes casos.

O objectivo deste trabalho consiste em fazer o estudo da condutibilidade de soluções de dois sais de anião complexo, o hexacianocobaltato(III) de potássio e o hidroxopentacianocobaltato(III) de potássio, tentando comparar os resultados em função das diferentes características dos aniões.

### 2 — PARTE EXPERIMENTAL

Utilizaram-se as técnicas descritas por POSKOZIN [4] e por SMITH *et al.* [5] para a preparação dos complexos. Na preparação do hidroxopentacianocobaltato é necessário realizar a maior parte das operações ao abrigo do oxigénio para se evitar a formação de um peroxocomposto instável que dá origem ao hexacianocobaltato.

Este último foi recristalizado em água e seco em estufa a 110 °C, mantendo-se em exsiccador. O hidroxopentacianocobaltato foi seco em exsiccador sobre ácido sulfúrico, depois de recristalizado a partir da solução aquosa, pela adição de etanol.

Para a determinação da condutibilidade, a solução mais concentrada foi preparada, pela diluição da quantidade calculada de sal, completando o volume

<sup>(1)</sup> Baseado no trabalho de estágio realizado para obtenção do título de Licenciado em Química e integrado no Projecto de Investigação LQ1 do Instituto de Alta Cultura.

de água, num balão previamente aferido. As outras soluções mais diluídas foram preparadas, a partir desta, por diluição, no mesmo balão aferido, trabalhando-se sempre num termóstato a  $25 \pm 0,01$  °C. Pelo mesmo processo se prepararam duas soluções de cloreto de potássio para determinação da constante da célula. O sal foi previamente recristalizado e seco em estufa a 110 °C.

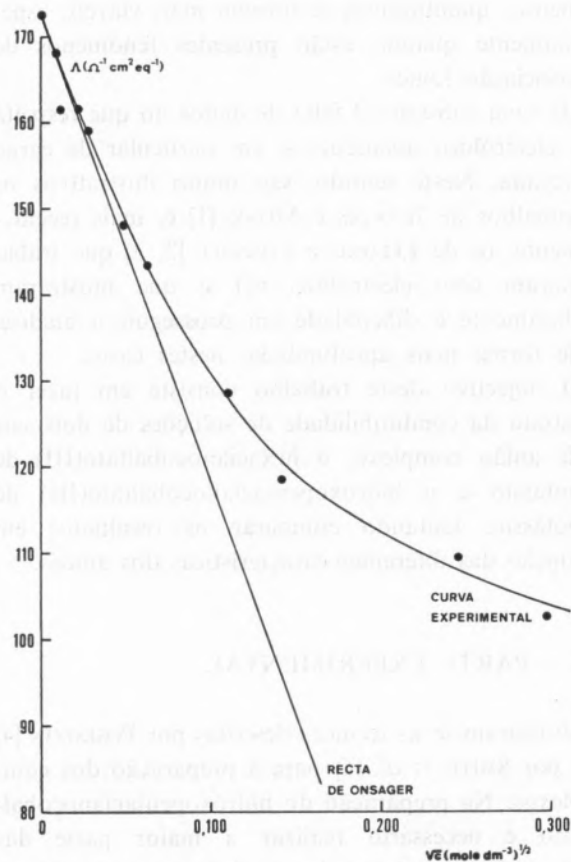


Fig. 1

Varição da condutibilidade equivalente com a raiz quadrada da concentração para soluções de hexacianocobaltato(III) de potássio

A água empregada foi desionizada em dupla coluna e destilada em presença de permanganato alcalino, em corrente de azoto.

Utilizou-se uma célula de condutibilidade tipo Shedlovsky, com eléctrodos de platina, ligeiramente platinados. A constante da célula foi determinada com soluções de cloreto de potássio, utilizando a equação de ZWOLENICK [6], tendo-se encontrado o valor  $0,1423 \text{ cm}^{-1}$ .

Na medida das resistências das soluções utilizou-se uma ponte de condutibilidade General Radio 1608 A que funcionou com a frequência de  $1000 \text{ cs}^{-1}$ .

As soluções foram termostatadas em banho de óleo à temperatura de  $25 \pm 0,05$  °C.

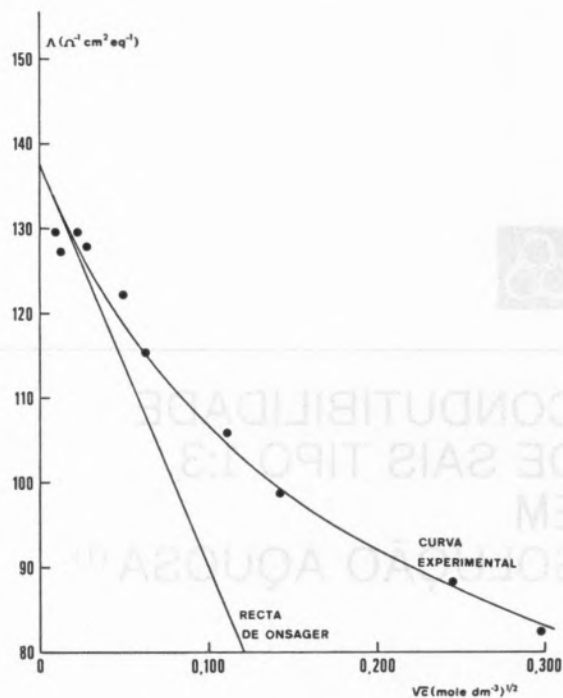


Fig. 2

Varição da condutibilidade equivalente com a raiz quadrada da concentração para soluções de hidroxopentacianocobaltato(III) de potássio

### 3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das condutibilidades equivalentes constam do quadro I. Nas figs. 1 e 2 representam-se graficamente os valores de  $\Lambda$  em função de  $c^{1/2}$ . A variação não é, nem aproximadamente, linear, permitindo, no entanto, uma extrapolação para a diluição infinita, sem dificuldade de maior.

No caso do hexacianocobaltato(III) de potássio essa extrapolação conduz ao valor  $172,4 \text{ S cm}^2 \text{ eq}^{-1}$  que coincide com a soma das condutibilidades equivalentes dos dois iões, respectivamente  $98,9$  [7] para o anião complexo e  $73,5$  para o potássio [8].

Quadro I

K <sub>3</sub> [Co(CN) <sub>6</sub> ]		K <sub>3</sub> [Co(CN) <sub>5</sub> OH]	
c × 10 <sup>2</sup>	Λ	c × 10 <sup>2</sup>	Λ
10,06	102,7	10,06	82,4
6,039	109,6	6,039	88,3
2,013	118,5	2,013	98,7
1,207	128,8	1,207	109,8
0,4026	143,5	0,4026	115,3
0,2416	148,1	0,2416	122,2
0,08052	159,2	0,08052	127,8
0,04831	161,5	0,04831	129,6
0,01610	161,6	0,01610	127,6
0,009662	168,1	0,009662	129,6

O valor extrapolado para o hidroxopentaciano-cobaltato de potássio é de 137,5 S cm<sup>2</sup> eq<sup>-1</sup>. Dado que a extrapolação é bastante segura e em face do acordo obtido com o outro complexo, podemos atribuir para 1/3 [Co(OH)(CN)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> a condutibilidade equivalente de 64,0, que não encontramos na literatura.

As rectas limites de Onsager para os dois sais têm, respectivamente, as equações seguintes, que foram estabelecidas em face do conhecimento das condutibilidades equivalentes iónicas

$$\Lambda = 172,4 - (1,428 \cdot 172,4 + 297,1) c^{\frac{1}{2}}$$

e

$$\Lambda = 137,5 - (1,301 \cdot 137,5 + 297,1) c^{\frac{1}{2}}$$

O seu traçado encontra-se igualmente nas figs. 1 e 2. O desacordo com a curva experimental é manifesto e aumenta à medida que a concentração aumenta.

Tratando-se de sais de tipo 1:3 os desvios observados são previsíveis, na medida em que o tratamento teórico de Onsager envolve várias aproximações que são mais sensíveis em electrólitos assimétricos, além do facto de a equação só se aplicar, em rigor, a soluções muito diluídas, aumentando sempre os desvios com a concentração.

Uma das aproximações implícita na equação de Onsager consiste na consideração de os iões serem

pontuais o que será bastante incorrecto, neste caso, dadas as dimensões apreciáveis dos aniões.

Este comportamento sugere a utilização de um tratamento mais elaborado que tem sido adaptado a electrólitos de carga mais elevada [9]. Trata-se da equação:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (B_1 \Lambda_0 + B_2) c^{\frac{1}{2}} + A c \log c + B c,$$

onde B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub> são os mesmos coeficientes da lei limite de Onsager e A e B constantes.

A equação anterior pode tomar a forma:

$$\frac{\Lambda + (B_1 \Lambda_0 + B_2) c^{\frac{1}{2}} - \Lambda_0}{c} = A \log c + B$$

Para o cálculo das constantes A e B, atribuíram-se valores a Λ<sub>0</sub>, próximo do valor extrapolado e calculou-se o primeiro membro que se designou por Y. Para cada valor de c, obtém-se um valor Y<sub>i</sub>. Procurou-se, pelo método dos mínimos quadrados, a melhor recta que traduzia a variação de Y com log c. Determinaram-se, seguidamente, os desvios Δ<sub>i</sub> entre os valores experimentais e os calculados a partir da recta. A soma dos desvios relativos absolutos Δ = Σ |Δ<sub>i</sub>| / Y<sub>i</sub> traduz a medida de fidelidade da representação. Adoptou-se o valor de Λ<sub>0</sub> que, em cada caso, minimizava a função Δ.

Os resultados obtidos constam do quadro II. Os valores de Λ<sub>0</sub> são bastante diferentes dos extrapolados que, num dos casos, coincide com a literatura. Pode por outro lado verificar-se, facilmente, que os valores obtidos por esta equação se afastam substancialmente dos valores experimentais para soluções que não sejam extremamente diluídas. O método proposto por Owen para a obtenção de um valor Λ<sub>0</sub> mais rigoroso que o extrapolado não é adequado para os electrólitos que estudámos.

Quadro II

	Λ <sub>0</sub>	A	B	Δ
K <sub>3</sub> [Co(CN) <sub>6</sub> ]	166,6	- 21 707	- 13 284	7,757
K <sub>3</sub> [Co(CN) <sub>5</sub> ]	129,5	- 18 618	- 12 337	5,390

Em princípio, devíamos esperar que a introdução de dois parâmetros arbitrários, além de  $\Lambda_0$ , fosse vantajosa para melhor ajustamento aos resultados experimentais. No entanto, a introdução de um maior número de graus de liberdade traduz-se numa perda de informação em cada um dos parâmetros, aparecendo cada um deles como artefacto matemático.

Parece ter melhor sentido pensar-se em associação iónica que se vai tornando cada vez mais sensível, à medida que a concentração aumenta.

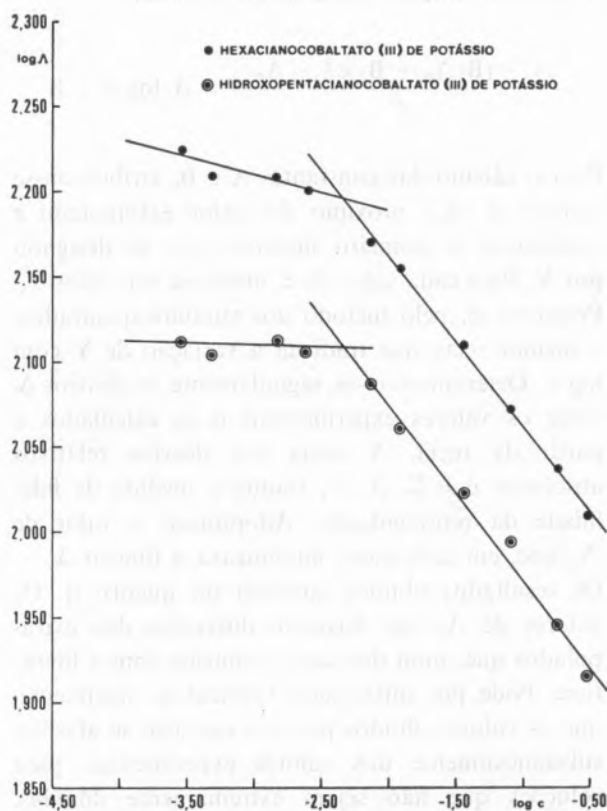


Fig. 3

Varição do logaritmo da condutibilidade equivalente com o logaritmo da concentração

Tratando-se de um electrólito assimétrico, os pares associados terão a carga  $-2$ , visto serem pouco prováveis associações mais complexas. Nestas condições, como sempre acontece em electrólitos assimétricos, os pares são também condutores pelo que há que considerar o transporte por eles efectuado. A dificuldade existente consiste na atribuição de uma condutibilidade equivalente aos

pares. Seguimos o critério proposto por DAVIS [10], tomando a sua condutibilidade equivalente como igual a  $2/3$  da do anião correspondente.

Utilizando a expressão proposta por este autor, é possível calcular um coeficiente de associação, através da expressão:

$$\Lambda_{\text{obs}} = \lambda_K + \lambda_C + \alpha(\lambda_{KC} - 3\lambda_C - \lambda_K),$$

onde, por  $\lambda_C$ ,  $\lambda_K$  e  $\lambda_{KC}$  se designam, respectivamente, as condutibilidades equivalentes do anião complexo, do potássio e dos pares associados.

Os valores obtidos para o grau de associação encontram-se no quadro III.

Quadro III

$K_3[Co(CN)_6]$		$K_3[Co(OH)(CN)_5]$	
$c \times 10^2$	$\alpha$	$c \times 10^2$	$\alpha$
10,06	0,229	10,06	0,317
6,039	0,206	6,039	0,283
2,013	0,177	2,013	0,223
1,207	0,143	1,207	0,182
0,4026	0,0949	0,4026	0,128
0,2416	0,0793	0,2416	0,0880
0,08052	0,0433	0,08052	0,0558
0,04831	0,0358	0,04831	0,0454
0,01610	0,0354	0,01610	0,0592
0,009662	0,0141	0,009662	0,0454

Como seria de esperar os graus de associação decrescem substancialmente com a concentração, sendo um pouco maiores para o complexo que tem o anião hidróxido como ligando, o que se pode explicar em termos de uma diferente distribuição de carga no anião complexo.

A hipótese da formação de ídes triplos é de rejeitar com segurança perante a ausência de mínimo na representação de  $\log \Lambda$  em função de  $\log c$ , como se pode ver na fig. 3.

Esta representação pode considerar-se constituída por duas rectas, com um ponto anguloso cerca da concentração  $0,05N$ . As rectas correspondentes às zonas mais concentradas são, praticamente, paralelas, denunciando que a variação a partir de  $0,05N$  é idêntica para ambos os complexos. Estes



factos sugerem que na zona de concentração próxima de 0,05N tem lugar qualquer fenómeno que justifica a mudança de comportamento. Pode admitir-se que, a partir daquela concentração, a solvatação atingiu um estado de saturação que estaria de acordo com as elevadas dimensões dos aniões.

Verifica-se sempre que as soluções de hidroxopentacianocobaltato apresentam valores de condutibilidade mais baixos que as soluções de hexacianocobaltato. Da substituição de um ligando  $CN^-$  por um  $OH^-$  na esfera da coordenação do  $Co^{3+}$ , resultará uma redução das dimensões iónicas e consequentemente um aumento da densidade de carga, pelo que se encontrará favorecida a solvatação. Sendo a entidade que se move em todos os casos o ião solvatado, a sua mobilidade será tanto menor quanto maior for o grau de solvatação.

**NOTA**

*A parte experimental e a análise de resultados aqui reportados foram realizadas em vida do Prof. Fernando C. Barreira, cuja valiosa contribuição foi determinante em todas as fases do trabalho.*

*A publicação deste artigo, após o seu brutal desaparecimento, pode assim constituir uma modesta homenagem à sua prática de investigador.*

**REFERÊNCIAS**

- [1] JENKINS, I. L., MONK, C. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2695 (1950).
- [2] LELONG, A. L. M., CÓNSOLE, L. E., *Anales Asoc. Quim. Argentina*, **53**, 39 (1965).
- [3] CÓNSOLE, L. E., LELONG, A. L. M., MOLLO, L., *Anales Quim.*, **68**, 351 (1972).
- [4] POSKOZIN, P. S., *J. Chem. Educ.*, **46**, 384 (1969).
- [5] SMITH, L. C., KLEINBERG, J., GRISWOLD, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 449 (1953).
- [6] LIND, J. E., ZWOLENICK, J., FUOSS, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1557 (1959).
- [7] PARSONS, R., *Handbook of Electrochemical Constants*, Butterworths, London, 1959.
- [8] ROBINSON, R. A., STOKES, R. H., *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London, 1959.
- [9] HARNED, H. S., OWEN, B. B., *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, Reinhold, New York, 1950.
- [10] DAVIS, C. W., *Ion Association*, Butterworths, London, 1962.

**ABSTRACT**

*The equivalent conductances of potassium hexacyanocobaltate(III) and potassium hydroxopentacyanocobaltate(III) aqueous solutions have been measured at 25 °C. The concentration dependence is not according to the Onsager's limiting law, as a result of the ionic association. Calculated values of association degrees are tabulated.*

J. J. ROMÃO DE SOUSA

H. SAWISTOWSKI

Department of Chemical Engineering & Chemical Technology  
Imperial College of Science & Technology  
London — U. K.



# A SIMPLE APPROACH TO THE OPTIMIZATION OF A PACKED COLUMN START-UP, WITH SPECIAL REFERENCE TO ISOTOPE SEPARATION PROCESSES<sup>(1)</sup>

*A new linearised model for the transient operation of a packed column, covering both total reflux and production conditions, was developed. A height-dependent initial condition makes possible the use of this model in the optimization of the column start-up procedure.*

*The feed and product streams are assumed as unit-step functions of time. The time-scale can thus be divided into finite intervals where both the feed and product flow-rates are constant. At each discontinuity in either of these flow-rates, the time origin is shifted and the concentration profile at this instant of time is fitted to a three-parameter exponential function of height. This is then used as the «initial» condition for the subsequent interval.*

*The paper outlines the mathematical treatment used in the derivation of the model, and presents a worked example. Details of a Fortran program (STARTUP) implementing the model, are also described.*

## 1 — INTRODUCTION

It is well known that isotope separation plants have a very slow concentration dynamic response, which is caused by very small driving forces and large material hold-ups. Moreover, the feed and product design specifications are usually very different (a highly enriched product is desired from a low-enrichment feed). All these factors make the plant start-up particularly slow. Cases are known [1] in which a concentration steady-state was not reached even after several years of continuous operation.

The economic implications of this long non-productive period are evident, and it is therefore not surprising that the start-up was being studied [2] long before the intrinsically transient batch operation and the small perturbations of process control were examined. A large variety of models for the unsteady operation of packed columns were published [3-10]. They are very diversified in terms of physical concepts and methods of solution, and in general, they cover both total reflux and finite reflux operations. However, the feed and product flow-rates were always constant throughout the whole start-up period. But, if the objective is to optimize the column start-up procedure, these two parameters should be considered time-dependent and included in the set of variables to be optimized. A model, based on such a premise, is developed below.

## 2 — THE SEPARATION PROCESS

Although the following mathematical treatment can be used for any binary system, it is convenient

(1) Presented at CHEMPOR' 75 held in Lisbon, 7-12 September 1975 at the Calouste Gulbenkian Foundation Center.

Papers presented at this International Chemical Engineering Conference can be purchased directly from Revista Portuguesa de Química (Instituto Superior Técnico, Lisboa 1, Portugal) at the following prices per volume sent by surface mail, postage included (in Portuguese Escudos):

Whole set	500
Transport processes	200
Reaction engineering	150
Environmental engineering	150
Management studies	150

This paper was presented at the Transport processes section.

to mention, for derivation purposes, the particular separation process for which this model was developed.

The process under study was a pseudo-binary system to concentrate  $^{15}\text{N}$ , by exchange between ammonia and saturated ammonia solutions in proton-donor solvents. Experimentally it is found that the «heavy» component ( $^{15}\text{NH}_3$ ) concentrates in the liquid phase and that, when the solvent is, for instance, water, the separation factor at 293 K is 1.006 [11, 12].

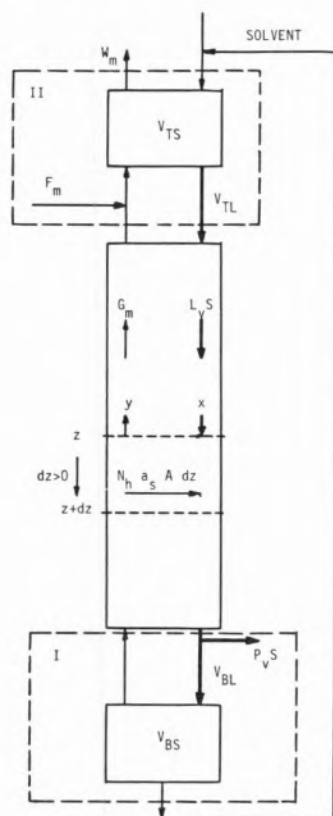


Fig. 1  
Flow diagram

The gas-liquid and liquid-gas refluxes involve only the withdrawal and supply of heat, and are performed in absorption and desorption columns, respectively. The flow diagram is shown in fig. 1.

### 3 — THE MATHEMATICAL MODEL

The subsequent mathematical treatment assumes that:

- (a) Equilibrium is instantaneously established at the gas-liquid interface, and the equilibrium relation can be linearized for small enrichments (up to, say, 5 %).
- (b) The interphase mass transfer flux of the heavy component from the gas phase to the liquid is expressed by the product of an overall mass transfer coefficient and an overall driving force.
- (c) The mass transfer coefficient is only a function of physical properties and hydrodynamic conditions, i.e. it is independent of time, column height and mode of operation (total or finite reflux).
- (d) The solubilities of  $^{14}\text{N}$  and  $^{15}\text{N}$  ammonias in the solvent being used are the same. The solvent is, therefore, treated as an inert, and only enters the treatment via the ammonia solubility  $S$ , which is also assumed constant with time and height (the pressure drop for the type of packing used is very small).
- (e) The transient state only refers to the  $^{15}\text{NH}_3 - ^{14}\text{NH}_3$  separation, i.e., the 'total ammonia' ( $^{15}\text{NH}_3 + ^{14}\text{NH}_3$ ) flow-rates are also constant with time and height.
- (f) The feed is introduced at the top of the column, i.e., the stripping section is reduced to the top reflux section.
- (g) The gas-phase hold-up is neglected, i.e., the transient state is assumed to be caused exclusively by liquid-phase accumulation of the species under consideration.

With these assumptions, the 'total ammonia' mass balances for the top and bottom sections of the column are

$$L_v S = P_v S + G_m \tag{1}$$

$$G_m + F_m = W_m + L_v S \tag{2}$$

and the overall balance is

$$F_m = W_m + P_v S \tag{3}$$

By definition, the separation factor is

$$\alpha = \frac{x(1 - y)}{[y(1 - x)]} \simeq \frac{x}{y} \tag{4}$$

Table 1  
Concentration profiles

Zone	z*	Time (hrs)								Steady state
		0	10	40	50	120	200	250	600	
Total reflux (A)	0	1.	.952	.831						.412
	.1	1.	.968	.864						1.505
	.2	1.	.980	.898						.619
	.3	1.	.989	.935						.759
	.4	1.	.996	.978						.931
	.5	1.	1.003	1.029						1.142
	.6	1.	1.007	1.094						1.400
	.7	1.	1.029	1.178						1.717
	.8	1.	1.059	1.290						2.106
	.9	1.	1.110	1.440						2.582
	1	1.	1.197	1.642						3.167
Build-up (B)	0.			.847	.909	.959	.966			1.006
	.1			.867	.915	1.002	1.040			1.234
	.2			.895	.929	1.057	1.130			1.513
	.3			.927	.955	1.125	1.243			1.855
	.4			.969	.994	1.212	1.383			2.275
	.5			1.025	1.048	1.324	1.559			2.790
	.6			1.095	1.123	1.467	1.780			3.421
	.7			1.183	1.223	1.650	2.058			4.195
	.8			1.297	1.355	1.885	2.407			5.145
	.9			1.445	1.529	2.187	2.847			6.309
	1			1.634	1.761	2.577	3.401			7.737
Production (C)	0						.969	.966	.971	.972
	.1						1.040	1.036	1.059	1.065
	.2						1.129	1.126	1.170	1.183
	.3						1.241	1.240	1.312	1.332
	.4						1.382	1.385	1.492	1.522
	.5						1.559	1.570	1.721	1.763
	.6						1.780	1.806	2.011	2.068
	.7						2.059	2.018	2.380	2.456
	.8						2.409	2.495	2.849	2.948
	.9						2.847	2.988	3.446	3.572
	1						3.401	3.620	4.203	4.364

Variables employed:

$\alpha = 1.006$ ;  $N_{OG} = 340$ ;  $t_r = 40$ h;  $t_R = 200$  h;  $r = .1$ ;  $R = 10^{-3}$ ;  $h = 510$  cm;  $A = 5$  cm<sup>2</sup>;  $H = .13$ ;  $L_v = 2 \times 10^2$  mm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>;  $\tau_{TS}^* = 750$  cm<sup>3</sup>;  $\tau_{BS}^* = 150$  cm<sup>3</sup>;  $\tau_{TL}^* = \tau_{TS}^* = 0$ .



and thus the  $^{15}\text{NH}_3$  interfacial mass transfer flux becomes

$$N_h = K_{OL}(\alpha y - x) = K_{OG}(y - x/\alpha) \quad (5)$$

Using the dimensionless coordinates

$$x^* = \frac{x}{x_o} ; y^* = \frac{y}{x_o} ; z^* = \frac{z}{h} ; t^* = \frac{L_v t}{AHh} \quad (6)$$

the mass balances for the two phases over a differential height  $dz^*$  in the column give (see fig. 1)

$$\frac{\partial x^*}{\partial z^*} + \frac{\partial x^*}{\partial t^*} = N_{OG}(y^* - x^*/\alpha)/(1 + R) \quad (7)$$

$$\frac{\partial y^*}{\partial z^*} = N_{OG}(y^* - x^*/\alpha) \quad (8)$$

where

$$N_{OG} = h/H_{OG} = K_{OG}a_s Ah/G_m \quad (9)$$

$$R = P_v S/G_m \quad (10)$$

This system of two first-order partial differential equations with constant coefficients is equivalent to the hyperbolic equation

$$\frac{\partial^2 x^*}{\partial z^{*2}} + \frac{\partial^2 x^*}{\partial z^* \partial t^*} - N_{OG} \beta \frac{\partial x^*}{\partial z^*} - N_{OG} \frac{\partial x^*}{\partial t^*} = 0 \quad (11)$$

where

$$\beta = 1 - 1/[\alpha(1 + R)] \quad (12)$$

A generalised initial condition will be used:

at  $t^* = 0$ ,

$$x^*(z^*, 0) = f(z^*) = A_1 \exp(A_2 z^*) + A_3 \quad (13)$$

where  $A_1, A_2$  and  $A_3$  are constants to be numerically determined. The form of  $f(z^*)$  is suggested by the steady-state solutions of the model (see equations (31) and (32) below), and this function was shown by experience to fit well most transient profiles (see Table 2).

With this initial condition, the unilateral Laplace transform of (11) is

$$\frac{d^2 \bar{X}^*}{dz^{*2}} + (s - N_{OG} \beta) \frac{d\bar{X}^*}{dz^*} - N_{OG} s \bar{X}^* = \frac{df(z^*)}{dz^*} - N_{OG} f(z^*) \quad (14)$$

where  $\bar{X}^*$  is the transform of  $x^*$  and  $s$  is the transform variable.

The boundary conditions at the top ( $z^* = 0$ ) and at the bottom ( $z^* = 1$ ) of the column, were obtained from transient mass balances over the top and bottom reflux sections. Two time-constants were considered for each reflux section:

- (a) A reflux reservoir assumed to behave like a well stirred tank;
- (b) A time-lag in the pipe connecting the liquid in the reservoir to the column.

Using the dimensionless variables defined in (6), the mass balances over section I in fig. 1 give

$$x^*_B - y^* \Big|_{z^*=1} = \tau^*_{BS} \frac{\partial y^*}{\partial t^*} \Big|_{z^*=1} \quad (15)$$

$$x^*_B(t^*) = x^*(t^* - \tau^*_{BL}) \quad (16)$$

where  $x^*_B$  is the dimensionless concentration in the liquid stream entering the tank (different from the

Table 2  
The fittings of  $f(z^*)$

Fitting	$A_1$	$A_2$	$A_3$	Standard deviation
At $t^* = t_r^*$	.073	2.464	.774	.72%
At $t^* = t_R^*$	.278	2.277	.691	.12%

composition of the liquid leaving the column at the same instant of time) and the dimensionless time-constants are

$$\tau_{BS}^* = V_{BS}(1 + R)/(AHh) \tag{17}$$

$$\tau_{BL}^* = V_{BL}(1 + R)/(AHh) \tag{18}$$

Similarly balances over section II in fig. 1 give

$$y^* \Big|_{z^*=0} + M - Nx^*_{T} = \tau_{TS}^* \frac{dx^*_{T}}{dt^*} \tag{19}$$

$$x^*(t^*) = x^*_{T}(t^* - \tau_{TL}^*) \tag{20}$$

where  $x^*_{T}$  is the concentration in the top stirred tank (different from the concentration entering the top of the column at the same instant of time) and

$$\tau_{TS}^* = V_{TS}(1 + R)/(AHh) \tag{21}$$

$$\tau_{TL}^* = V_{TL}/(AHh) \tag{22}$$

$$M = r(1 + R) \tag{23}$$

$$N = (1 + R) + (M - R)/\alpha \tag{24}$$

$$r = F_m/(L_v S) \tag{25}$$

Taking the Laplace transforms of equations (7), (15), (16), (19) and (20), the boundary conditions become, by manipulation,

$$\begin{aligned} \bar{X}^* \Big|_{z^*=1} \left\{ \alpha \Phi - 1 - \frac{s}{N_{OG}(1 - \beta)} \right\} = \\ \frac{d\bar{X}^*}{dz^*} \Big|_{z^*=1} - f(1) \\ = \frac{\quad}{N_{OG}(1 - \beta)} + \alpha f(1) (\Phi - 1)/s \end{aligned} \tag{26}$$

$$\begin{aligned} \bar{X}^* \Big|_{z^*=0} \left\{ \alpha \Psi - 1 - \frac{s}{N_{OG}(1 - \beta)} \right\} = \\ \frac{d\bar{X}^*}{dz^*} \Big|_{z^*=0} - f(0) \\ = \frac{\quad}{N_{OG}(1 - \beta)} + \alpha \{M + f(0)(\Psi - N)\}/s \end{aligned} \tag{27}$$

where the transfer functions  $\Phi$  and  $\Psi$  are

$$\Phi = \exp(-s\tau_{BL}^*)/(s\tau_{BS}^* + 1) \tag{28}$$

$$\Psi = (s\tau_{TS}^* + N)/\exp(-s\tau_{TL}^*) \tag{29}$$

Obtaining the solution of (14) subject to boundary conditions (26) and (27), and using the 'method of residues' to obtain the reverse transform, the final solution is

$$x^*(z^*, t^*) = x^*(z^*, \infty) + \sum_{s_n} C(z^*, s_n) \exp(s_n t^*) \tag{30}$$

where the steady-state term is either

$$\begin{aligned} x^*(z^*, \infty) = \\ = \frac{\alpha r R + r \varepsilon \exp\{N_{OG}\beta(z^* - 1)\}}{R(\varepsilon + r) + \varepsilon\{r - R/(1 + R)\} \exp(-N_{OG}\beta/\alpha)} \end{aligned} \tag{31}$$

for  $r \neq 0$  or  $R \neq 0$ , or

$$\begin{aligned} x^*(z^*, \infty) = \\ = \frac{(1 + \tau_{T}^* + \tau_{B}^*) \exp(N_{OG}\beta z^*)}{\tau_{T}^* + \tau_{B}^* \exp(N_{OG}\beta) + \{\exp(N_{OG}\beta) - 1\}/(N_{OG}\beta)} \end{aligned} \tag{32}$$

for  $r = R = 0$ , with

$$\varepsilon = \alpha - 1 \tag{33}$$

$$\tau_{B}^* = \tau_{BL}^* + \tau_{BS}^* \tag{34}$$

$$\tau_{T}^* = \tau_{TL}^* + \tau_{TS}^* \tag{35}$$

The series of transient terms is extended to the  $s_n$ 's, which are the roots of the implicit equation

$$\eta_1\gamma_2/(\eta_2\gamma_1) = \exp(2\theta^{\frac{1}{2}}) \tag{36}$$

where  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  and  $\theta$  are functions of  $s$  defined by

$$\theta(s) = \lambda(s)^2 + N_{OG}s \tag{37}$$

$$\lambda(s) = (N_{OG}\beta - s)/2 \tag{38}$$

$$\eta_1(s) = \alpha\Psi - 1 - (s + D_1)/\{N_{OG}(1 - \beta)\} \tag{39}$$

$$\eta_2(s) = \alpha\Psi - 1 - (s + D_2)/\{N_{OG}(1 - \beta)\} \tag{40}$$

$$\gamma_1(s) = \alpha\Phi - 1 - (s + D_1)/\{N_{OG}(1 - \beta)\} \tag{41}$$

$$\gamma_2(s) = \alpha\Phi - 1 - (s + D_2)/\{N_{OG}(1 - \beta)\} \tag{42}$$

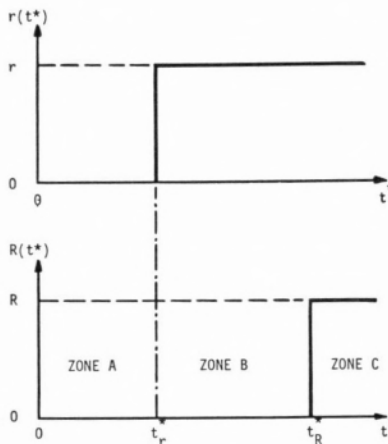


Fig. 2  
Unit-step functions

$$D_1(s) = \lambda(s) + \theta(s)^{\frac{1}{2}} \tag{43}$$

$$D_2(s) = \lambda(s) - \theta(s)^{\frac{1}{2}} \tag{44}$$

The coefficients of the transient terms are given by:

$$C(z^*, s_n) = \frac{[\{P_2\eta_1 - P_1\gamma_1 \exp(D_1)\} \exp(D_2z^*) - \{P_2\eta_2 - P_1\gamma_2 \exp(D_2)\} \exp(D_1z^*)]_{s=s_n}}{s_n(s_n - K) \left[ \frac{d}{ds} \{ \eta_2\gamma_1 \exp(D_1) - \eta_1\gamma_2 \exp(D_2) \} \right]_{s=s_n}} \tag{45}$$

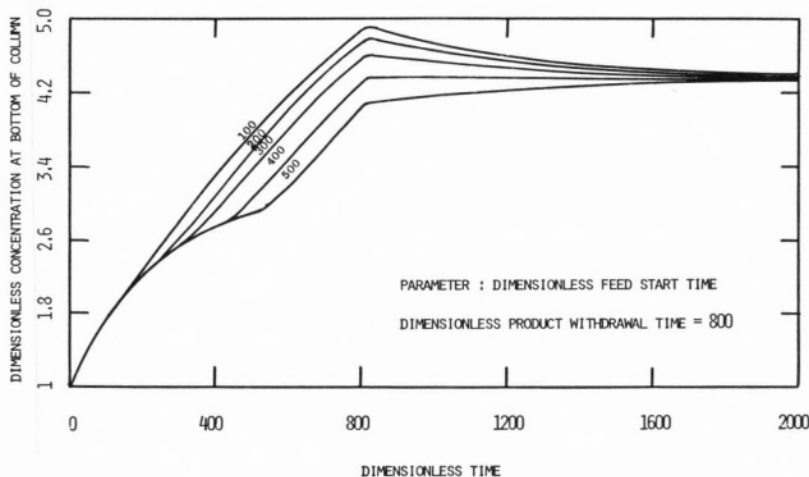


Fig. 3  
Time dependence of the concentration at the bottom of the column, for  $t^*_R = 800$  and for five different values of  $t^*_r$

where  $P_1$  and  $P_2$  are functions of  $s$

$$P_1(s) = sA_1 \left\{ \alpha\psi - 1 - \frac{A_2 + K}{N_{OG}(1 - \beta)} \right\} + (s - K)A_3(\alpha N - 1) - (s - K)\alpha\{M + A_1(\psi - N)\} \quad (46)$$

$$P_2(s) = sA_1 \left\{ \alpha\Phi - 1 - \frac{A_2 + K}{N_{OG}(1 - \beta)} \right\} \exp(A_2) + (s - K)A_3(\alpha - 1) - (s - K)\alpha A_1(\Phi - 1) \exp(A_2) \quad (47)$$

and  $K$  is a constant

$$K = A_2(N_{OG}\beta - A_2)/(A_2 - N_{OG}) \quad (48)$$

#### 4—A NUMERICAL EXAMPLE

Although this model treats  $r$  and  $R$  as constants, it can be used to cover the whole start-up period, provided that the feed and product flow-rates are assumed to be unit step functions of time.

The simplest case consists in assuming only one discontinuity in  $r(t^*)$  and  $R(t^*)$ , according to fig. 2. The start-up period is thus divided into three zones:

(a) A «total reflux» zone, where

$$r(t^*) = R(t^*) = 0;$$

(b) A «build-up» zone, where

$$r(t^*) = r, \text{ but } R(t^*) = 0;$$

(c) A «production zone», where

$$r(t^*) = r \text{ and } R(t^*) = R.$$

The transient concentration profiles at  $t_r^*$  and  $t_R^*$  are fitted to  $f(z^*)$ , and this is then used as the initial condition for the subsequent zone.

The concentration profiles computed for a particular case are shown in Table 1. The steady-state profiles indicated for the zones A and B, are those that would eventually be attained if the feed and/or product flow-rates were not started. The profiles at  $t_r = 40h$  for zone B and at  $t_R = 200h$  for zone C, were obtained by fitting the function  $f(z^*)$  to the existing profiles at these times in zones A and B, respectively.

Details of the two fittings at  $t_r$  and  $t_R$  are shown in Table 2. As expected, the fitting at  $t_R$  is more accurate than at  $t_r$ . A two-exponentials function  $f(z^*)$  would result in a better fit for small times, but even the adopted function gives quite acceptable errors.

The evolution with time of the concentration at the bottom of the column during the start-up, is

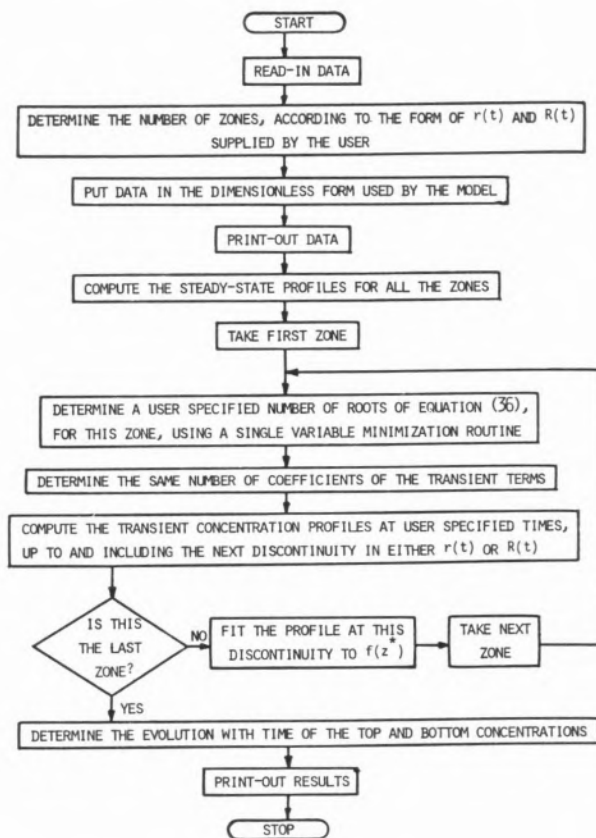


Fig. 4  
Flow chart of STARTUP



shown in fig. 3. The product withdrawal time  $t_R^*$  was kept constant, and five different values of  $t_r^*$  were considered. All the other variables were as indicated in Table 1. This plot shows, by inference, that the quickest path to a given production steady state is obtained by starting the feed stream at  $t^* = 0$  and initiating production as soon as the concentration at the bottom of the column reaches the design level.

## 5 — THE PROGRAM STARTUP

A Fortran IV computer program was written in order to implement the model. A simplified version of the calculation procedure is shown in fig. 4. The program was run on the I.C.C.C. CDC 6400 and Cyber 7314 computers, under the Kronos 2.1 operating system. The program storage requirements are under 21 K, and the total compilation and execution time for the numerical example shown in Table 1 was less than 13 s.

## 6 — CONCLUSION

(a) A new model for the transient operation of a packed column separating a pseudo-binary mixture was developed;

(b) The introduction in the model of a height-dependent initial condition, allows the start-up period to be described, provided that the feed and product flow-rates can be assumed stepwise functions of time;

(c) A numerical example for the simplest case of only one step in  $r(t)$  and one in  $R(t)$ , showed that the total computer costs of the calculation are very small;

(d) More realistic situations in which the feed and product flow-rates are gradually increased, can also be treated in this way, by increasing the number of zones used in the calculation;

(e) It is felt that this calculation procedure may provide a quick and cheap method to optimize the column start-up, given the steady-stage design specifications and an optimization criterion.

## NOTATION

$a_s$	— interfacial area/volume of packing ( $L^{-1}$ )
$A$	— column cross-sectional area ( $L^2$ )
$A_1, A_2, A_3$	— constants defined by (13)
$C(z^*, s_n)$	— coefficients of the transient terms
$D_1(s)$	— function of $s$ defined by (43)
$D_2(s)$	— function of $s$ defined by (44)
$f(z^*)$	— function defined by (13)
$F_m$	— molar feed flow-rate ( $M T^{-1}$ )
$G_m$	— molar gas flow-rate ( $M T^{-1}$ )
$h$	— height of column ( $L$ )
$H$	— volumetric liquid hold-up/volume of packing (—)
$H_{OG}$	— height of overall gas transfer unit ( $L$ )
$K$	— constant defined by (48)
$K_{OL}$	— overall liquid mass transfer coefficient ( $ML^{-2}T^{-1}$ )
$K_{OG}$	— overall gas mass transfer coefficient ( $ML^{-2}T^{-1}$ )
$L_v$	— volumetric liquid flow-rate ( $L^3T^{-1}$ )
$M$	— constant defined by (23)
$N$	— constant defined by (24)
$N_h$	— mass transfer flux of heavy component ( $ML^{-2}T^{-1}$ )
$N_{OG}$	— no. of overall gas transfer units (—)
$P_v$	— volumetric product flow-rate ( $L^3 T^{-1}$ )
$P_1$	— function of $s$ defined by (46)
$P_2$	— function of $s$ defined by (47)
$r$	— constant defined by (25)
$R$	— constant defined by (10)
$r(t)$	— unit step function $\begin{cases} = 0 & \text{for } t < t_r \\ = r & \text{for } t \geq t_r \end{cases}$
$R(t)$	— unit step function $\begin{cases} = 0 & \text{for } t < t_R \\ = R & \text{for } t \geq t_R \end{cases}$
$s$	— Laplace transform variable
$s_n$	— roots of (36)
$S$	— solubility of ammonia ( $M L^{-3}$ )
$t$	— time variable ( $T$ )
$t_r$	— feed starting time ( $T$ )
$t_R$	— product starting time ( $T$ )
$V$	— volume of liquid ( $L^3$ )
$W_m$	— molar waste flow-rate ( $M T^{-1}$ )
$x$	— isotopic fraction of heavy component in liquid phase (no. of moles of $^{15}NH_3$ divided by the sum of moles of $^{15}NH_3$ and $^{14}NH_3$ )
$x_o$	— reference isotopic fraction
$x_B$	— isotopic fraction of the liquid entering the bottom stirred tank
$x_T$	— isotopic fraction in the top tank
$\bar{X}$	— Laplace transform of $x$
$y$	— isotopic fraction of heavy component in the gas phase
$z$	— height variable

## GREEK LETTERS

$\alpha$	— separation factor
$\beta$	— constant defined by (12)
$\gamma_1$	— function of $s$ defined by (41)

$\gamma_2$	— function of $s$ defined by (42)
$\varepsilon$	— $\alpha - 1$
$\eta_1$	— function of $s$ defined by (39)
$\eta_2$	— function of $s$ defined by (40)
$\lambda$	— function of $s$ defined by (38)
$\theta$	— function of $s$ defined by (37)
$\tau$	— time constant
$\Phi$	— transfer function defined by (28)
$\Psi$	— transfer function defined by (29)

### SUBSCRIPTS

m	— molar
v	— volumetric
B	— bottom reflux section
BS	— bottom stirred tank
BL	— bottom time-lag
T	— top reflux section
TS	— top stirred tank
TL	— top time-lag

### SUPERSCRIPTS

*	— dimensionless variable
---	--------------------------

### BIBLIOGRAPHY

- [1] WOLF, D. and COHEN, H., *Can J. Chem. Eng.*, **50**, 621 (1972).
- [2] HUFFMAN, J. R. and UREY, H. C., *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 531 (1937).
- [3] COHEN, K., *J. Chem. Phys.*, **8**, 588 (1940).
- [4] DOSTROWSKI, I., GILLIS, J. and LLEWELLYN, D. R., *Res. Council Israel Bull., L. Farkas Mem.*, **62** (1952).
- [5] ROZEN, A. M., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **107**, 295 (1956).
- [6] BABKOV, S. I., ZHAVORONKOV, N. M., CERNYCH, G. N. and STRELCOV, V., *Kernenergie*, **5**, 219 (1962).
- [7] ELLIEV, YU. E., DEVIATYKH, G. G. and DOZOROV, V. A., *Russ. J. Phys. Chem.*, **37**, 1179 (1963).

- [8] HEINKE, P. and WAGNER, H. G., *Chem.-Ingr.-Tech.*, **38**, 1252 (1966).
- [9] ZHAVORONKOV, N. M., KHOLPANOV, D. P., NIKOLAEV, D. A. and MALYASOV, V. A., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **174**, 646 (1967).
- [10] GUERNIER, G., NIELSEN, J. and ENJALBERT, M., *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 741 (1973).
- [11] KUZNETSOV, A. I. and PANCHENKOV, G. M., *Russ. J. Phys. Chem.*, **41**, 1612 (1967).
- [12] KUZNETSOV, A. I. and PANCHENKOV, G. M., *Russ. J. Phys. Chem.*, **44**, 1177 (1970).

### ACKNOWLEDGEMENTS

*J. J. R. de Sousa wishes to thank the «Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica» for the award of a NATO scholarship, and the University of Coimbra (Portugal) for a leave of absence.*

### RESUMO

*Desenvolve-se um novo modelo linearizado para a operação não estacionária de uma coluna de enchimento aplicável igualmente a condições de refluxo total e de produção. A consideração de condições iniciais dependentes da altura permite a utilização do modelo na optimização da operação de arranque da coluna. Admitindo que as correntes de alimentação e descarga são funções em degrau do tempo, a escala dos tempos pode ser dividida em intervalos finitos nos quais os caudais de alimentação e descarga são constantes. Para cada descontinuidade de qualquer dos caudais, a origem dos tempos é deslocada e o perfil de concentração nesse instante de tempo ajustado a uma função exponencial da altura, envolvendo três parâmetros. Deste modo define-se a condição «inicial» para o intervalo seguinte. No presente artigo esquematiza-se o tratamento matemático utilizado na elaboração do modelo e apresenta-se um exemplo de aplicação. Descrevem-se também pormenores do programa fortran (STARTUP) que implementa o modelo.*



---

## DESIGN OF THE CHEMICAL REACTOR

*The design of the chemical reactor is based on a detailed study of the process, which together with appropriate design procedures and analysis leads to the determination of reactor size at the best operating conditions for the desired rate of production. The detailed study of the process comprises: the reaction kinetics; effect of physical phenomena accompanying the reaction and interaction of the operating parameters on the reaction rate and yield; materials of construction and process economics. This study is followed by the formulation of the process mathematical model which is used to calculate the reactor size for selected set of process parameters. Finally, the optimal reactor size is determined for the best operating conditions based on the mathematical analysis of the model, involving optimization, stability and control, and economic considerations.*

## 1 — INTRODUCTION

The designer of a chemical reactor must possess a thorough knowledge of the subject and be equipped with appropriate tools securing fast and reliable results.

Basic knowledge of the reactor design problem includes:

- (1) Chemical Engineering Thermodynamics (heats of reaction, chemical equilibria);
- (2) Reaction kinetics for homogeneous and heterogeneous systems;
- (3) Laws governing transport processes in the presence of the chemical reaction;
- (4) Fundamentals of optimization, stability and control analysis; and
- (5) Principles of process economics.

Designer's tools comprise:

- (1) Imagination;
- (2) Ability to analyze and synthesize; and
- (3) Sufficient knowledge of advanced mathematics including the use of computers.

Design of the chemical reactor results in an appropriate size of the reactor necessary for the required rate of production at the best operating conditions. The term «best operating conditions» usually refers to:

- (1) the most economic (profitable) commercial operation based on,
- (2) the best operating conditions with regard to the stability and control of the process.

As a rule, then, the final size of the reactor is controlled by the economy of the process.

---

(1) Presented at CHEMPOR' 75 held in Lisbon, 7-12 September 1975 at the Calouste Gulbenkian Foundation Center. Papers presented at this International Chemical Engineering Conference can be purchased directly from Revista Portuguesa de Química (Instituto Superior Técnico, Lisboa I, Portugal) at the following prices per volume sent by surface mail, postage included (in Portuguese Escudos):

Whole set	500
Transport processes	200
Reaction engineering	150
Environmental engineering	150
Management studies	150

This paper was presented at the Reaction engineering section.

## 2 — BASIC METHODS OF REACTOR DESIGN

Two approaches to the reactor design may be recognized:

- (1) The scaling-up method; and
- (2) The mathematical model method.

The first method, being more expensive and less reliable, is losing its applicability to the advantage of the mathematical model method. Accordingly, this paper deals exclusively with the second method of reactor design.

## 3 — THE CHEMICAL REACTOR

For better comprehension of the further design considerations, let's briefly consider essential characteristics of chemical reactors.

The chemical reactor is a vessel in which the chemical reaction takes place. It is furnished with heating and mixing equipment, and instruments permitting control and maintenance of desirable reaction conditions (temperature, pressure, flow rate, initial reactant concentration).

Reactor classification may be based on various methods of reactor operation and properties of the reacting system.

The methods of reactor operation depend upon:

- (1) Mode of reactant contacting;
- (2) Heat exchange with the environment;
- (3) Steadiness of operation;
- (4) Stability of operation;
- (5) Character of mass, heat and momentum distribution in the reacting system (reactor parameters); and
- (6) Degree of deviation from an ideal operation.

Properties of the reacting system that may be used for reactor classification are the following:

- (1) Physical state of reaction participants;
- (2) Presence or absence of a catalyst; and
- (3) Type of the driving force of chemical reaction.

For the homogeneous systems we distinguish three types of reactors with regard to the mode of reactant contacting. They are:

- (1) Batch reactor;

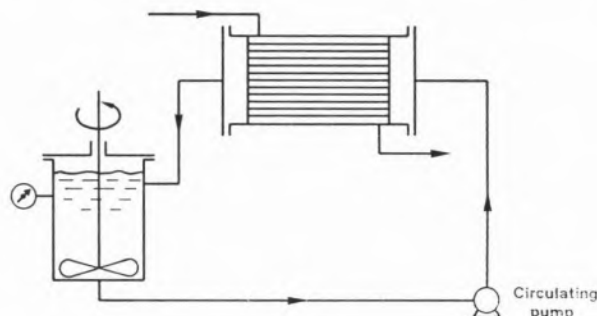


Fig. 1  
Batch reactor with external heating

- (2) Semi-batch reactor; and

- (3) Flow reactors
  - tubular
    - ↗ no recycling
    - ↘ with recycling
  - CSTFR
    - ↗ single
    - ↘ in series

These basic types of homogeneous reactors are shown in figs. 1 through 5. Descriptions of their characteristics and operations may be found in many texts on Chemical Reaction Engineering.

Similar methods of reactant contacting are used in heterogeneous reactions. However, the application of tubular flow reactors to heterogeneous systems is more diversified. The heterogeneous tubular reactor may have various geometric forms (tube, kiln, tower, tunnel, conveyor) in which the solid and fluid phase may contact in  $\uparrow$ ,  $\Rightarrow$  or  $\rightleftharpoons$ .

## 4 — STEADINESS VS. STABILITY

In the steady state reactor operation, the physical and chemical properties (temperature, pressure, velocity, density, reaction, participant concentration, pH, etc.) at any point within the reaction system are independent of time. A good example of the

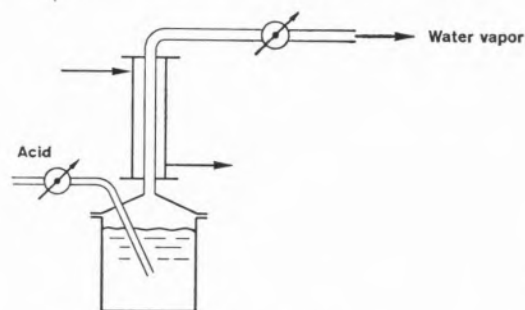


Fig. 2  
Semibatch reactor for alcohol esterification



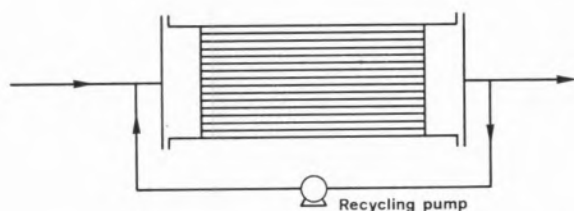


Fig. 3  
Multi-tube flow reactor with recycling

steady state operation is given by a CSTFR at constant temperature, pressure, feed rate and feed composition. An unsteady-state operation is exemplified by batch and semi-batch reactor operations as well as by starting up, shutting down or purging of flow reactors.

The operation of reactor is stable when it is:

- (1) at steady state, and
- (2) after experiencing small changes in process variables, the reactor returns by itself to its original state.

Accordingly, the reactor temporarily at transient state may be stable.

### 5 — CLASSIFICATION OF REACTORS BASED ON THE DRIVING FORCE OF CHEMICAL REACTION

The occurrence of a chemical reaction may be induced by various types of energy (driving force), activating the dormant components of the system. Accordingly, we recognize the:

- (1) thermal,
- (2) radiation,
- (3) photochemical,
- (4) biochemical, and
- (5) nuclear reactors.

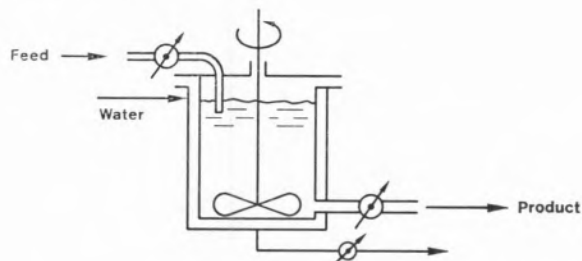


Fig. 4  
CSTFR with a water cooling mantle

### 6 — SELECTION OF THE REACTOR TYPE

No formula is available for the selection of an appropriate type of reactor and its mode of operation for a given process as too many factors, such as the rate of production, level of heat of reaction, physical phases of reaction participants, type of reaction, product quality, stability and flexibility of operation, adaptability of equipment to other purposes and process economics affect the choice of the reactor type. However, the designer's experience, his engineering judgment and thorough knowledge of advantages and disadvantages of various types of reactors may be of great help in making the final decision, which, however, will primarily be based on the economic considerations of the process.

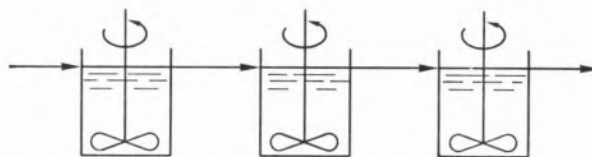


Fig. 5  
CSTFR's in series

A few primitive rules for the reactor selection are listed below:

#### Rate of production

Small:

- |                           |                    |
|---------------------------|--------------------|
| moderate heat of reaction | batch reactor      |
| high heat of reaction     | semi-batch reactor |

High:

- |                           |   |  |
|---------------------------|---|--|
| moderate heat of reaction | { | tubular flow, single CSTFR   |
| high heat of reaction     |   | tubular flow with recycle, CSTFR in series, possibly with intermittent cooling |

#### Type of reaction

A good summary is given by LEVENSPIEL [1], Chapters 6 & 7.

#### Product control

Better in flow reactors.

#### Cost of operation

Lower in flow reactors.

## 7 — DESIGN BY THE MATHEMATICAL MODEL METHOD

The mathematical model method seems to be the most popular method of today's reactor design. It is fast, relatively inexpensive and accurate when reliable data on reaction kinetics, thermodynamics and transport phenomena are available for the process under consideration. The method begins with a detailed theoretical and laboratory study and is followed by the formulation of the mathematical model of the process, describing the model dynamic behavior by a set of differential equations. Analysis of these equations by advanced mathematical methods leads to the determination of the optimal size of reactor operating at the lowest cost for the required rate of production. Because of the differential character of model equations, the model may be directly subjected to the optimization, stability and control analysis. The increasing popularity of the application of the mathematical model to the reactor design is chiefly due to the advent of electronic digital and analog computers which enable the designer to study and analyze the complex interactions of kinetic, thermodynamic and transport phenomena taking place in the chemical reactor.

The equations describing the mathematical model are of semi-empirical nature, i.e., their form obtained from the theoretical considerations of the process or phenomena is well established and only the constants and parameters and their changes associated with the variation of environment of the reacting system must be determined by direct, frequently independent experiment. In this way, these equations have a physical and engineering meaning and when applied to the mathematical model, permit for extrapolation into unexplored parameter regions and design the reactor, including its stability and control, at any feasible condition.

The mathematical model design involves the following steps:

- (1) Preliminary study of the problem;
- (2) Formulation of the model and design procedure; and
- (3) Mathematical analysis of the model behavior with regard to the reactor size, its optimization, stability and control.

## 8 — PRELIMINARY STUDY OF THE PROBLEM

The preliminary study of the problem comprises laboratory experimentation and retrieval and evaluation of library data in the following areas:

- (1) Reaction kinetics;
- (2) Thermodynamics;
- (3) Mass, heat and momentum transport coefficients;
- (4) Methods of reactant contacting for similar processes;
- (5) Methods of heat removal or addition;
- (6) Materials of construction; and
- (7) Process economics.

The purpose of the kinetic studies is to establish stoichiometry and mechanism of reaction, character of elementary steps in complex reactions, orders and specific reaction rates of individual steps, over-all rate expression, selectivity, effect of operational parameters (temperature, pressure, catalyst, ratio of reactants, impurities, method of contacting) and physical phenomena accompanying the reaction on the rate of reaction and its yield.

The thermodynamic study leads to the values of  $C_p$  and  $C_v$  of reacting system, heat of reaction, heat of adsorption (gas-solid catalytic reactions), energy of activation and equilibrium constant via the free energy of reaction

$$\Delta F^\circ = - RT \ln K \quad (1)$$

for various operational conditions.

The study of mass, heat and momentum transport coefficients (diffusivity, thermal conductivity and viscosity) in homogeneous and heterogeneous systems is necessary when a multiple gradient (dispersed parameter) reactor model is used. Reliable data must be established for the whole range of operational conditions. If they cannot be retrieved from the literature or obtained from existing pilot or commercial reactors, they must be carefully evaluated by inter and/or extrapolation of existing data or calculated from verified empirical formulae or theoretical considerations [2]. The thermodynamic and physical properties package data may also be available from big computer systems [3].

In the study of heat removal or addition methods, we are primarily concerned with design and operation of appropriate heat exchange equipment. Design of the heat transfer area for isothermal reactors may represent quite a problem. Control of heat removal and addition in isothermal and programmed reactors must also be studied.

The study of constructional materials comprises material availability, mechanical and thermal properties as well as chemical resistivity. Sometimes search for new or less expensive materials may be necessary.

Design activities must lead to the highest returns or least expensive production. Accordingly, economic optimization of reactor size for the desired rate of production is of primary importance. The designer, therefore, must be well acquainted with cost of reactants, products and wastes; cost of reactor with auxiliary equipment and control instruments; and cost of reactor operation (energy, labor, cooling water, depreciation, overhead, etc.).

## 9 — FORMULATION OF THE MATHEMATICAL MODEL

A set of equations describing the dynamic behavior of the chemical reactor is called the mathematical model of the reactor. The equations themselves are called the design equations and, in general, they comprise the rate expression and the mass, heat, and momentum balance equations. It should be emphasized, however, that a complete description of the mathematical model involves two sets of equations:

- (1) Design equations; and
- (2) Boundary conditions, indicating the limits within which the design equations may be used.

Two types of basic mathematical models are used to represent the behavior of chemical reactors:

- (1) Microscopic (multiple gradient); and
- (2) Macroscopic.

The microscopic model is based on the properties and behavior of the reaction system in an elementary volume of the system and equivalently is called the distributed parameter model. The macroscopic model treats the reaction system as a whole in

which the elementary volume properties (point properties) remain constant in time and space (lumped parameter model). The distributed parameter model comprises the basic microscopic and multiple gradient models, which are two-dimensional for gradients in the axial and radial direction only. The simplified gradient models (multiple gradient models without radial gradients or without any dispersion) are unidimensional models. The lump parameter model is equivalent to the macroscopic model and is zero dimensional.

## 10 — DESIGN EQUATIONS

The design equations for the chemical reactor involve:

- (1) The rate expression;
- (2) Mass balances (total or for individual reaction participants);
- (3) Heat balances (for the total reactor); and
- (4) Momentum balances.

They describe the dynamic behavior of a reaction model and reveal the relations among design parameters with respect to mass, energy and momentum transport within the reactor. The complexity of the design equations depends upon the characteristics of the model. They reduce to a simple set of algebraic equations for the steady state macroscopic model.

The mathematical form of balance equations depends upon several factors, such as:

- (1) Character of variable change (difference, differential, or partial differential);
- (2) Notation used (space coordinates, vector notation, cartesian tensor notation);
- (3) System of coordinates used (cartesian rectangular, cylindrical, spherical); and
- (4) Types of variables (regular, normalized or dimensionless).

## 11 — RATE EQUATION

The rate equation expresses instantaneous rate of chemical reaction per unit of reactor volume or unit catalyst mass and is a basic component of mass and heat balance equations.

The rate equation for homogeneous reactions is usually expressed by the law of mass action. For reactant A in the batch system, it will be:

$$-\frac{dN_A}{Vdt} = k \left( \frac{N_A}{V} \right)^n, \quad V \neq \text{const.} \quad (2)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_c C_A^n, \quad V = \text{const.} \quad (3)$$

where

$N_A$  — moles of reactant A in the system

$V$  — volume of the system

$C_A$  — concentration of A

$t$  — time

$k$  — specific reaction rate

$n$  — order of reaction

In complex, like free radical reactions, the rate expression is based on the rate controlling step and may have quite a complex form.

For the tubular flow reactor, the rate expression converts to:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{-dF_A/F_V}{dV/F_V} = -\frac{dF_A}{dV} = k_c \left( \frac{F_A}{F_V} \right)^n \quad (4)$$

where

$F_A$  — molal flow rate of A

$F_V$  — volumetric flow rate through the reactor

$V$  — reactor volume, and

$$C_A = \frac{F_A}{F_V}$$

For the CSTFR:

$$-\frac{\Delta C_A}{t} = k_c C_A^n \quad (5)$$

where  $t$  is the time of residence.

The rate expression for heterogeneous reactions may be more complex.

For gas-solid fixed bed catalytic reactors

$$r = \frac{(\text{kinetic term})(\text{potential term})}{(\text{absorption term})} \quad (6)$$

based on the Langmuir-Hinshelwood theory of surface reactions.

For the gas-solid non-catalytic reactions, the rate expression has a general form

$$r = \frac{\text{driving force}}{\text{resistance}} \quad (7)$$

and depends upon the rate controlling step which may be the gas film, diffusion through ash layer or chemical reaction. In certain gas-solid reactions, the rate of reaction may be controlled by the rate of heat conduction through the ash layer.

In two immiscible fluid reactors, the chemical reaction takes place at the fluid interface and the rate depends upon the mass transfer rates in both fluids and chemical reaction.

## 12 — MICROSCOPIC TRANSPORT BALANCES

The base for all balance alterations and adjustments for practical purposes is the microscopic balance. It assumes that the system is a continuum and ignores the detailed molecular interactions. The derivatives are based on mass, heat and momentum changes in an elemental volume of the system. The general form of microscopic transport balances is given below:

$$\begin{aligned} \left[ \text{Net accumulation} \right] &= \left[ \text{Input through surfaces of elemental volume} \right] - \\ &- \left[ \text{Output through surfaces of elemental volume} \right] + \left[ \text{Generation inside elemental volume} \right] - \\ &- \left[ \text{Consumption inside elemental volume} \right] \end{aligned} \quad (8)$$

A set of transport balance equations for reactant A in a dilute binary system in a homogeneous microscopic tubular flow reactor in cylindrical coordinates is given in fig. 6.

Mass balance for reactant A in a dilute binary solution

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_A}{\partial t} + \left( V_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{V_\theta}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + V_z \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = \\ & \text{Accumulation} \quad \text{Transport through open surfaces by bulk flow} \\ & = D_{AB} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right] + r_A \\ & \quad \text{Transport through open surfaces by molecular mass diffusion} \quad \text{Generation} \end{aligned} \quad (1)$$

Heat balance

$$\begin{aligned} & \zeta C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + V_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{V_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + V_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \\ & \text{Accumulation} \quad \text{Transport through open surfaces by bulk flow (convection)} \\ & = \kappa \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] - Q \\ & \quad \text{Transport through open surfaces by molecular heat diffusion (conduction)} \quad \text{Consumption} \end{aligned} \quad (2)$$

Momentum balance for z component

$$\begin{aligned} & \zeta \left( \frac{\partial V_z}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_z}{\partial r} + \frac{V_\theta}{r} \frac{\partial V_z}{\partial \theta} + V_z \frac{\partial V_z}{\partial z} \right) = \\ & \text{Accumulation} \quad \text{Transport through open surfaces by viscous diffusion} \\ & = - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial V_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} \right] + \zeta g_z \\ & \quad \text{Transport through open surfaces} \quad \text{Generation} \end{aligned} \quad (3)$$

Notation:

$\zeta$  — molar or mass density  
 $V$  — velocity  
 $\mu$  — viscosity  
 $D$  — diffusivity  
 $\kappa$  — thermal conductivity  
 $C_A$  — concentration of reactant A

$C_p$  — specific heat  
 $t$  — time  
 $T$  — temperature  
 $p$  — pressure  
 $r$  — radius  
 $z$  — axial direction of flow

Fig. 6  
 Microscopic transport balances in cylindrical coordinates for a tubular flow reactor



In deriving these equations the following assumptions were made:

- (1) Newtonian fluid;
- (2) Negligible viscous dissipation;
- (3) The same external force effect on each fluid component;
- (4) Constant  $\zeta$ ,  $\mu$ ,  $D$ ,  $k$  and  $C_p$ .

### 13 — MULTIPLE GRADIENT TRANSPORT BALANCES

Simplification of microscopic balances involving modification of transport coefficients in balance equations leads to the more realistic equations which may be applied to reactor design purposes. In the microscopic approach, these coefficients are calculated by quantum mechanics, equilibrium and non-equilibrium statistical mechanics and classical mechanics. In the multiple gradient models, these coefficients are empirical and must be determined by direct experiment. Semi-empirical equation may be of great value, when available. In the multiple gradient model, one or more parameters (velocity, temperature, concentration) may be dispersed in the axial and/or radial direction. In the maximum gradient model, only temperature and concentration gradients in the axial direction are considered. All radial gradients and dispersions are neglected. The transport balances for the simplified gradient models are based on the following general equation:

$$\begin{aligned} \left[ \text{Rate of accumulation (1)} \right] &= \left[ \begin{array}{c} \text{Net (2) rate of} \\ \text{bulk flow} \\ \text{through open} \\ \text{surfaces} \end{array} \right] + \\ &+ \left[ \begin{array}{c} \text{Net rate of flow} \\ \text{by molecular} \\ \text{transport through} \\ \text{open surfaces} \end{array} \right] + \\ &+ \left[ \begin{array}{c} \text{Net rate of flow} \\ \text{by molecular} \\ \text{transport through} \\ \text{closed surfaces (3)} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Net} \\ \text{rate of} \\ \text{generation} \\ \text{in reactor (4)} \end{array} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

G. F. FROMENT [4] divided fixed bed reactors into two classes: pseudo-homogeneous and heterogeneous. For the homogeneous class, it was assumed that the concentrations of a selected reaction participant and temperatures in the fluid phase and inside the solid particle are the same. In the heterogeneous model, these parameters in the fluid phase and inside the particle are different. Consequently, the balance equations for the first class are similar to those for homogeneous systems, but for the heterogeneous class the balance equations are written separately for the fluid and solid phase.

In the practical application to the reactor design, the multiple gradient balance equations may be considerably simplified.

The momentum balance in batch, semi-batch, short tubular flow and CSTFR's has no significance and can be safely omitted in design.

The basic design equations are derived for tubular flow reactor. However, they may readily be adjusted to batch and semi-batch reactors by deleting insignificant terms.

Furthermore, the heat balance equations should be omitted for isothermal design. Finally, for adiabatic design, the term related to the heat exchange with the environment should be dropped out.

### 14 — BOUNDARY CONDITIONS

Differential equations are integrated within the boundary conditions, which may be determined from the problem statement or actual process. They may be given or inferred from the state of physical transport phenomena at the system boundaries. Written in the form of mathematical equations, they indicate whether the dependent variables at the boundaries are at equilibrium or whether some transport of mass, heat and momentum takes place.

(1) Accumulation = - depletion.

(2) Net input = input-output

(3) Heat transport by conduction.

Mass transport by diffusion, osmosis, molecular sieves.

(4) Generation = - consumption.

Another type of boundary condition is based on the process rate at the boundary, expressed in the form of an appropriate driving force divided by resistance, with an interphase transport coefficient, like in Newton's law of cooling.

The boundary conditions and/or end (initial and final) conditions determine the realistic limits of applicability of differential equations. In general, we need a set of  $n$  boundary conditions for each  $n$ th derivative with respect to time or space.

The selection of a coordinate system for design equations may be influenced by boundary conditions.

## 15 — MACROSCOPIC TRANSPORT BALANCES

The simplest reactor model is the macroscopic model. It is formulated in the following manner:

- (1) Time is the only variable;
- (2) No spatial gradients are included in the mathematical description of the model;
- (3) Dependent variables such as concentrations, temperature and velocity are not functions of the position but are expressed as average values over the reactor volume (batch, CSTFR) or inlet and exit streams (tubular reactor);
- (4) Flow is in one direction only.

These assumptions simplify considerably the mathematical description of the model, but also conceal a lot of information, valuable to the design.

The general form of the transport balance equation is given in eq. (10).

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Rate of} \\ \text{accumulation} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Net rate of} \\ \text{bulk flow} \\ \text{through open} \\ \text{surfaces} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Net rate of flow} \\ \text{by molecular} \\ \text{transport through} \\ \text{closed surfaces} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Net} \\ \text{rate of} \\ \text{generation} \\ \text{in reactor} \end{array} \right] \quad (10)$$

## 16 — CALCULATION OF THE REACTOR SIZE

### 16.1 — DESIGN RESTRICTIONS

Before starting the reactor size calculations, the designer must carefully consider limitations imposed on the process variables and/or design parameters by the character of the process.

These restrictions are of two types [5]:

- (1) Internal, controlled by the designer; and
- (2) External, imposed by agencies, outside of the designer control (management, government or nature).

Internal restrictions arise from the laws of conservation of mass, heat, and momentum; certain well established design relations (shape of the cylindrical reactor); standardized sizes of pipes, metal sheets and thickness of heat insulation materials; realistic values of operating parameters (temperature, pressure, velocity, reactant ratio) and properties of construction materials.

External limitations include rate of production, product quality, legal product specification, steam pressure and temperature of the cooling water.

### 16.2 — DESIGN EQUATIONS

Calculation of the reactor size is based on the product distribution equations and desired rate of production. The product distribution equations represent integrated forms of design equations and show the relation between the degree of conversion of a selected reactant and design parameters like time of residence (tubular reactor length or catalyst weight), temperature, etc. In the case of simple operations, like a single isothermal CSTFR, this relation reduces to the dependence of the exit concentration from the time of residence.

It should be remembered that the design equations involve a wide variety of equation types:

- (1) Algebraic equations for certain macroscopic models like the steady state isothermal CSTFR (difference equations);
- (2) Differential equations for batch and plug flow tubular reactors;

- (3) Differential-difference equations for transient operations of CSTFR's;
- (4) Partial differential equations for semi-batch, transient and microscopic and multiple gradient reactors.

Although a dozen of analytical methods are available to solve a set of ODE's, the numerical methods and computers must be used in the case of more complex reactions. The degree of difficulty is rapidly increasing for transient and multiple gradient models.

The exit conversion, time of residence and the desired rate of production are the basic values, necessary to calculate the reactor size at specified operating conditions.

## 17 — MATHEMATICAL ANALYSIS OF DESIGN EQUATIONS

The purpose of mathematical analysis of design equations is to better comprehend dynamic behavior of the model and to establish the effect of interactions by process variables and parameters on the yield of reaction, product quality, process economics, reactor stability and control. Four approaches to the analysis of design equations will be discussed in the following sections. They are:

- (1) Process optimization;
- (2) Reactor stability;
- (3) Control; and
- (4) Statistical sensitivity analysis.

## 18 — PROCESS OPTIMIZATION

The modern reactor design should lead to the highest yield, highest product quality, least expensive production or highest monetary returns. This may be achieved by the application of the principles of optimization in various stages of the design project.

In engineering work we distinguish two types of optimization criteria:

- (1) Technical (yield, quality of product); and

- (2) Economic (level of profit or investment).

It is easy to guess that the technical criteria are nothing else but the disguised economic criteria.

## 19 — APPLICATION TO REACTOR DESIGN

Even a brief description of methods and techniques of optimization is far beyond the scope of this paper. There are well presented methods and techniques in many good books on this subject and numerous papers published in the last decade. The books of BEVERIDGE and SCHECHTER [5], DENN [6] and DOUGLAS [7] are recommended.

## 20 — OPTIMIZATION BY COMPUTER SIMULATION

The computer approach to the study of dynamic behavior of the reactor is called computer simulation. It is based on computer solution of design equations leading to time-varying curves of concentrations, temperature, flow rates, initial concentration ratios, etc. and their analysis with respect to the objective function [3].

## 21 — CALCULATION OF THE OPTIMAL REACTOR SIZE

The ultimate purpose of reactor design is to create the best reactor for the desired production. Engineering optimization criteria are satisfied with the smallest reactor producing at the highest rate the high quality product. However, the production of chemicals is unquestionably an economic process and cost of the reactor and of its operation is directly or indirectly related to the overall economy of the plant. Consequently, the design must also satisfy the economic criteria which may involve the smallest unit cost of product, smallest total cost of operation or highest gross profit of the production unit.

To solve this problem, we have to formulate an expression for the economic objective function (reactor profitability) in terms of the capital invested, operating costs, sales income, required production

rate, steady state mass and heat balances, and values of input stream properties [1]. Optimal solution of thus obtained equation leads to the optimal value of conversion, which, in turn, may be used to the optimal (economically) size of the reactor.

Now, the optimal reactor must pass the test of stability and control.

## 22 — STABILITY ANALYSIS

When a system at equilibrium is subjected to the action of a new force, the reaction of the system may follow four ways:

- (1) The trajectory of the system motion, after a small disturbance, tends to return to the original state of the system and remains at it or in its vicinity an infinite time. This system is called a stable one.
- (2) The system is asymptotically stable when the trajectory of the system motion after a small disturbance returns asymptotically to the original state of the system.
- (3) The system is asymptotically stable at large when after any disturbance it returns asymptotically to the origin.
- (4) The unstable system, after disturbance, moves away from the original state and never returns.

The stability of reactor is determined by the stability analysis of the following phenomena related to the design and operation of reactor:

- (1) Stability of design equations;
- (2) Stability of numerical solutions if the design equations cannot be solved analytically;
- (3) Parametric sensitivity;
- (4) Multiplicity of steady states.

The stability of design equations may often be determined by analytical methods. These involve:

- (1) Input-output approach (graphical method);
- (2) Use of matrix algebra;
- (3) Use of the differential operator;

- (4) Analysis via the transfer function (Laplace transform space);
- (5) Use of the Lyapunov methods; and
- (6) Special techniques.

Application of these methods to stability of chemical reactors can be found in many fine texts on stability. The matrix algebra method seems to be quite popular [7]. If the optimum economic steady state reactor design is found unstable even in certain ranges of operation only, the change of the operating conditions or application of an appropriate controller is necessary.

## 23 — PARAMETRIC SENSITIVITY

A study of BILOUS and AMUNDSON [8] revealed that even small changes in reactor parameters, such as wall temperature, feed dilution and wall heat transfer coefficient may affect considerably the reactor temperature profile and cannot be ignored in the control design of a reactor. Provisions should be made to keep the parameter in question close to its critical value to obtain the desired rate and quality of product.

## 24 — MULTIPLICITY OF STEADY STATES

Certain combinations of feed composition and reactor temperature lead to more than one steady state solution. As a rule, the even numbered steady states are unstable. The Van Heerden study of CSTFR (I & EC, 45, 1242, 1952) revealed existence of three steady states, whereas computations of Copelovitz and Aris (CES, 25, 906, 1970) show 15 steady states for a catalyst particle.

## 25 — STABILITY REGIONS

Existence of multiple steady states may considerably complicate the reactor stability analysis. To ease this problem, the stability region graphs are being introduced. Such a graph, developed by McGOVIN



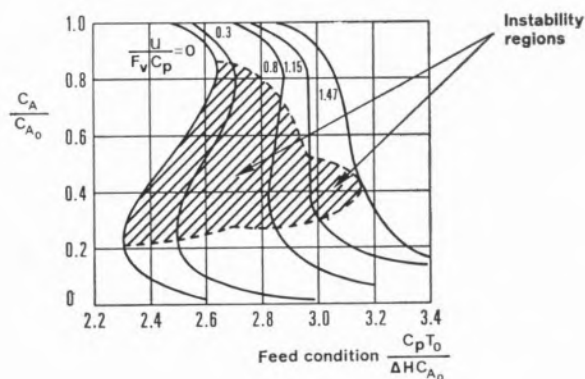


Fig. 7  
Instability regions for a CSTFR

and PERLMUTTER [9] for the temperature dependent CSTFR is shown in fig. 7. In this plot, the operating conditions for the selected values of

$$\frac{u}{F_v C_p}$$

in

$$\frac{C_A}{C_{A_0}}$$

vs. feed condition as

$$\frac{C_p T_0}{\Delta H C_{A_0}}$$

coordinates are shown. In this plot

- $C_{A_0}$  — Initial concentration of reactant A  
 $T_0$  — Feed temperature  
 $C_p$  — Specific heat of the reacting system  
 $F_v$  — Volumetric rate of flow  
 $\Delta H$  — Heat of reaction

## 26 — REACTOR CONTROL

The purpose of process control is to maintain the desirable (optimal) producing conditions by means of mechanical or electronic equipment. Two control systems are in general use:

- (1) The closed-loop system (feed-back control);
- (2) The open-loop system (feed-forward control).

The selection and installation of the control equipment involves the following steps:

- (1) Selection of appropriate mode of control by dynamic analysis of individual streams to be controlled;
- (2) Choice of control equipment: pneumatic or electronic. Hence, the cost of equipment and its maintenance might be a decisive factor;
- (3) Location of appropriate controllers for particular jobs;
- (4) Adjustment of controller constants for the best responses of the control system.

## 27 — OPTIMAL CONTROL

Steady state optimal control. Let's suppose that the stability analysis of our optimally designed reactor indicates that the reactor is practically stable and operates at steady state. However, plant management wants to secure the highest rate and quality of production and insists on elimination of time fluctuations in input streams like feed composition and its temperature. In such cases, the designer has to provide suitable controllers to manipulate these inputs (control variables) in order to maximize the reactor production and ensure the highest profit for the operation.

Unsteady state optimal control. When the dynamic stability analysis reveals that the optimal steady state design is totally unstable or is unstable for a fraction of time of operation, then steady state optimal control must be used. It will be based on the stability analysis of the system including an appropriate controller.

## 28 — STATISTICAL SENSITIVITY ANALYSIS

In the solution of design equations, we use numerical values of design parameters like rate constants, reaction orders, energies of activation, temperature (in the case of isothermal reactors), initial conditions and transport coefficients, whose reliability may frequently arise some doubt. The statistical sensitivity analysis [10] explores the question of how



the parameter uncertainties propagate into output-variable uncertainties. It is based upon Taylor series approximations for the variance and expected value of the output variables of the model. The first partial derivatives of the output variables with respect to each parameter are determined from the model structure. Determination of these derivatives and formation of the sensitivity matrix is the essential part of the technique. The solution of the sensitivity matrix leads to a set of linear equations, indicating relationships between time and individual parameters, which provide necessary information to determine the variance of the output. The statistical sensitivity analysis is limited to reactors, modeled in terms of a set of nonlinear, ordinary differential design equations.

## REFERENCES

- [1] LEVENSPIEL, O., «Chemical Reaction Engineering», 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1972.
- [2] HIMMELBLAU, D. M. and BISCHOFF, K. B., «Process Analysis and Simulation», John Wiley and Sons, New York, 1968.
- [3] MOTARD, R. L., SHACHAM, M. and ROSEN, E. M., *A. I. Ch. E. (Am. Inst. Chem. Engrs.) J.*, **21**, 417 (1975).
- [4] FROMENT, G. F., Proc. 5th Europ./II Intern. Symp. Chem. React. Eng., Amsterdam, 1975, p. A5-1.

- [5] BEVERIDGE, G. S. G. and SCHECHTER, R. S., «Optimization: Theory and Practice», McGraw-Hill, New York, 1970, p. 27.
- [6] DENN, M. M., «Optimization by Variational Methods», McGraw-Hill, New York, 1969.
- [7] DOUGLAS, J. M., «Process Dynamics and Control», Vol. 1, Prentice-Hall, New York, 1972.
- [8] BILOUS, O. and AMUNDSON, R. N., *A. I. Ch. E. (Am. Inst. Chem. Engrs.) J.*, **2**, 117 (1956).
- [9] MCGOVIN, G. and PERLUMTTER, W., *A. I. Ch. E. (Am. Inst. Chem. Engrs.) J.*, **17**, 831 (1967).
- [10] ATHERTON, R. W., SCHAIKNER, R. B. and DUCOT, E. R., *A. I. Ch. E. (Am. Inst. Chem. Engrs.) J.*, **21** 441 (1975).

## RESUMO

*O projecto do reactor químico baseia-se num estudo pormenorizado do processo o qual, juntamente com as análises e cálculos adequados, conduz à determinação das dimensões do reactor nas condições de operação óptimas e para o ritmo de produção desejado. O estudo do processo compreende: a cinética da reacção; efeito nas velocidades de reacção e rendimento dos fenómenos físicos que acompanham a reacção e das interações entre os parâmetros operatórios; materiais de construção e economia do processo. Depois deste estudo formula-se um modelo matemático do processo que se utiliza no cálculo das dimensões do reactor para um grupo de parâmetros do processo pré-seleccionado. Finalmente faz-se o cálculo da dimensão óptima do reactor para as condições de operação óptima, com base na análise matemática do modelo que envolve a consideração de aspectos de optimização, de estabilidade, de controle e económicos.*

A. J. BIDDLESTONE

K. R. GRAY

Department of Chemical Engineering  
University of Birmingham  
B15 2TT — Birmingham — U. K.



---

## COMPOSTING OF ORGANIC WASTES <sup>(1)</sup>

*Composting provides a means of converting the organic wastes of modern society into a humic material of importance to the maintenance of soils in a state of adequate fertility. The paper reviews the chemical and physical parameters which need consideration in the design of a practical composting process.*

### 1 — INTRODUCTION

Composting is the decomposition of organic material by a mixed microbial population in a moist, warm, aerobic environment.

In Nature organic materials, present on the soil surface, are degraded slowly by microbial action. This natural process can be accelerated by gathering the material into heaps and promoting composting. The heat of decomposition is partly conserved and the temperature of the material rises above ambient conditions.

The development of modern industrial society has created the problem of the disposal of municipal refuse and sewage sludge while the recent trend to intensive stock rearing in agriculture has produced a serious problem over the disposal of farm effluents. Composting at present contributes very little to the overall disposal of wastes. Improved processing techniques, and a likely demand for humus for the soil, should see an increased use of this means of satisfying the major oxygen demand of unstable, putrescible organic materials. A wide range of wastes — plant remains, animal manures, sewage sludge, and the major part of municipal refuse — could be converted to the stable end product, humus. The conversion of wastes into a useful end product must appear attractive at a time of escalating costs for raw materials and energy.

### 2 — THE FUNDAMENTAL PROCESS

A simplified version of the overall process flowsheet for composting is given in fig. 1. This illustrates the

---

<sup>(1)</sup> Presented at CHEMPOR' 75 held in Lisbon, 7-12 September 1975 at the Calouste Gulbenkian Foundation Center.

Papers presented at this International Chemical Engineering Conference can be purchased directly from Revista Portuguesa de Química (Instituto Superior Técnico, Lisboa 1, Portugal) at the following prices per volume sent by surface mail, postage included (in Portuguese Escudos):

Whole set	500
Transport processes	200
Reaction engineering	150
Environmental engineering	150
Management studies	150

This paper was presented at the Environmental engineering section.

## 2.1 — BIOCHEMICAL ASPECTS

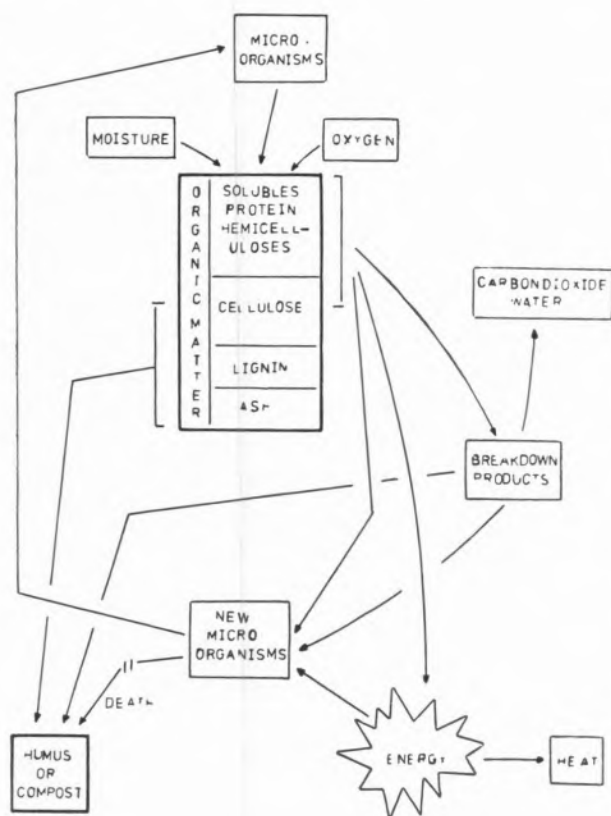


Fig. 1  
The composting process

Organic wastes suitable for composting vary from the highly heterogeneous material present in municipal refuse/sewage sludge to virtually homogeneous wastes from food processing plants. However, these wastes, whether of agricultural, industrial, or municipal origin, are mixtures of sugars, proteins, fats, hemicelluloses, cellulose, lignin and minerals in a wide variety of concentrations, as shown in Table 1.

In animals the manure composition depends on the type of animal and its feed. In plants, the concentrations depend on the type of plant, its environment, and very much on its age. Fresh green material, such as young grass, contains a lot of water-soluble matter, proteins and minerals. As the plant ages, minerals tend to return to the soil and low molecular weight compounds are converted to the polymers—hemicelluloses, cellulose and lignin.

Hemicelluloses are polysaccharides of about 50 to 150 sugar units which are fairly susceptible to attack by micro-organisms. Cellulose is a much larger polymer of about 1000 to 10 000 units which is significantly more resistant. Lignin is the very tough cell wall material and is extremely resistant to attack, being the last material to degrade in composting.

interactions between the organic waste, the micro-organisms, moisture and oxygen. The heterogeneous organic material will normally have an indigenous mixed population of micro-organisms derived from the atmosphere, water, or soil. Once the moisture content of the wastes is brought to an appropriate level and the mass aerated, microbial metabolism speeds up. In addition to oxygen and moisture, the micro-organisms require for their growth and reproduction a source of carbon (the organic waste), macro-nutrients such as nitrogen, phosphorus and potassium and certain trace elements. Energy is obtained by biological oxidation of part of the carbon; some of this energy is used in metabolism, the remainder is given off as heat.

The end product, compost, is made up of the more resistant residues of the organic matter, breakdown products, dead and some living micro-organisms, together with products from further chemical reaction between these materials.

Table 1

Compositions of organic matter

Fraction	% in dry weight	
	Plants	Manures
Hot/Cold Water Solubles — sugars, starches, amino acids, aliphatic acids, urea and ammonium salts	5-30	2-20
Ether/Alcohol Solubles — fats, oils, waxes and resins	5-15	1-3
Proteins	5-40	5-30
Hemicelluloses	10-30	15-25
Cellulose	15-60	15-30
Lignin	5-30	10-25
Minerals (Ash)	1-13	5-20

Table 2  
Organisms involved in composting [1]

Genus		Numbers per gram of moist compost
Microflora	Bacteria	$10^8$ - $10^9$
	Actinomycetes	$10^5$ - $10^8$
	Fungi	$10^4$ - $10^6$
	Algae	$10^4$
	Viruses	?
Microfauna	Protozoa	$10^4$ - $10^5$
Macroflora	Fungi, e.g. <i>Coprinus</i> spp.	
Macrofauna	Nematodes (eelworms), Mites, Ants, Springtails, Millipedes/Centipedes, Spiders/Beetles, Earthworms	

Composting is partly a breaking-down process and partly a building-up one. The key point is the cell wall of the micro-organism attacking the material. Low molecular weight materials — the water solubles — can pass through the wall and then take part in cell metabolism, providing energy and being built up into the larger polymers. The high molecular weight components of the organic wastes cannot pass through the cell wall and are useless, as they stand, as food for the micro-organisms. In these cases the micro-organisms are able to exude extra-cellular enzymes which hydrolyse the polymers into short lengths which are the basic sugar units. Only a proportion of the micro-organisms can carry out the hydrolysis, but virtually all can assimilate the resulting fragments.

## 2.2 — MICROBIOLOGY

Composting is a dynamic process which is brought about by the combined activities of a rapid succession of mixed microbial populations. Each of these populations is suited to an environment of relatively limited duration and each is active in the decom-

position of one particular type or fraction of organic material.

Some idea of the types and numbers of organisms involved in composting is given in Table 2. These represent both the plant and the animal kingdoms. Each named microflora is a genus within which may be hundreds of different species. The species can be sub-divided by the temperature ranges of their activity, psychrophiles preferring temperatures below 20 °C, mesophiles 20 to 40 °C and thermophiles above 40 °C. The macroflora and macrofauna which flourish during the final stages of composting are essentially mesophiles.

Although the bacteria are present in vast numbers, they are of very small size and probably represent less than half the total microbial protoplasm present. They normally need moist conditions for active growth, but some species form endospores which can withstand considerable heat and desiccation and then grow when environmental conditions are more favourable. Alexander estimates that some 2000 species of bacteria are present in composting masses [1].

The thermophilic fungi, which probably carry out most of the degradation and represent the bulk of the protoplasm, are a relatively well-defined group which have been isolated by several workers. They show optimum growth in the temperature range 45 to 50 °C and die out above 60 °C.

The thermophilic actinomycetes have been much less studied than the fungi and their behaviour is less predictable. They develop far more leisurely than most bacteria and fungi and are rather ineffective competitors when nutrient levels are high. However, they are capable of growth at higher temperatures than the thermophilic fungi and can become abundant or even dominant at the higher temperatures reached in composting.

## 2.3 — TEMPERATURE-TIME PATTERN

Decomposition of plant and animal remains on the ground is carried out at ambient temperature by the mesophilic strains of the micro-organisms. However, when organic wastes are gathered into heaps, the insulating effect of the heaps leads to a conservation of heat and a rise in temperature. The maximum

temperature reached, and the time taken to achieve it, depend on many process factors — the composition of the organic wastes, the availability of nutrients, moisture content, size of heap, particle size, and the degree of aeration and agitation.

The process may be divided into four stages — mesophilic, thermophilic, cooling down and maturing (fig. 2).

At the start of the process the mass is at ambient temperature and is usually slightly acidic. As the indigenous mesophilic organisms multiply the temperature rises rapidly. Among the products of this initial stage are simple organic acids; these cause the drop in pH shown in fig. 2.

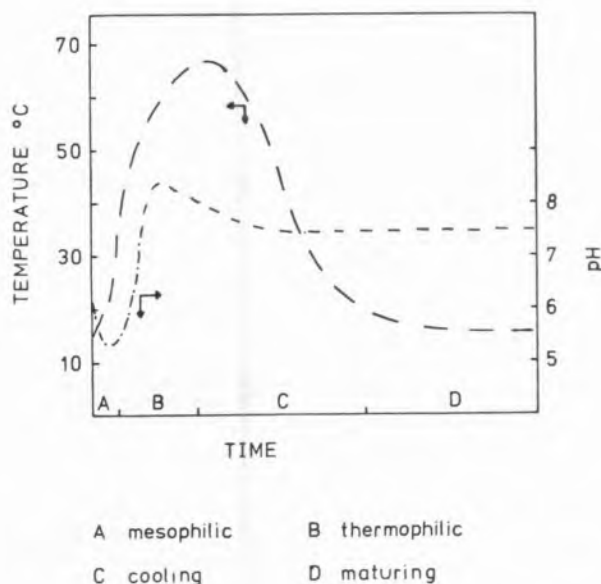


Fig. 2

Temperature and pH variation with time

At temperatures above 40 °C the activity of the mesophiles falls off and the degradation is continued by the thermophiles; the pH becomes alkaline and ammonia may be liberated if excess readily available nitrogen is present. At 60 °C the thermophilic fungi die off and the reaction is kept going by the spore-forming bacteria and the actinomycetes: FORSYTH and WEBLEY [2] showed that the cellulose and lignin fractions were scarcely attacked at temperatures over 60 °C but waxes, proteins and hemicelluloses

were readily degraded. As the rapidly degradable material becomes used up the reaction rate slackens, until eventually the rate of heat generation becomes less than the rate of loss from the surface of the heap and the mass starts to cool down.

At this point in an adequately agitated heap the material is said to have reached «stability». The easily convertible materials have been decomposed, the major oxygen demand has been met, the material is no longer attractive to flies and rats and it will not give off bad odours, because the readily accessible nitrogen and sulphur have been bound up in new micro-organisms. In a mechanised composting plant this stage takes 3-5 days, after which time the material can be put into outside heaps without incurring serious risks to public health.

Once the temperature falls below 60 °C the thermophilic fungi from the cooler margins of the mass can re-invade the heap centre and commence their major attack on the cellulose.

The hydrolysis and subsequent assimilation of the polymeric materials is a relatively slow process; hence the rate of heat generation decreases still further and the temperature falls towards ambient. At about 40 °C the mesophilic organisms recommence activity, either from heat-resistant spores or by re-invasion from outside. The pH drops again slightly but usually remains on the alkaline side of neutrality.

The first three stages of the composting cycle take place reasonably quickly, being over in a matter of days or weeks. The final stage, maturing, normally requires a period of months. This takes place at ambient temperature with mesophilic organisms pre-dominating and macrofauna appearing. BURMAN [3] postulated that during the final stage of the composting process many antagonistic and predatory relationships develop among the macro and microflora and fauna; moreover, there is a pronounced formation of antibiotics which affect many of the organisms present. Heat evolution and weight loss are small. During this period complex secondary reactions of condensation and polymerization are taking place which give rise to the final end product, humus, and more particularly the stable and complex humic acids.

The composted material is said to have reached «maturity» when it will not warm up on turning, nor go anaerobic on storage, nor rob nitrogen from



the soil when incorporated with it. The carbon to nitrogen (C:N) ratio of the product falls to about 10:1, the value present in the cells of micro-organisms.

### 3 — PROCESS PARAMETERS

The composting of organic wastes is a dynamic and extremely complicated ecological process, in which temperature, pH and food availability are normally constantly changing. In consequence, the numbers and species of organisms responsible also change markedly. The rate of progress towards the relatively stable end product, humus, is dependent on a number of interrelated environmental factors. These include particle size, nutrients, structural strength of the material, moisture content, agitation, aeration, pH and heap size.

Nature is very obliging, so that if a mass of organic material is thrown into a heap it will eventually be turned into humus. However, it may take a very long time and may give off offensive odours en route due to anaerobic conditions. Accordingly, it is desirable to adopt the best operating conditions allowed by the economics of the operation in hand.

A process flow diagram of an elaborate plant for composting municipal wastes is depicted in fig. 3. This shows that several operations may be carried out before and after the fermentation stage. The degree of complexity of an actual plant, and the quality of the final product, depend chiefly on the level of capital investment that the local authority is prepared to make.

The diagram illustrates the stages of feed preparation which are often desirable — reception, separation, size reduction, moisture adjustment and nutrient addition.

For treating farm and garden wastes, and for preparing mushroom substrates, far simpler systems are employed.

#### 3.1 — SEPARATION

It is in the long term interest of composting as a major waste disposal process that the final product, when used on the land, should be of as high a quality

as possible, with a minimum of mineral matter. This is of particular importance when handling municipal wastes, the composts prepared from which can contain significant amounts of trace metals such as copper, lead, nickel and zinc. Consequently, with municipal wastes it is desirable to remove as much glass, metal, plastic and other debris as is economically possible and leave a substantially pure organic feedstock for composting. It appears to be preferable to remove the inorganic materials from the feed rather than from the final compost. Otherwise, free metals and salts are attacked by the micro-organisms and by the organic acids liberated early in the composting reaction: metal ions can then become bound into the humic acid and the other organic complexes.

#### 3.2 — SIZE REDUCTION

A fairly small initial particle size aids rapid decomposition by providing greater surface for

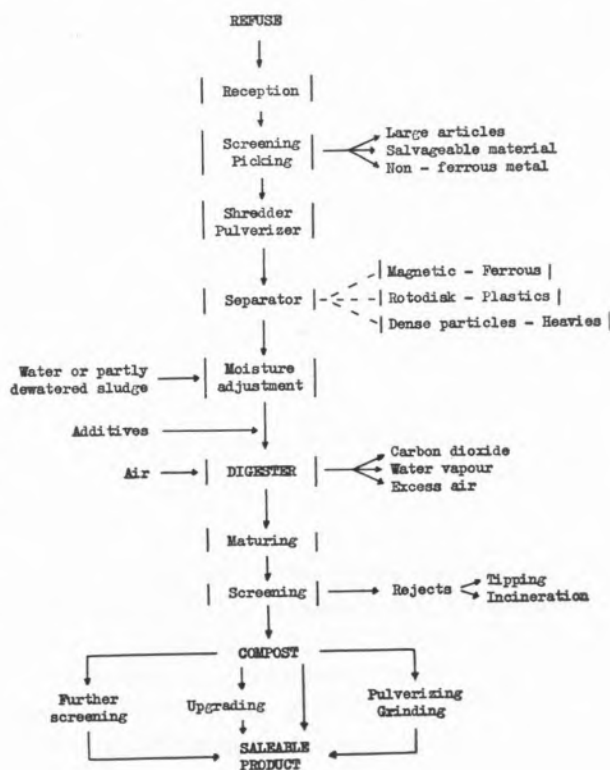


Fig. 3  
Process flow diagram — municipal wastes

microbial attack. It also reduces the depth for oxygen diffusion and microbial advance within the particle, aids the homogenizing of an initially heterogeneous material and improves insulation. On the other hand, too fine a particle size will involve very small inter-particle voids. These will impede the diffusion of O<sub>2</sub> to, and CO<sub>2</sub> from, the sites being attacked, especially during the thermophilic stage of composting when oxygen consumption is highest. This consideration is particularly important in heaps and windrows (elongated heaps) relying on natural aeration, rather than on a forced air supply.

Additionally, it is important that when used on the land, particularly for opening up heavy clay soils, the product should not be of a dust-like consistency but should contain a significant proportion of lignin/cellulose residues of about 0.5 cm screen size.

Accordingly, the size range to which feed material should be comminuted is approximately 1.5-7.5 cm, the lower end being appropriate to forced aeration and adequately agitated systems, the upper end to heaps and windrows. After composting and reasonable maturing most of the organic material should break down to particles below 0.25 cm screen size. The major methods of size reduction for refuse are hammer milling, rasping and self abrasion/attrition in rotating drums [4].

### 3.3 — NUTRIENTS

Nitrogen is the major nutrient required by microorganisms in the assimilation of the carbon in organic wastes. Phosphorus is next in importance, while potassium, magnesium, sulphur, calcium and trace quantities of several other elements all play a part in cell metabolism. The subject is well discussed by ALEXANDER [1].

Alexander postulates that between 20 % and 40 % of the carbon substrate in the feed is eventually assimilated into new microbial cells in composting, the remainder being oxidized to CO<sub>2</sub> in the energy-producing processes. However, these cells contain approximately 50 % carbon and 5 % nitrogen on a dry weight basis. Accordingly, the requirement of nitrogen in the feed is 2-4 parts per 100 of initial

carbon, i.e. a C:N ratio between 25:1 and 50:1. If the initial C:N ratio is greater than this the microorganisms must go through many life cycles, oxidizing off the excess carbon until a C:N ratio of 10:1 is reached: the result is that much extra time is needed, and a smaller quantity of final compost is obtained. With lower than optimum initial C:N ratios, nitrogen will probably be lost as ammonia, especially at high temperatures and in forced aeration conditions.

Fairly extensive trials on the composting of municipal wastes have been carried out at the University of California [5] and an optimum C:N ratio of 30 to 35:1 deduced; higher values slowed the rate of decomposition, lower ones resulted in nitrogen loss.

In practice, waste organic materials amenable to composting have a wide range of nitrogen contents and C:N ratios, as shown in Table 3. Some materials, e.g., fresh grass clippings, contain more than adequate nitrogen, while others, e.g. wheat straw, sawdust, and paper, contain very little and require supplementation for rapid decomposition.

Phosphorus is the nutrient next in importance to nitrogen. From a knowledge of the N:P ratio in microbial cells a C:P ratio of 75 to 150:1 in the initial feed is recommended. Some workers are convinced of the efficacy of extra phosphatic material.

It would appear advantageous to optimize the concentration of the N and P in the feed to a compost process. This would result in a faster rate of degradation, a larger quantity of product humus due to less carbon substrate being oxidized to carbon dioxide, and a higher nutrient value of the end product. The extra nutrients could be added to the feed material as sewage sludge, suitable organic wastes, basic slag or mineral or artificial fertilizers.

The other nutrients are required in substantially smaller quantities than the N and P; they would normally be present in sufficient amount in mixed waste materials of agricultural or municipal origin.

### 3.4 — OTHER ADDITIVES INOCULA

In some circumstances the addition of other materials to the organic waste may be necessary. Soil is some-

Table 3

*Approximate nitrogen content and C/N ratios for some compostable materials (dry weight basis) [6]*

Material	Nitrogen %	C/N ratio
Urine	15-18	0.8
Blood	10-14	3
Mixed slaughterhouse wastes	7-10	2
Night soil, animal manures	5.5-6.5	6-10
Sewage sludge	5-6	6
Young grass clippings	4.0	12
Cabbage	3.6	12
Grass clippings (average, mixed)	2.4	19
Farmyard manure (average)	2.15	14
Seaweed	1.9	19
Potato haulms	1.5	25
Combined refuse	1.05	34
Wheat/Barley straws	0.4-0.5	100
Fresh sawdust	0.11	500
Newspaper	nil	$\infty$

times added as a diluent in order to reduce the peak temperature and limit the loss of ammonia.

When the feed has little structural wet strength or is sticky, the addition of stiffer material may be necessary in order to hold open passages for air movement.

Exposed compostable materials normally contain a large number of different types of bacteria, actinomycetes, fungi, and other living organisms. They also usually contain, at least in admixture, all the necessary macro and micronutrients to enable the composting reactions to take place.

Nevertheless, there has been, and undoubtedly still

is, controversy over whether the inoculation of such wastes with either bacterial cultures or herbal or chemical promoters is of any assistance in hastening decomposition or in producing a better end product.

The subject of the worth of additives and inocula is still unproven either way. The process of composting is so complicated, and the currently available techniques for analyzing biochemical changes and compost quality are so rudimentary, that the subject may remain contentious for many years.

### 3.5 — MOISTURE CONTENT

Micro-organisms require a certain amount of water for their metabolism, in which it is used as a transport medium for soluble feed materials and waste products from the reaction. Organic matter can absorb a considerable amount of water, and even at 50 % moisture content the particle surface often appears dry.

The upper level of moisture conducive to good composting depends greatly on the structural wet strength of the organic feed. Weak materials e.g. paper, collapse readily on composting; in the presence of excess moisture the pores fill with water, oxygen diffusion is restricted and anaerobic conditions set in. Rigid materials e. g. straw, retain their wet strength for a long time, until most of the wall fibres have been degraded; consequently they can be composted with initial moisture contents of as much as 85 %. In practice the optimum range is 50-70 %, the lower figure applying to composting in static heaps or windrows and the upper figure permissible in mechanically agitated systems with forced air injection.

### 3.6 — AGITATION

The composting process can be speeded up by the judicious use of agitation. Movement of the material aids aeration, especially in heaps and windrows, introducing a fresh supply of air into the middle of large masses where diffusion alone has been insufficient to maintain high O<sub>2</sub> and low CO<sub>2</sub> levels.

Agitation assists homogeneity of the composting mass, aiding an even spread of organic materials and nutrients. It will cause particles to rub together, leading to abrasion, size reduction and the exposure of unattacked material. It also assists the uniformity of temperature, preventing overheating in the centre of large masses and reducing cooling at exposed surfaces. Some degree of agitation is consequently vital when handling materials bearing pathogens, in order to expose the latter to thermal destruction.

On the other hand, too much agitation can lead to excessive loss of heat and moisture at the heap surfaces. Additionally, it can cause shearing of both fungal and actinomycete mycelium, thereby reducing the rate of metabolism of these organisms. Periodic agitation is the best approach.

### 3.7 — AERATION

Adequate aeration is vital in composting in order to supply oxygen to the micro-organisms and to sweep away the major waste products, carbon dioxide and water. Insufficient or maldistributed aeration leads to the onset of anaerobic conditions with a consequent decrease in decomposition rate and an evolution of putrefactive odours. Too much air leads to a cooling down of the composting mass and some degree of dessication.

When composting using natural aeration the movement of oxygen and carbon dioxide by diffusion is inadequate to maintain good aerobic conditions. Accordingly, compost heaps are frequently turned to assist aeration.

Forced aeration is frequently employed, both by perforated pipes under windrows and in mechanical digesters.

### 3.7 — HEAP SIZE

Small heaps have high surface to volume ratios and hence much of the material has to act as insulation. At least one ton of waste is needed to ensure that a reasonable proportion of the heap reaches a satisfactory temperature. In cold climates some three tons are necessary. In very large heaps, overheating can take place and air supply can be a problem. Windrow

heaps should not be more than 250 cm wide or 150 cm high if aeration is by natural means; they can be of any length.

### 3.8 — SUMMARY OF IDEAL CONDITIONS

There are now sufficient experimentally determined data in the literature on the microbiological, chemical and physical parameters of composting for reasonably accurate process design of composting plants. Optimum values of the important parameters are summarized in Table 4.

Table 4

*Optimum values of major composting parameters*

Parameter	Value
C:N ratio of feed	30-35:1
C:P ratio of feed	75-150:1
Particle size	1.5-3.5 cm for agitated plants and forced aeration; 3.5-7.5 cm for windrows, unagitated plants and natural aeration
Moisture content	50-60 %
Air flow	0.6-1.8 m <sup>3</sup> air day <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> volatile solids during thermophilic stage, being progressively decreased during cooling down and maturing
Maximum temperature	55 °C
Agitation	Short periods of vigorous agitation, alternating with periods of no agitation which vary in length from minutes in the thermophilic stage to hours during maturing
pH control	Normally non desirable
Heap size	Any length but not over 150 cm high or 250 cm wide for heaps and windrows using natural aeration. With forced aeration size depends on need to avoid overheating



The requirement is how to translate these parameters into a low cost, but rugged and reliable, process plant.

The complexity of composting equipment and the degree of approach to the optimum values of the process parameters vary considerably from the simple garden situation to the highly sophisticated mechanized municipal plant.

#### 4 — FURTHER INFORMATION

The subject of composting is vast and complicated, with numerous facets from many academic and practical disciplines. For further information the reader is referred to the World Health Organization monograph on the subject by GOTAAS [6], the literature surveys by the Compost Studies Group at the University of Birmingham [7, 8, 9, 10], the recent monographs by GOLUEKE [11] and POINCELOT [12].

#### REFERENCES

- [1] ALEXANDER, M., «Introduction to Soil Microbiology», John Wiley and Sons Inc., New York, 1961.
- [2] FORSYTH, W. G. C. and WEBLEY, D. M., *Proc. Soc. Appl. Bact.*, **3**, 34-39 (1948).
- [3] BURMAN, N. P., in «Town Waste put to Use», (P. Wix, Ed.), Cleaver-Hume Press, London, 1961. pp. 113-130.

- [4] SKITT, J., «Disposal of Refuse and Other Waste», Charles Knight, London, 1972.
- [5] University of California, Berkeley, «Reclamation of Municipal Refuse by Composting», Technical Bulletin No. 9, Series 37, 1953.
- [6] GOTAAS, H. B., «Composting», Monograph No. 31, World Health Organization, Geneva, 1956.
- [7] GRAY, K. R., BIDDLESTONE, A. J. and SHERMAN, K., *Process Biochemistry*, **6**, No. 6, 32 (1971).
- [8] GRAY, K. R., BIDDLESTONE, A. J. and SHERMAN, K., *Process Biochemistry*, **6**, No. 10, 22 (1971).
- [9] GRAY, K. R., BIDDLESTONE, A. J. and CLARK, R., *Process Biochemistry*, **8**, No. 10, 11 (1973).
- [10] GRAY, K. R., BIDDLESTONE, A. J., in «Biology of Plant Litter Decomposition», (Dickinson & Pugh, eds.), Academic Press, London, 1974, Chapter 24.
- [11] GOLUEKE, C. G., «Composting», Rodale Press, Emmaus, Pa, 1973.
- [12] POINCELOT, R. C., «The Biochemistry & Methodology of Composting», Connecticut Agricultural Experimental Station, 1972.

#### RESUMO

*A transformação em húmus («composting») de desperdícios orgânicos permite obter uma matéria importante para a manutenção dos solos num estado de fertilidade adequada. O presente artigo revê os parâmetros físicos e químicos que merecem consideração no projecto de processos práticos de «composting».*



A. V. BRIDGWATER

J. R. BESSANT

Department of Chemical Engineering  
University of Aston in Birmingham  
Birmingham — B4 7ET — U. K.



---

## PLASTIC WASTE DISPOSAL OR RECOVERY? <sup>(1)</sup>

*Large quantities of plastics waste arise each year which require disposal. These quantities are expected to double or triple in the next five years and it becomes increasingly important therefore to handle these wastes in the most effective way. The recent substantial rises in costs of virgin polymeric materials should make recycling a more attractive proposition than dumping. The range of alternatives available for disposal re-use, recycling, or recovery are explored. The technology and economics of recycling are shown to be viable, but market acceptability remains a problem. In the short term this is only likely to be overcome by developing a closed-loop recycling system.*

## 1 — INTRODUCTION

The problem of resource availability is becoming increasingly significant, and the shift of emphasis away from primary materials towards recovery of values from waste is evidence of this trend. Commercial plastics are of particular interest in this respect particularly when used for short life commodities.

When plastics were cheap to produce, they were regarded as disposable, low specification materials. However with advances in polymer technology and economic pressures brought about by rapidly increasing new materials prices, the industry has had to look more closely at what it has traditionally discarded.

A further problem arises out of the advanced technology and sophistication which has significantly improved the quality and performance of plastic materials. Their structure has been designed to offer a high degree of resistance to degradation and much improved physical properties. This has resulted in accumulations of plastic waste which are difficult to dispose of by conventional techniques. The pressure on the industry to help solve these problems has focussed recent research in a number of areas for either enhancing natural degradative processes or recycling a fully acceptable plastic.

There appear to be two essential problem areas that require consideration: economics and attitude. Both are examined after discussing the alternatives available to treating plastic waste.

---

<sup>(1)</sup> Presented at CHEMPOR' 75 held in Lisbon, 7-12 September 1975 at the Calouste Gulbenkian Foundation Center.

Papers presented at this International Chemical Engineering Conference can be purchased directly from Revista Portuguesa de Química (Instituto Superior Técnico, Lisboa 1, Portugal) at the following prices per volume sent by surface mail, postage included (in Portuguese Escudos):

Whole set	500
Transport processes	200
Reaction engineering	150
Environmental engineering	150
Management studies	150

This paper was presented at the Environmental engineering section.

Table 1

## Common plastics

Plastic [1]	Value [2] 1974 £/tonne	Production [3, 4] UK, 1972 tonnes/y	Share of UK plastic production [3] 1972	Share of total waste plastic [3] arising 1974
Polyethylene (LD)	150-165	455,000	28.3 %	30.4 %
Polyethylene (HD)	210-260			
Polyvinylchloride	180-270	370,000	23.0 %	18.9 %
Polystyrene	240-270	194,000	12.1 %	18.2 %
				(with ABS)
Polypropylene	170-250	115,000	7.1 %	6.0 %
Polyurethane	240-270			8.7 %
Acrylonitrile butadiene styrene (ABS)	270-310			17.8 %
Cellulose acetate	330-400			
Polyamide	~ 1000			
Polycarbonate	690			
Polyester	160-190			
Polytrifluorochlorethylene				
Polymethylmethacrylate		15,000		
Polytetrafluoroethylene				
Polyvinyl acetate		40,000		
Polyvinyl alcohol				
Thermosets				
				100 %

## 2 — SCOPE

Before examining alternative methods for handling plastic waste, it is necessary to have some information on the size and extent of the problem. A list of common plastics is given in Table 1 together with their value, production and waste arisings. Thermosetting plastics are a minor part of the total polymer market, and tend to be used in relatively long life articles. In addition, due to the irreversibility of the forming process, recycling is unlikely to prove technically viable. Rubber and associated polymers have their own recycling systems which are well documented [eg. 7, 8] and are excluded from this survey. It can be seen from Table 1 that over 80 % of the plastic waste arisings are comprised of polyethylene, polyvinyl chloride, polystyrene and ABS, polypropylene, and polyurethane. The remaining plastic wastes arise sporadically and in both relatively and economically insignificant quantities.

The size of the present day plastic waste arisings in the United Kingdom is around 550,000 tonnes/yr [6, 9]. This is believed to be made up of 360,000 tonnes from domestic refuse (2 % of 18,000,000 tonnes) and the remainder from industrial sources. The overall figure is broadly in agreement with US figures [10, 11] on a per capita and consumption basis [3].

PAGET [9] has forecast plastic waste in 1980 in the United Kingdom as nearly 1,700,000 tonnes per year, which is broken down by usage in Table 2. The problem is not confined to the United Kingdom as is shown by the figures for several countries in Table 3.

## 3 — ALTERNATIVE HANDLING METHODS

There are basically three ways of handling plastic waste: 1) disposal where all the value is lost; 2) re-use where some indirect and non-plastic value

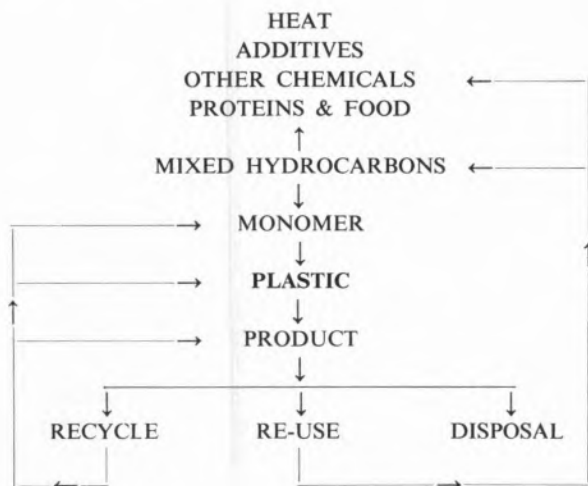


Fig. 1

Relationships among ways of handling plastic waste

is obtained; 3) recycle where the plastic is reformed directly, indirectly or via the monomer. The relationships are outlined in fig. 1.

There are a range of methods of carrying out each of these functions which are summarised in Table 4. The range of operations included are listed in Table 5 which form the basis for a discussion of the available technology.

The range of alternatives—together with the advantages, disadvantages and costs when available is summarised in Table 9. An attempt has been made in this table to rank the alternatives on the basis of resource conservation and viability in order to obtain a qualitative determination of the most attractive method of handling.

An extensive annotated bibliography [12] has been carried out by one of the authors (JRB) and only significant, recent, or representative references are included here.

#### 4 — DUMPING

Dumping of plastic and plastic containing wastes is traditionally employed for disposal and domestic refuse [12]. This is a total and irrecoverable loss of the material which although apparently a low cost option, totally neglects the value and potential of the contents. To the cost of dumping should be added the cost of replacing the materials in order to arrive at a true total cost. The actual

cost of dumping is also relatively high due to the low bulk density and hence high volume of the waste, and is around £2 per tonne. Transport costs would add a further £5-£15 per tonne depending on quantity and distance.

#### 5 — BIOLOGICAL METHODS

##### 5.1 — DISPOSAL

A range of essentially novel processes are included which make use of the digestive action of a variety of micro-organisms which can attack and degrade many plastics in commercial use. Most study in this field [14, 15] has been directed towards preventing this kind of attack, but recent emphasis on the problem of disposal of plastic wastes has led to a reversal of this position and then to the development of highly resistant strains [16] together

Table 2

Predicted figures for plastics usages within U.K. for 1980 [9]

Mode of usage	Usage '000 tonnes	Plastic waste arising '000 tonnes
Construction	657	337
Packaging	730	730
Transportation	420	210
Consumer durables	335	335
Consumer non-durables	195	—
Electrical + electronic	280	—
Miscellaneous	255	76.5
Total	2900	1688.5

with increasing the susceptibility of the plastic product to this kind of attack. This latter effect is achieved in principle by modifying the structure such that under normal storage conditions and shell life the plastic retains its properties but is rapidly broken down under the moist and acid conditions of a tip. The cost of the plastic will thus be higher and the disposal costs not significantly reduced. In the longer term however greater consolidation of the tip can be expected with improved fertility.

Table 3

*Plastics consumption by country [3] in 1974*

	Production '000 tons		Consumption '000 tons		Consumption kg/capita	
	1971	1972	1972	1973	1972	1973
USA	9 473	11 597	10 995	12 502	53.10	60.38
Japan	5 198	5 675	4 343	5 598	41.28	53.20
W. Germany	4 760	5 514	4 210	4 850	71.14	81.96
France	1 650	2 100	2 163	2 475	42.20	48.29
Italy	1 890	2 124	1 730	1 900	31.99	35.13
U. K.	1 580	1 608	1 634	1 830	29.41	32.62

## 5.2 — RE-USE

Research has also been carried out on conversion of plastic waste to protein or foodstuff [14, 17, 18, 19]. Prior chemical oxidation is required before fermentation to improve the efficiency of the process, which has only been developed to pilot scale to date. The value of the product is unlikely to exceed about £100 per tonne compared with about £250 per tonne for a typical virgin thermoplastic, and the conversion costs will probably constitute a major proportion of this value. A significant capital investment would be required due to the nature of the biological process which is relatively slow and needs extensive support.

## 6 — IRRADIATION

The effects of ultra-violet radiation on thermoplastics has been known for a long time, since it is responsible for the ageing and allied degradative processes associated with scission of the polymer chain. This reversal of the protection afforded by current technology is a logical step for improving the disposal and dispersal of plastic waste by utilising natural radiation. Much research has been carried out in this field and an extensive literature dealing with all types of radiation is available — X rays,  $\gamma$  rays,  $\alpha$  particles, UV radiation, microwaves, lasers, etc. (see for example [7] and [12]).

These techniques however suffer from the disad-

vantages of not recovering any values, and poor economics. The cost can vary from a small positive advantage of omitting antioxidants etc. to the high cost of incorporating expensive and sophisticated accelerators and «chemical clocks» in the product. An added complication is the variable susceptibility of different plastics to radiation. On the positive side is the socioenvironmental benefit of a reduced litter problem which is impossible to quantify.

Table 4

*Alternatives for handling plastic waste*

Disposal	
	Direct by dumping
	By biological degradation
	By irradiation degradation
Re-use	
	Pyrolysis to gas, oil or waxes
	Incineration to heat
	Biological degradation to protein
	Chemical reaction to oil
	Chemical degradation followed by fermentation to protein
Recovery	
of monomer,	pyrolysis
of polymer,	direct internal
	direct by sale to recycling agency
	by compatibilising
	by extraction
of additives,	by extraction
	by chemical reaction

## 7 — PYROLYSIS

## 7.1 — RE-USE

Thermal degradation of plastic waste under reduced pressure yields a mixture of hydrocarbon gases, oils and waxes [eg. 20]. This type of process has been developed to commercial scale operation as part of an integrated refuse disposal plant, of which Monsanto's Landgard and Union Carbides Purox processes are typical examples [7, 21, 22].

Table 5

Processes for treating plastic waste

Dumping
Biological treatment
Irradiation
Pyrolysis
Incineration
Chemical degradation, reaction and extraction
Compatibilisation
Direct internal recycling
Sale to recycling agency

The advantages are that a heterogeneous and variable feedstock may be used and a useful proportion of values contained in the scrap may be recovered, although the value of the recovered materials cannot be readily quantified. One of the possible major disadvantages is the need for operation at high throughputs of 500 tonnes per day or more to be viable [23], and also the necessity for specialised facilities for handling the mixed hydrocarbon product. The economics are said to be improving [24] and have now reached break-even.

## 7.2 — RECOVERY

The alternative to partial degradation to a mixed hydrocarbon product is depolymerisation which is only effective however for polystyrene. Table 3 gives typical figures for recovery of monomer in fluidised bed pyrolysis for polystyrene, polyethylene and polypropylene [25] which demonstrates the

Table 6

Depolymerisation of plastics [25]

Converted to: (wt %) based on feed	Polystyrene @ 740 °C under «cracker gas»	Polyethylene @ 740 °C under «cracker gas»	Polyethylene @ 740 °C under N <sub>2</sub>
Hydrogen	—	0.5	0.3
Methane	0.3	16.2	7.0
Ethylene	0.5	25.5	35.1
Ethane	—	5.4	3.6
Propylene	—	9.4	22.6
Isobutane	—	1.1	8.7
1:3 Butadiene	—	2.8	10.3
Benzene	2.1	12.2	—
Toluene	4.5	3.6	—
Xylene	1.2	1.1	—
Styrene	71.6	1.1	—
Indene	1.4	0.3	—
Neathalene	0.8	8.7	—
Residue	Balance	Balance	Balance

ineffectiveness of the method for plastics other than polystyrene. It may be advantageous to separate polystyrene from mixed waste which then requires development of a suitable segregation technique, or to restrict feed materials.

## 8 — INCINERATION

Before the advent of pyrolysis techniques, incineration was developed as an alternative to dumping whereby a contaminated and heterogeneous waste could be treated, disposed of and a proportion of its inherent value recovered as heat [7, 26]. The principle advantages are social, environmental and economic in that the process sterilises and considerably reduces the quantity of waste that needs disposal, and is partially self supporting on the heat generated and recovered. There is however a secondary pollution problem with incinerators, and this combined with the low combustibility of some plastics has restricted widespread adoption of this technique to refuse disposal situations. Here the plastic is a minor proportion of the total waste handled, but a significant proportion of total plastic waste arisings. Calorific values of a range of materials are given in Table 7 for comparison.



Table 7

Table of calorific values of wastes [9]

Polyethylene	≈ 20,000 Btu/lb
Polypropylene	20,000 »
Polystyrene	17,870 »
P. V. C.	7,720 »
Polyurethane	10,180 »
GRS rubber	19,010 »
Polyester	12,810 »
Paper	7,590 »
Natural gas	22,700 »
Bituminous coal	15,178 »
Lignite	11,084 »
Wood	8,835 »

The economics are currently considered advantageous compared to dumping in that some value is recovered as heat, costs of disposal are reduced due to the considerable reduction in weight and volume and there is less environmental nuisance. There is still total loss of plastic which needs replacement with virgin materials and this alternative is therefore little better than dumping. The cost of incineration is about £2-£4 per tonne ignoring credits.

## 9 — CHEMICAL REACTION AND EXTRACTION

### 9.1 — DISPOSAL

Direct or indirect disposal by chemical reaction (except incineration) does not appear to be employed or to have been seriously proposed.

### 9.2 — RE-USE

Most chemical reaction methods are based on alternatives to pyrolysis whereby the polymer chain is cracked by reaction rather than heat to give a mixture of hydrocarbons [27]. Unlike pyrolysis these high temperature and/or high pressure processes tend to need relatively pure feed stocks and tend to give specific products. Due to the specialised nature of the processes, capital costs are inclined to be high [27].

### 9.3 — RECOVERY

A range of solvent extraction processes have been developed whereby the plastic is recovered by dissolution in solvents and cryogenic recovery techniques [29]. Similar methods may be employed for the additives [30, 31]. A range of other specialised methods have been proposed [12] such as hydrolysis [32] and distillation of oxidation products [33]. Chemical oxidation is also employed to break the polymer chains prior to biological conversion to foodstuffs [28] or other more specific hydrocarbon products. Nitric acid is often employed as the oxidant and long reaction times are necessary. The disadvantages of this approach are the high capital and operating costs and low volume operating levels. The viability thus depends on the value of the product, the process efficiency and economies of scale.

## 10 — COMPATIBILISATION

Normally a basic incompatibility exists between different plastics that prevents their being directly mixed and reused for high specification products. Work has been carried out by a number of researchers on additives that eliminate this incompatibility and permit alloying of different plastic wastes. These additives are thus referred to as compatibilisers and current work includes investigation of ethylene vinyl acetate copolymer — EVA [33] and chlorinated polyethylene — CPE [34, 35].

It is claimed that homogeneous mixtures of compatibilised plastics have specifications at least equal to those of virgin materials, and the specifications may be readily controlled. To illustrate these claims, Table 8 reproduces some figures.

In both cases the technology is simple although not yet fully developed, and relatively cheap as the compatibilisers are believed to cost about 30 % more [12, 32] than virgin plastics. The method of recycling may be applied to a single waste plastic or mixture of any of the common plastics that arise in scrap is not restricted to a single recycle. This approach seems to offer most promise in conserving resources although a number of other problems remain such as segregating the plastic wastes from domestic refuse.

## 11 — DIRECT RECYCLING

Process plastic waste is generated on an in-plant basis as sprues and trimmings from injection moulding processes etc., and techniques for recycling this waste are well developed and very efficient [9]. In general thermoplastic waste has a recycle potential inversely proportional to its age so that newly generated scrap can be reground and incorporated in the next batch of mouldings without detriment.

As the cost of raw materials increases, more manufacturers are attempting to introduce a low level of «external» material from other sources into their product in an attempt at economy. The major problem with this approach is that introduction of aged waste lowers the specification of the final product unless a compatibiliser (q. v.) is employed, but this need not be a problem for low specification products. This external waste needs to be pure and clean which is a further limitation.

## 12 — EXTERNAL REPROCESSING

The problems of recycling commonly available plastic waste have led to development of a number of processes which treat a heterogeneous feedstock as a polymer «alloy» and use this to directly manufacture products. Although this approach initially produced very low specification materials

Table 8

*Example of effect of compatibilisers on plastic alloy properties [34]*

50% Binary mixtures	Tensile strength (psi)		Impact strength (ft lb/in <sup>2</sup> )	
	without	with CPE	without	with CPE
ABS/PS	881	2756	0	1.3
ABS/LDPE	901	1380	1.3	7.2
ABS/HDPE	746	1848	0	4.4
ABS/PVC	6445	3158	3.4	21.7
PS/HDPE	688	2332	0.7	1.3
PS/LDPE	1230	1128	1.0	1.3
PS/PVC	322	2051	0.6	1.2
PVC/LDPE	1010	1266	0.5	4.9
PVC/HDPE	—	1529	0.9	3.9

and is still mainly used for this purpose, recent commercial processes such as the REGAL [22, 32] or REVERZER [32] have shown much improvement. These feature novel handling and extrusion techniques and can accept even highly contaminated feedstocks for conversion to an alloy product with a range of specifications. These are currently employed for low specification products such as pallets, fencing and guttering. The market has thus opened up to a limited extent for scrap plastics and, to date, low grade products. It is controlled by the product quality and marketing restrictions that are discussed later.

## 13 — SUMMARY OF ALTERNATIVES

The range of techniques available for handling plastic waste have been described. These are summarised in Table 9 with the important advantages and disadvantages of each. Also, an attempt has been made to rank each alternative on grounds of resource conservation, overall viability and general applicability to plastic waste. The «best» is given a score of 1. Summing the scores for each alternative gives a qualitative assessment of the available methods and suggests which areas are the most attractive for handling the increasing quantities of plastic waste. This technique is not new and to be effective requires a more exhaustive list of criteria, which might be weighted. The simple approach given here will probably not stand up to close scrutiny but the results are not surprising — attention should be directed to total recycling/re-use to recover the maximum amount of material with highest value.

## 14 — MARKETING

The problems facing the plastics recycling industry are no longer of a purely technological nature. Developments such as the use of compatibilising resins make recycling of plastic waste a viable proposition. However the introduction of what is essentially an alternative source of feedstock material into an already well-defined market will cause certain problems, particularly since there is a general reluctance within industry to accept reprocessed

Table 9

		Advantages	Disadvantages	Ranking			Total
				A	B	C	
DISPOSAL	Dumping	Easy, low capital cost, accepts any waste	No recovery, environmental problems	14	12	1	27
	Biological	Degrades when dumped	No recovery, not fully developed, higher cost	12	13	6	31
	Irradiation	Less environmental problems	No recovery, high cost, poor control	12	13	6	31
RE USE	Pyrolysis	Partial recovery of values, accepts wide range of feedstock, technically developed	Requires high throughput high capital cost, product processing facilities needed	5	5	2	2
	Incineration	Reduction in waste quantity, heat recovery, handles heterogeneous	Recovers low value product only, limitations in furnace design, generates pollution, viability questionable	11	11	3	25
	Biological	Partial recycle achieved, helps solve «food crisis»	Requires prior chemical treatment, high capital and conversion cost, will not accept heterogeneous waste, low capacity	9	10	9	28
	Chemical reaction	Recovers selected materials	High specificity to feed and product, high cost	10	6	11	27
RECOVERY							
Monomer	Pyrolysis	Gives good yield of monomer Repolymerisation overcomes most recycling problems	Only applicable to styrene, possibly unnecessary and uneconomic compared to other methods	4	4	10	18
Polymer	Direct internal	Reduces operating costs	Application limited to inplant waste	3	1	8	12
	Direct external	Technology developed insensitive to contamination high degree of recycle	Marketing problem, low costs, low specification product	2	2	5	9
	Compatibilising	Accepts mixed wastes, gives high specification product technology simple, low capital cost	Not fully developed, compatibilisers expensive (at present)	1	3	4	8
Additives	Extraction	Selective	Not fully developed, high cost	6	6	11	23
	Extraction	Selective	Not fully developed, only partial recovery of values high cost, loss might exceed gain	7	6	11	24
	Chemical reaction	Selective	High specificity to feed and product, high cost, low operating levels, partial recovery of values, loss might exceed gain	7	6	11	24

NB: Ranking A, Resource conservation; Ranking B, Overall viability; Ranking C, Overall applicability to plastic waste.

material. As MILGRAM [36] points out the necessary incentives for industry to overcome its prejudices and accept recycled material involve price differentials of an irrational size when viewed as dealing with comparative specifications. It is technologically evidenced that recycled polymers can meet many duties and satisfactorily replace virgin materials, but little short of legislative pressure, such as a tax upon virgin material usage, is likely to influence the aversion that industry holds towards this secondary resource.

The reality of this problem is further illustrated by the Regal and Reverzer type processes which could easily be adapted to manufacture of a wide range of conventional plastic products. These have the facility to use almost any quality of input waste material in a highly contaminated condition, but are restricted to manufacture paving stones, shoe heels, garden furniture and industrial pallets. These are all in a low tolerance, low value and high volume market.

The problem is essentially twofold in that the industry must first be convinced of the ability of the recycled product to meet the essential specifications of the original material, and then must be convinced of the economic viability of such a process. An example of the most promising area for immediate exploitation is the relatively small scale user of plastics who uses them as an integral part of his product. Under certain circumstances it is possible to arrange for return of his products on a trade-in basis. By this approach he guarantees a market for his finished product and also a feedstock of known quality and quantity. This gives the recycle operation economic appeal as well as promoting resource conservation.

## 15 — ECONOMICS

Assessment of the viability of any of the alternatives described above is not difficult on a technical basis. Unfortunately, this is often insufficient justification for proceeding with a proposal for treating waste as many other nonquantifiable and often subjective factors have to be included. These include public opinion, prejudice, environmental issues, present and planned legislation for example. Each case needs special consideration.

The results of a case study are summarised below which demonstrates the economic attractions of recycling in a closed-loop situation. Some of the other factors mentioned above have however already been adversely included in the overall assessment of the proposal.

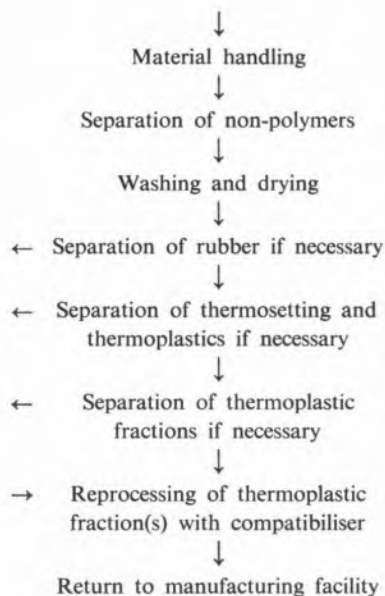


Fig. 2  
General flowsheet of plastics reprocessing

A process was designed to accept a heavily contaminated feedstock and produce 1500 tonnes per year compatibilised polyolefins containing 23 % CPE as compatibiliser. The outline flow sheet is given in fig. 2. It was proposed that the system be set up as a closed-loop situation as described earlier. Capital and operating costs were estimated which enabled a DCF rate of return to be calculated as 50 % after grant and tax, with a payback time of 1.6 years. This assumed a pessimistic feedstock cost and ascribed the same value to the product as virgin plastic. By fixing the return at 25 % it was calculated that the product value could be reduced by 40 %, or the feedstock cost to an insignificant level. The economics are clearly attractive even from a commercial viewpoint without considering the loss of resources and cost and disadvantages of the alternative — dumping.



## 16 — CONCLUSIONS

The problems facing industry and society from plastic waste can be solved in a wide range of ways. The most attractive from all viewpoints are those alternatives which recover a substantial part of the value of the waste. The introduction of these recovery techniques has been restricted partly by unproven viability and partly by the prejudicial attitude of a highly conservative industry.

Received: 12. Sept. 1975 (all costs refer to a 1975 basis).

## RESUMO

Produzem-se actualmente grandes quantidades de desperdícios plásticos cuja eliminação é necessária, sendo de prever que estas quantidades dupliquem ou tripliquem nos próximos cinco anos. Por outro lado, os aumentos substanciais de preços das matérias poliméricas virgens recentemente ocorrido parece fazer da reciclagem dos desperdícios plásticos uma proposta mais atraente do que a sua rejeição como lixo. A gama de alternativas existentes para o reuso, reciclagem ou recuperação de desperdícios é discutida. Mostra-se que a reciclagem é tecnológica e economicamente viável, mantendo-se porém, o problema da pouca receptividade do mercado. A curto prazo a solução só parece ser possível através do desenvolvimento de sistemas de reciclagem em circuito fechado («closed-loop»).

## REFERENCES

- [1] Anon., «Europlastics Yearbook», (I. P. C. London) (1974).
- [2] Anon., «Chemical Marketing Reporter», June 17, U. S. A., published weekly (1974).
- [3] Anon., «Japan plastics industry annual», Plastics Age Co., Tokyo (1975).
- [4] REUEN, B. G. and BURSTALL, M. L., «The Chemical Economy», Longman, London (1973).
- [5] STAUDINGER, J. J. P., «Plastics and the environment», Hutchinson, London (1974).
- [6] Anon., «European Plastics News», October, 3 (1974).
- [7] Jackson, M., «Recycling & Reclaiming of municipal solid wastes», Noyes Data Corporation, New Jersey, U. S. A. (1975).
- [8] Anon., «Rubber Red Book», CRC (1974).
- [9] PAGET, R., *Polymers, Paint and Colour Journal*, July 31, 652 (1974).
- [10] Anon., *Chemical Week*, November 6, 5 (1974).
- [11] Anon., *ibid*, November 27, 29 (1974).
- [12] BESSANT, J. R., «Final Year Design Problem», Department of Chemical Engineering, University of Aston, Birmingham, U. K. (1975).
- [13] Anon., «Refuse Disposal», Department of Environment, H. M. S. O. (1971).
- [14] EGGINS, H. D. W., MILLS, J., HOLT, A. and SCOTT, G., *Nature*, **250**, July.
- [15] SYBERG, A., «La degradation biologique des produits à base de hauts polymeres», *Tribune Cebedeau*, **18 (265)**, 588 (1965).
- [16] DOLEZEL, *British Plastics*, October, 105 (1967).
- [17] BROWN and MILLS, J., *Campus Scientifica*, **1 (2)**, 25 (1973).
- [18] KULKHARNI, M., *Polymer Engineering & Science*, **5 (4)**, 227 (1965).
- [19] Anon., *Chemical Engineering News*, **50 (37)**, 37 (1972).
- [20] ZERLAUT and STAKE, «Recycling and Disposal of Solid Wastes», Illinois Institute of Technology, U. S. A. (1974).
- [21] BAUM, B., and PARKER, C. H., *Society of Plastics Engineers Journal*, **29 (5)**, 41 (1973).
- [22] PARKER, G. H., *Solid Wastes Management*, **64 (1)** (1974).
- [23] DARNEY, M., U. S. Govt. Report PB213961 (1972).
- [24] Anon., *Chemical Week*, December 11, 53 (1974).
- [25] Anon., *Chemical Industry*, June, 559 (1973).
- [26] BALL and WEISE, «Combustion Products from Incineration of Plastics», U. S. Environmental Protection Agency, Final Report. EPA/670/2-73-049.
- [27] BARBOUR, et al., «The Chemical conversion of solid wastes to useful products», U. S. Govt. Report. PB233178 (1974).
- [28] BROWN, B. S., *Nature*, July 12, 161 (1974).
- [29] Mitsubishi Heavy Industries Ltd., Japanese patent, JA4934576 (1974).
- [30] Anon., *Environmental Science & Technology*, February, 135 (1974).
- [31] Kanebo Ltd., Japanese patent, JA49 41330 appl. no. 83070 (52755U) (1972).
- [32] Anon., *Modern Plastics International*, February (1974).
- [33] DREHSEL, W., and KAHMANN, L., *Plaste und Kautschuk*, **21, (8)**, 578 (1974).
- [34] SCHRAMM, J. M. and BLANCHARD, R. R., SPE Regional Technical Conference on plastics as ecology, New Jersey, October (1970).
- [35] Idem, U. S. Patent 3687873 (1972).
- [36] Milgram, Incentives for recycling and reuse of plastics, U. S. Govt. Report PB 214045 (1974).



ALÍRIO RODRIGUES (1)

Departamento de Engenharia Química  
Universidade de Luanda, Angola

DANIEL TONDEUR

Centre de Cinétique Physique et Chimique du CNRS  
Nancy, France



# DESMINERALIZAÇÃO DA ÁGUA. ELEMENTOS DE CÁLCULO DA COLUNA ANIÓNICA (2)

*Neste artigo estuda-se a influência de diversos factores (concentração total da alimentação, razão  $Cl^-/SO_4^{2-}$  no influente, percentagem de regeneração da coluna aniónica, fuga da coluna catiónica) na capacidade útil da coluna aniónica numa cadeia clássica de desmineralização da água.*

## 1 — INTRODUÇÃO

A desmineralização da água constitui uma das principais aplicações das resinas permutadoras de iões. A realização prática mais frequente desta operação faz-se com um sistema de duas colunas catiónica e aniónica em série (3) (fig. 1).

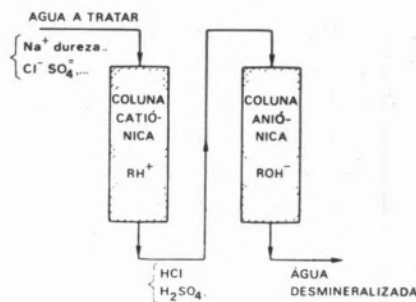


Fig. 1

Esquema de uma instalação de desmineralização

A alimentação da coluna catiónica contém em geral os catiões  $Na^+$ , dureza ( $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ ) e os aniões  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  ... Os catiões são permutados nesta coluna com os iões  $H^+$  da resina catiónica forte originando à saída desta uma mistura de ácidos ( $HCl$ ,  $SO_4H_2$ , ...). Esta mistura constitui

(1) Endereço actual:

Centro de Engenharia Química  
Rua dos Bragas  
Porto—Portugal

(2) Presented at CHEMPOR' 75 held in Lisbon, 7-12 September 1975 at the Calouste Gulbenkian Foundation Center.

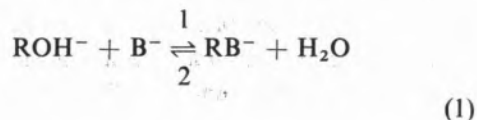
Papers presented at this International Chemical Engineering Conference can be purchased directly from Revista Portuguesa de Química (Instituto Superior Técnico, Lisboa 1, Portugal) at the following prices per volume sent by surface mail, postage included (in Portuguese Escudos):

Whole set	500
Transport processes	200
Reaction engineering	150
Environmental engineering	150
Management studies	150

This paper was presented at the Environmental engineering section.

(3) Alguns sistemas de funcionamento contínuo em leito móvel (processos Asahi, Higgins, ...) têm sido usados. No entanto, actualmente tenta explorar-se a via clássica referida aqui sendo a regeneração feita a contracorrente.

a alimentação da coluna aniónica (resina aniónica forte) onde se passará uma permuta de aniões acompanhada de neutralização,



que desloca o equilíbrio de permuta no sentido 1 e levando à obtenção de água desmineralizada.

O objectivo deste artigo é o de fazer o inventário dos factores que influenciam a capacidade útil da coluna aniónica e elaborar o cálculo desta com bases científicas. Para tal analisaremos a influência de:

- concentração total da alimentação da coluna aniónica;
- razão  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  na alimentação da coluna aniónica;
- percentagem de regeneração da coluna aniónica;

e mostraremos como extrapolar os resultados de laboratório à escala industrial.

## 2 — DEFINIÇÕES

A operação de uma coluna catiónica (ou aniónica) comporta duas fases. Na fase de *saturação* os catiões (aniões) da alimentação são fixados na resina catiónica (aniónica). Na fig. 2 mostra-se uma *saturação completa* de uma coluna catiónica sob forma  $\text{RH}^+$ ; a curva obtida à saída chama-se *fronte de saturação* do tipo *estável* devido à forma *favorável* da isotérmica de permuta  $\text{Na}^+/\text{H}^+$ .

A *capacidade total* de permuta da coluna é dada por

$$Q = c_0 u (t_{st} - \tau)$$

com

$$\tau = \frac{\varepsilon V}{u}$$

em que  $u$  é o débito de água a tratar,  $\varepsilon$  a porosidade do leito e  $V$  o volume do leito.

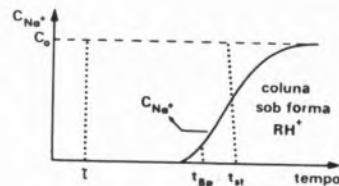


Fig. 2

Saturação de uma coluna catiónica

Quando a resina catiónica (aniónica) está completamente saturada — forma  $\text{Na}^+ + \text{dureza}$  ( $\text{Cl}^- + \text{sulfato} \dots$ ) a sua capacidade de permuta é nula e é preciso efectuar a 2.ª fase da operação — a *regeneração* (fig. 3) que consiste em passar na coluna catiónica (aniónica) uma solução de  $\text{NaCl}$  ( $\text{NaOH}$ ). O conjunto das 2 fases constitui um *ciclo*. Na prática a saturação da coluna catiónica (aniónica) não é completa pois a qualidade da água a produzir impõe que a concentração ou a quantidade de catiões (aniões) eluída — não ultrapasse um valor previamente fixado: fuga (*leakage, fuite*). Assim a saturação será interrompida no ponto  $t_{BP}$  (fig. 2) — ponto de ruptura (*point de perçage, breakthrough*

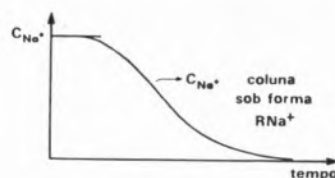


Fig. 3

Regeneração de uma coluna catiónica

*point*). Os iões  $\text{Na}^+$  presentes à saída da coluna catiónica não serão permutados na coluna aniónica e portanto a *qualidade* da água desmineralizada será *fixada* pela fuga da coluna catiónica. Justifica-se assim o estudo prévio dos factores que influenciam tal parâmetro feito por GREVILLOT [1]. Do mesmo modo que na realidade industrial a saturação é parcial, a fase de regeneração também não é completa por razões económicas (custo de regenerante) devido à fraca eficiência da regeneração na fase final da mesma.

Como a regeneração não é completa a capacidade da coluna disponível para a fase de fixação ou saturação é menor que a capacidade total.

Exemplifiquemos (fig. 4): a *capacidade útil*  $U$  correspondente à sua utilização real depende dos débitos e volumes passados de regenerante e saturante, para uma dada granulometria da resina.

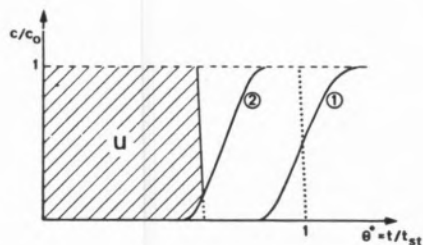
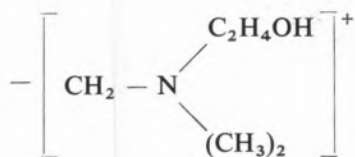


Fig. 4  
Noção de capacidade útil  $U$   
1 saturação após regeneração total  
2 saturação após regeneração parcial

### 3 — RESULTADOS EXPERIMENTAIS RELATIVOS À COLUNA ANIÔNICA

Os resultados referem-se a experiências realizadas com uma resina aniônica forte do tipo II, Duolite A102 D fabricada por Diaprosim (Chauny-France) cujo grupo funcional é



Esta resina apresenta-se sob a forma de grãos amarelos na forma  $\text{RCl}^-$  e tem a cor acastanhada na forma  $\text{ROH}^-$  o que permite uma boa visuali-

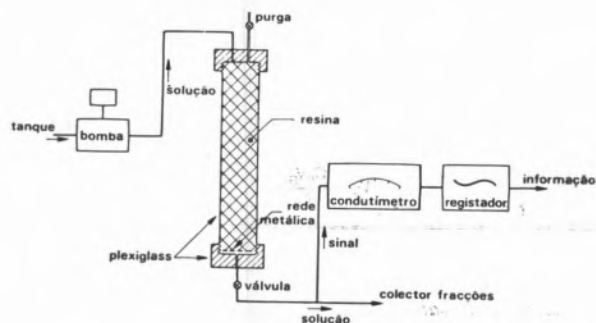


Fig. 5

zação da propagação dos frentes de permuta ( $d_p = 0,06 \text{ cm}$ ). A coluna construída em plexiglass tem as características seguintes:

$$L = 15,5 \text{ cm} \quad , \quad A = 5,3 \text{ cm}^2$$

e a instalação está representada na fig. 5.

#### 3.1 — PERMUTA $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$

Se a alimentação da coluna aniônica contém só iões monovalentes, neste caso o  $\text{Cl}^-$ , é necessário conhecer como variam os frentes de saturação de uma coluna em função do grau de regeneração da mesma definido por um factor

$$\tau_R = \frac{C_R V_R}{Q}$$

(fig. 6).

Para prever a capacidade útil em regime cíclico  $U$  define-se um factor de saturação  $F_S$  (2) como a fracção do leito saturado e representa-se  $F_S = f(\tau_S)$  em que

$$\tau_S = \frac{C_S V_S}{Q}$$

é o grau de saturação. A curva  $F_S = f(\tau_S)$  obtém-se a partir dum fronte isolado obtido sobre uma coluna completamente regenerada (fig. 7).

Na fig. 8 mostra-se ainda a variação do ponto de ruptura ( $C_{BP} = 0,05 c_0$ ) com o débito.

De igual modo traça-se  $F_R = f(\tau_R)$  a partir de um fronte de regeneração obtido sobre uma coluna completamente saturada (figs. 8 e 9).

#### 3.2 — INFLUÊNCIA DA FUGA EM $\text{Na}^+$ DA COLUNA CATIONICA

Se a alimentação da coluna aniônica é uma mistura de  $\text{HCl}$  e  $\text{NaCl}$  o sinal de saída da coluna (fig. 10) em termos de resistência do efluente é da forma a seguir indicada (3). Esta curva é bastante importante pois permite detectar o ponto em que deve parar a operação (A), o ponto em que a concen-

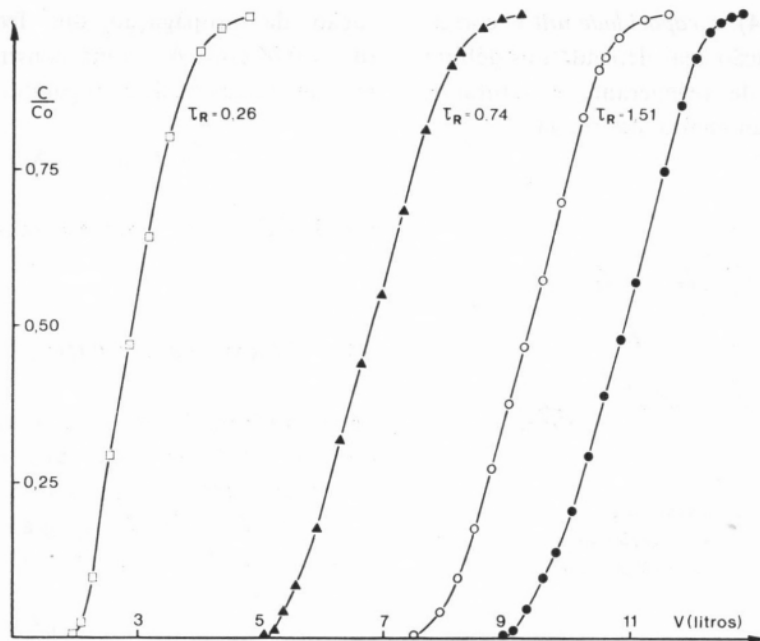


Fig. 6

Varição dos fronts de saturação com o grau de regeneração.  
Saturante  $HCl = 0,01 N$ , débito =  $4,76 ml/min$ , regenerante  
 $NaOH 1 N$

● Fronte de saturação após regeneração total

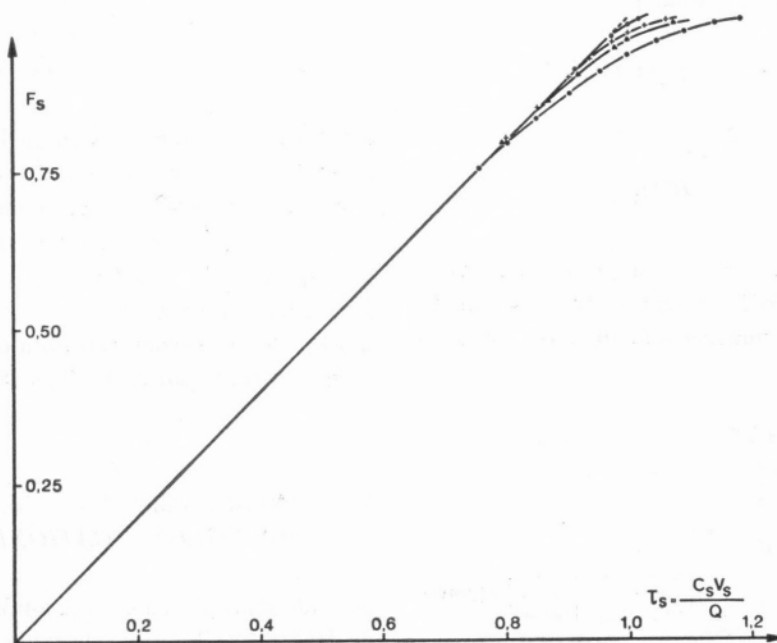


Fig. 7

Factor de saturação em função do grau de saturação  
Conc.  $HCl = 1,5 \cdot 10^{-2} N$ ; débito ●  $45,5 ml/min + 4,76 ml/min$   
○  $2,65 ml/min$ , △  $10,6 ml/min$

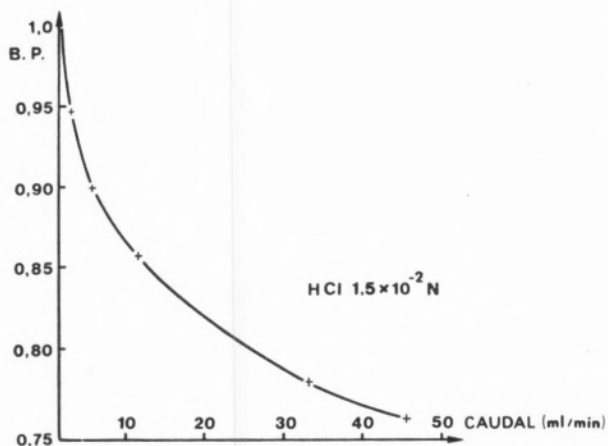


Fig. 8  
Ponto de ruptura em função do débito

dade de  $\text{Cl}^-$  fixada até o ponto de ruptura e a capacidade máxima da coluna (tabela 1). Em regime cíclico DODDS e TONDEUR [2] mostram que a capacidade útil é

$$U_c = Y_S F_R = Y_R F_S$$

### 3.3 — EXEMPLO DE CÁLCULO

Calculemos a capacidade útil da coluna utilizada nas nossas experiências em regime cíclico, para o caso corrente na prática de  $\tau_R = 1,51$  e  $\tau_S = 0,745$ . Das figs. 7 e 10 tira-se que

$$F_S = 0,745 \quad \text{e} \quad F_R = 0,84$$

donde

$$Y_R = 0,876 \text{ (}^1\text{)} \quad \text{ou} \quad U = 0,652$$

(correspondente a 0,896 eq/litro leito)

Comparando estes resultados com os dados por DIAPROSIM [4] apresentados na fig. 12 sob a forma

(<sup>1</sup>)  $Y_R$  equivalentes de regenerante presentes no leito no início da etapa/capacidade total do leito.

tração de  $\text{OH}^-$  é nula. O patamar (1) corresponde à concentração em NaOH; na região (2) os íons  $\text{OH}^-$  são substituídos por  $\text{Cl}^-$  de mobilidade menor e a região (3) corresponde à aparição de  $\text{H}^+$  de mobilidade superior à dos íons  $\text{Cl}^-$ . Verificou-se experimentalmente que não há influência sensível da «fuga» de  $\text{Na}^+$  sobre a capacidade útil  $U$ , definida como a relação entre a quanti-

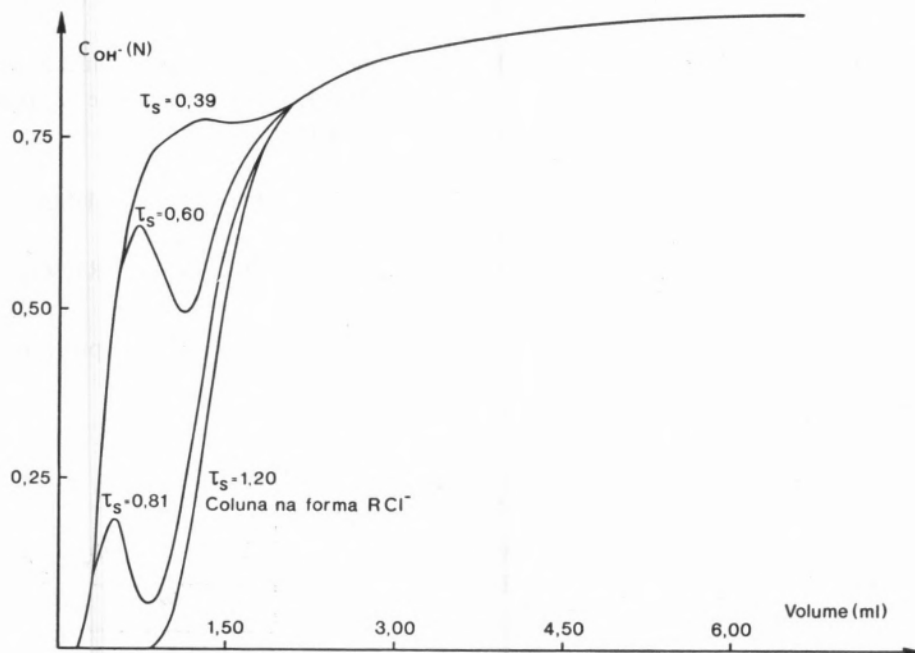


Fig. 9  
Frontes de regeneração após saturação parcial regenerante NaOH 1N, saturante HCl 0,01 N, débito 4,76 ml/min



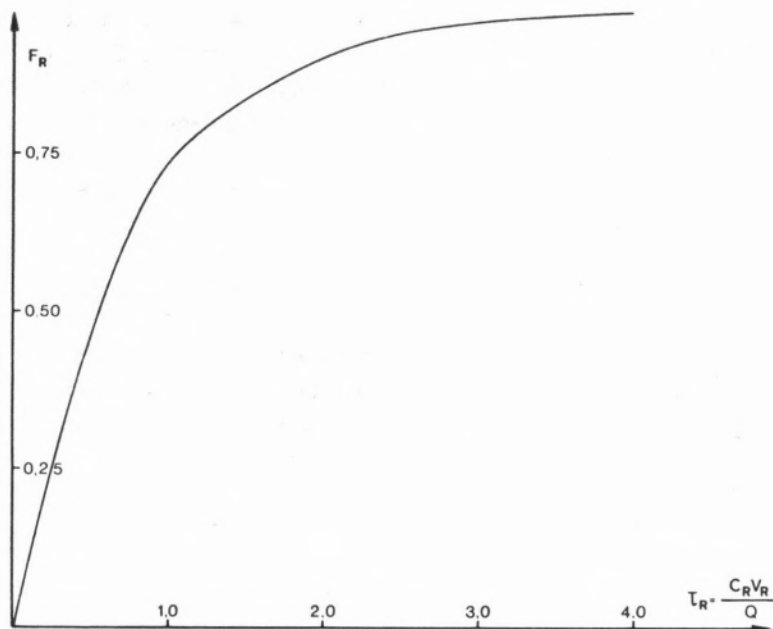


Fig. 10  
Factor de regeneração em função do grau de regeneração

de capacidade útil em meq/ml de leito em função do nível de regeneração expresso em g NaOH a 100%/litro de leito vem, nas condições deste problema para  $\tau_R = 1,51 \rightarrow T_R = 85$  donde  $U = 0,88$  eq/litro leito ou seja um desvio de 2% relativamente ao nosso cálculo.

Extrapolando os resultados à escala industrial, teremos (fig. 13):

$$U_2 = U_1 \frac{L_1}{L_2} \frac{L_2 - \frac{Z_E}{2}}{L_1 - \frac{Z_E}{2}}$$

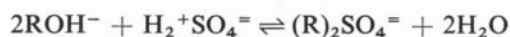
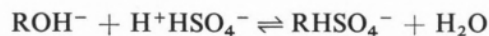
### 3.4 — INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO $Cl^-/SO_4^{=}$

#### 3.4.1 — EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE $H_2SO_4$

A tabela 2 resume alguns dos resultados experimentais obtidos; verifica-se que a capacidade da coluna aumenta com a concentração em  $H_2SO_4$ .

A explicação deste resultado encontra-se nas considerações seguintes:

- a molécula de  $H_2SO_4$  em solução apresenta-se sob as formas de  $H_2SO_4$  não dissociado,  $HSO_4^-$  e  $SO_4^{=}$  em diferentes proporções segundo a concentração de  $H_2SO_4$ . A fraca concentração predomina a forma  $SO_4^{=}$  e a forte concentração a forma  $HSO_4^-$  [5];
- quando se passa uma solução de  $H_2SO_4$  na coluna  $ROH^-$  verificam-se 2 reacções simultaneamente:



No início da operação as primeiras camadas de

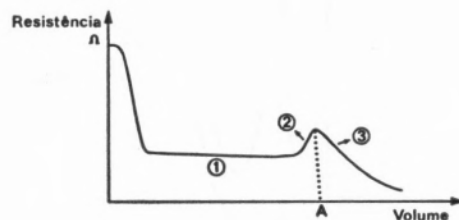
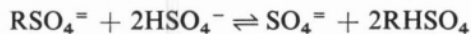


Fig. 11  
Resistência do efluente em função do volume do mesmo

resina são convertidas à forma  $\text{RSO}_4^-$ ; a passagem contínua de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  faz intervir o equilíbrio



e no fim da operação o leito está sob a forma  $\text{RHSO}_4^- + \text{RSO}_4^-$ ;

— as resinas aniônicas sob a forma  $\text{RSO}_4^-$  podem sorver algum  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sem que haja permuta propriamente dita, ou seja por partição dos sítios activos (*site sharing*).

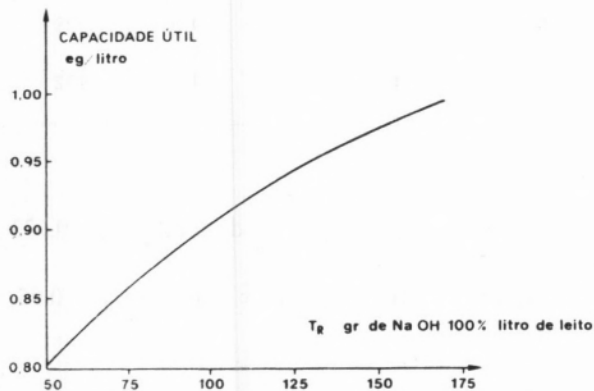


Fig. 12

Capacidade útil em função do nível de regeneração

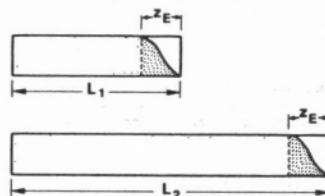


Fig. 13

Base da extrapolação

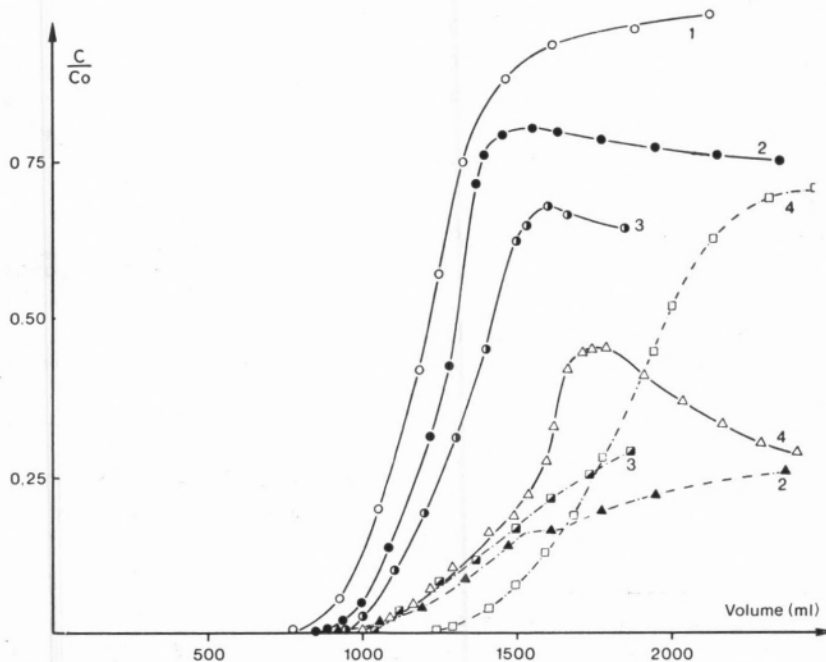


Fig. 14

Influência da razão  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  na alimentação

$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$	débito (ml/min)
▲	●	70.5/29.5	18.0
□	○	50/50	19.6
□	△	25/75	18.0
	○	100/0	19.8

### 3.4.2 — EFEITO DA RAZÃO $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ NA ALIMENTAÇÃO

A fig. 14 reúne os resultados de algumas experiências realizadas a concentração total constante ( $c_T = 9,66 \times 10^{-2} \text{N}$ ); o ponto de ruptura situa-se a volumes mais elevados quando a percentagem de  $\text{SO}_4^{2-}$  na alimentação aumenta. Então é preciso introduzir no cálculo das colunas um factor correctivo:

$$k = \frac{\text{volume de ruptura para uma saturação com mistura } \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}}{\text{volume de ruptura para uma saturação com } 100\% \text{Cl}^-}$$

Noutra figura (fig. 15) representa-se  $k$  em função da %  $\text{Cl}^-$  na alimentação, sendo este gráfico válido para o débito e concentração definidos.

### 4 — EXEMPLO DE CÁLCULO DE UMA COLUNA EM REGIME CÍCLICO

A partir de uma experiência em regime cíclico sobre uma coluna inicialmente saturada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,023 N constata-se que a partir do 2.º ciclo os pontos de ruptura são sensivelmente iguais e que os frentes de regeneração se identificam a partir do 3.º ciclo (figs. 16 e 17).

(O saturante é uma mistura  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  na proporção 50/50 e o regenerante soda a 0,05 N.)

Então tira-se de uma experiência em regime cíclico o valor de

$B_p = 1420 \text{ ml}$  (definido a 5 % da concentração total)

e a capacidade útil em regime cíclico

$$U_c = 71 \text{ meq}$$

Tabela 1

Ex. n.º	Débito (ml/min)	C (N) $\text{Cl}^-$	C (N) $\text{Na}^+$	C (N) $\text{H}^+$	Capacidade útil, $U^*$
1	11,2	0,0940	0,0316	0,0624	80,0 %
2	10,6	0,1008	0,0480	0,0960	80,0 %
3	4,32	0,1948	0,1100	0,0846	82,0 %
4	4,66	0,0882	—	0,0882	82,0 %

Tabela 2

$c \times 10^2$ (N)	$V_{ST}$ (ml)	$B_p$ (ml)	Débito (ml/min)	Capacidade (meq)
9,68	1,398	1,278	10,3	150
4,90	2,806	2,240	9,70	138
2,28	5,840	4,740	23,90	132

Nas condições experimentais descritas  $\tau_S = 0,633$  e  $\tau_R = 2,65$ .

Das figuras 7 e 10, tira-se  $F_S = 0,633$  e  $F_R = 0,95$ , donde

$$Y_R = 0,98 \quad \text{e} \quad U_c = F_S Y_R = 0,62$$

O factor correctivo para a razão  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  igual a 50/50 é  $k = 1,15$  à  $c_T = 0,1 \text{ N}$ . Tendo em conta

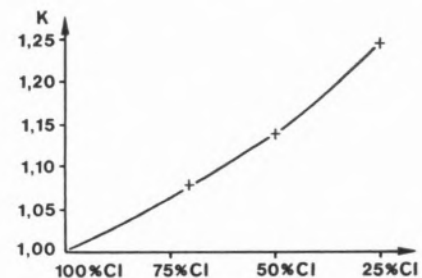


Fig. 15

Factor correctivo em função da composição da alimentação

que neste caso  $c_T = 0,05 \text{ N}$  vem segundo os valores das capacidades representadas na tabela 2 que

$$k' = 1,15/(150/112) = 1,06$$

Então  $U'_{\text{calc}} = 0,62 \times 1,06 = 0,657$

e o valor experimental é

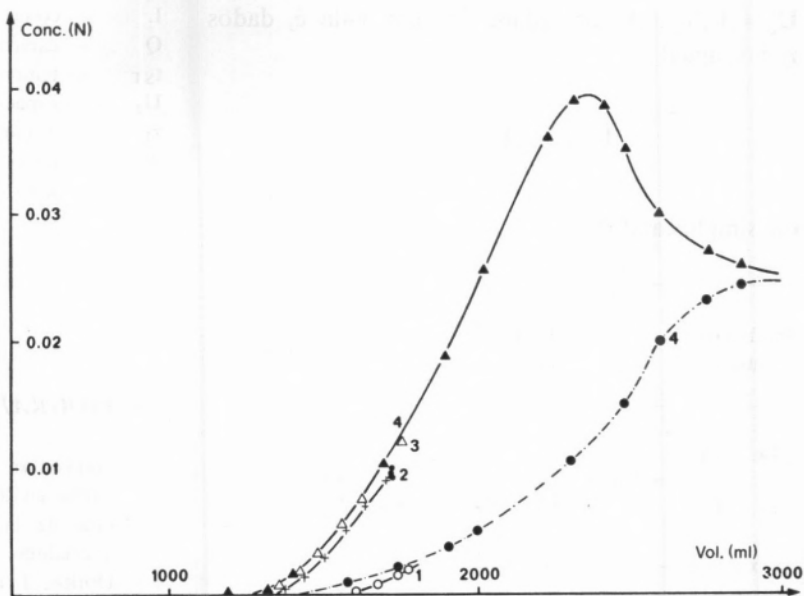
$$U'_{\text{exp}} = \frac{71}{112} = 0,645$$

o que dá um erro de 2 % aproximadamente.

Fig. 16  
Experiência cíclica: frentes de saturação saturante:

$HCl + H_2SO_4, Cl^-/SO_4^{2-} = 50/50$   
conc. total = 0.05 N

---●---	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4
—○—	CL <sup>-</sup>	1
—+—	CL <sup>-</sup>	2
—△—	CL <sup>-</sup>	3
—▲—	CL <sup>-</sup>	4



5 — CONCLUSÃO

Pode condensar-se o que se disse sobre os efeitos dos vários factores num modo de cálculo da capacidade útil em regime cíclico baseado nas seguintes experiências [6]:

- 1) Determinação de um fronte isolado de saturação →  $F_S = f(\tau_S)$
- 2) Determinação de um fronte isolado de regeneração →  $F_R = g(\tau_R)$
- 3) Variação da capacidade com a concentração em  $SO_4H_2(x)$  →  $\beta$

4) Variação da capacidade com a razão  $Cl^-/SO_4^{2-}(\eta)$  →  $k$

Em dadas condições de trabalho, ou seja fixados  $\tau_R$  e  $\tau_S$ , podem calcular-se  $F_S$  e  $F_R$  donde se tira

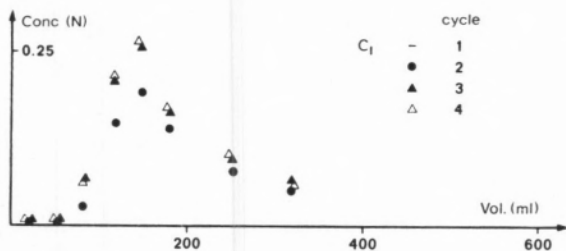


Fig. 17a

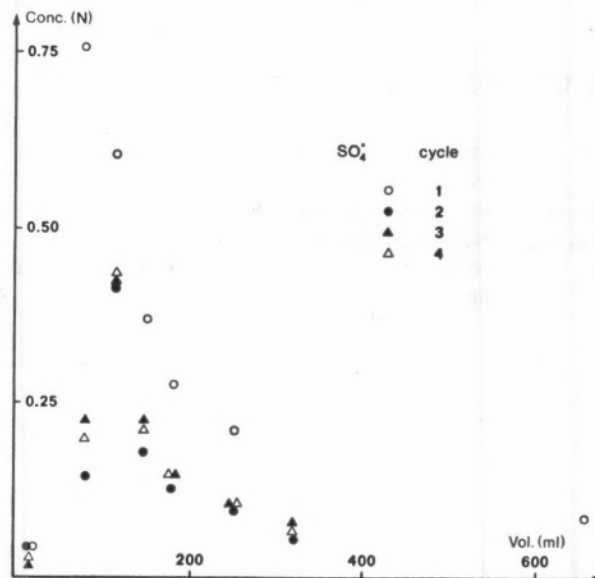


Fig. 17b

Experiência cíclica: frentes de regeneração

$U_c = F_S Y_R$ . A capacidade útil corrigida é, dados  $\eta$  e  $x$ , igual a

$$U'_{\text{calc}} = U_c \times \frac{k}{\beta}$$

ou simplificando:

Parâmetros entrada	Cálculos intermédios	Capacidade útil em regime cíclico
$\tau_R \rightarrow F_R$ $\tau_S \rightarrow F_S$	$Y_R = \frac{F_R}{F_S + F_R - F_R F_S}$	$U' = U_c \frac{k}{\beta}$
$x \rightarrow \beta$		
$\eta \rightarrow k$		

Os custos da operação estão ligados em parte à eficiência da regeneração. Nesse sentido é importante o estudo do sistema  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{OH}^-$  sendo o catião comum o  $\text{Na}^+$ ; a existência de inversões neste sistema tem incidência sobre a regeneração da coluna aniônica [7].

## SÍMBOLOS

BP — tempo correspondente ao ponto de ruptura (*break-through point*)  
 $c_S, c_R$  — concentração de saturante (ou regenerante)  
 $F_R, F_S$  — factor de regeneração, factor de saturação  
 $k$  — factor correctivo para a razão de  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  na alimentação

$L$  — comprimento da coluna  
 $Q$  — capacidade da coluna (meq/ml leito)  
 $t_{ST}$  — tempo estequiométrico  
 $U_c$  — capacidade útil em regime cíclico  
 $z_E$  — largura da zona de permuta  
 $\theta^*$  — tempo reduzido pelo tempo estequiométrico  
 $\tau_R, \tau_S$  — grau de regeneração, grau de saturação

## BIBLIOGRAFIA

- [1] GREVILLOT, G., Demineralisation de l'eau par échange d'ions en lit fixe. Étude de la fuite et de la capacité utile de la colonne cationique — «Thèse Docteur de Spécialité», Université de Nancy, 1973.
- [2] DODDS, J. e TONDEUR, D., *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 2291 (1972).
- [3] APPLEBAUM, B., «Demineralization by ion exchange», Academic Press, New York, 1968.
- [4] Documentation «Diaprosim», Chauny — France, 1971.
- [5] ROBINSON, R. e STOKES, R., «Electrolyte solutions», Butterworths, London, 1959.
- [6] RODRIGUES, A., Application des methods du génie chimique à l'échange d'ions, «Thèse», Université de Nancy, 1973.
- [7] RODRIGUES, A., Calculation method for anionic water demineralization columns. Ion exchange and membranes, (em preparação).

## SUMMARY

*In this paper we study the influence of some factors (total concentration of the feed,  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  ratio, regeneration degree of the anionic column, leakage of the cationic column) on the useful capacity of the water demineralization anionic column.*





## INFLUÊNCIA DA PROTECÇÃO SANITÁRIA AMBIENTAL, EM ESPECIAL DA DESINFECÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA, NA EPIDEMIA DE CÓLERA DE 1974 EM PORTUGAL <sup>(1)</sup>

*Descrevem-se as acções de saneamento levadas a cabo em Portugal, durante o combate à epidemia de cólera do Verão de 1974, e dá-se conta dos bons resultados obtidos. Depois de uma breve revista dos antecedentes, descreve-se a epidemia e refere-se o espectro global das acções desenvolvidas na prevenção e luta contra a disseminação da doença, segundo três linhas directoras: a vigilância epidemiológica, o saneamento ambiental e a educação sanitária. Realçam-se as medidas de saneamento nos domínios dos abastecimentos de água, dos esgotos de águas usadas e dos alimentos, principalmente legumes e moluscos bivalves. Anotam-se os resultados obtidos e tenta extrair-se uma relação causa-efeito entre o decrescer da epidemia e a execução das medidas de desinfeção química da água pelas populações mais em risco. Conclui-se pela constatação da importância fundamental que tem a desinfeção da água de abastecimento, público ou não, na prevenção e luta não só contra a cólera mas também contra todas as outras infecções intestinais.*

## 1 — INTRODUÇÃO

A cólera é uma doença que constitui ainda hoje, pelo seu carácter de espectacular e aguda infecção intestinal, uma ameaça social e, pelas suas consequências psicológicas e económicas, um problema político.

Assinalada como doença endémica no delta do Ganges e do Bramaputra, na Índia, desde tempos imemoriais, as primeiras referências, após as viagens marítimas dos portugueses, chegaram-nos por intermédio de GASPARETTO [1] e GARCIA DE ORTA [2]. A aceleração das trocas comerciais, após a Revolução Francesa, fez com que a cólera abandonasse a sua área endémica e se espalhasse pelo mundo inteiro, em seis pandemias sucessivas, desde 1817 até 1923. Em Portugal, a primeira epidemia registou-se em 1832 e a sua origem foi atribuída a soldados vindos de Ostende para o Porto a fim de auxiliarem D. Pedro de Bragança nas suas lutas pela causa liberal. Por toda a Europa ficaram célebres as epidemias de cólera, as quais tiveram como principais causas a ausência de infra-estruturas de saneamento básico em cidades que uma rápida industrialização e o desenvolvimento pleno do capitalismo burguês tinham enchido de populações carecidas das mais elementares condições de higiene. Dadas as suas características especialmente agudas e o facto de ter servido como base de reivindicações sanitárias, a cólera ganhou epítetos inolvidáveis, tais como os de «King Cholera» e de «pai da salubridade». Chadwick, Dickens, Victor Hugo, Ricardo Jorge, John Snow, são outros tantos nomes cuja celebridade ficou muito ligada às condições ambientais do século XIX.

(1) Presented at CHEMPOR' 75 held in Lisbon, 7-12 September 1975 at the Calouste Gulbenkian Foundation Center.

Papers presented at this International Chemical Engineering Conference can be purchased directly from Revista Portuguesa de Química (Instituto Superior Técnico, Lisboa 1, Portugal) at the following prices per volume sent by surface mail, postage included (in Portuguese Escudos):

Whole set	500
Transport processes	200
Reaction engineering	150
Environmental engineering	150
Management studies	150

This paper was presented at the Environmental engineering section.

De 1923 até 1961, com excepção de um pequeno foco epidémico no Egipto em 1947, não se registaram casos da doença fora das suas áreas de endemia. Em Janeiro de 1961 em Sulawesi, na Indonésia, registou-se o surto de cólera que é considerado o iniciador da sétima pandemia, presentemente em curso. Esta pandemia tem-se disseminado com rapidez e já atingiu praticamente todas as regiões do Sudeste Asiático e do Extremo, Médio e Próximo Oriente, a África inteira e os países mais susceptíveis da Europa Meridional. Ao todo, mais de setenta países, com um total de alguns milhões de casos, já foram atingidos. A situação é resumida geograficamente na fig. 1, no período 1961-1971. A Organização Mundial de Saúde, que não se tem poupado a esforços na luta contra a pandemia de cólera desde que ela iniciou o seu curso, admite que haja a possibilidade de infecção em regiões além-Atlântico, nomeadamente em países com más condições de saneamento básico [3].

A característica marcante da actual pandemia é o facto de o seu agente causal não ser o mesmo biótipo de *Vibrio cholerae* que provocou a cólera «clássica» ou «oriental» das outras seis pandemias, mas sim o biótipo *el tor*, isolado pela primeira vez no posto de quarentena de El Tor, no Egipto, em 1906 [4]. Este biótipo provoca uma doença

menos grave que a do vibrião clássico mas é mais resistente aos factores ambientais, o que dificulta por vezes a luta contra ele.

## 2 — EPIDEMIA DE 1971 E SUAS CONSEQUÊNCIAS

Portugal foi atingido pela cólera em 1971, tendo-se registado o primeiro caso, em 15 de Setembro, já no final do Verão, numa criança de seis anos residente num bairro de barracas (favela, diriam no Brasil) da margem sul do estuário do Tejo, frente à cidade de Lisboa. A detecção deste caso foi possível graças ao reforço que havia sido feito na vigilância epidemiológica, após se ter tido conhecimento da invasão, em Julho, da Argélia, da Espanha e de Marrocos. A confirmação laboratorial foi realizada no Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge, o qual se achava inteiramente equipado para o fazer [5].

O inquérito epidemiológico demonstrou que a eclosão da cólera em Portugal deve ter resultado de contactos entre alguns dos primeiros doentes e tripulantes do navio «Thorshov», que tinha vindo de uma zona onde se tinham registado muitos casos de cólera.

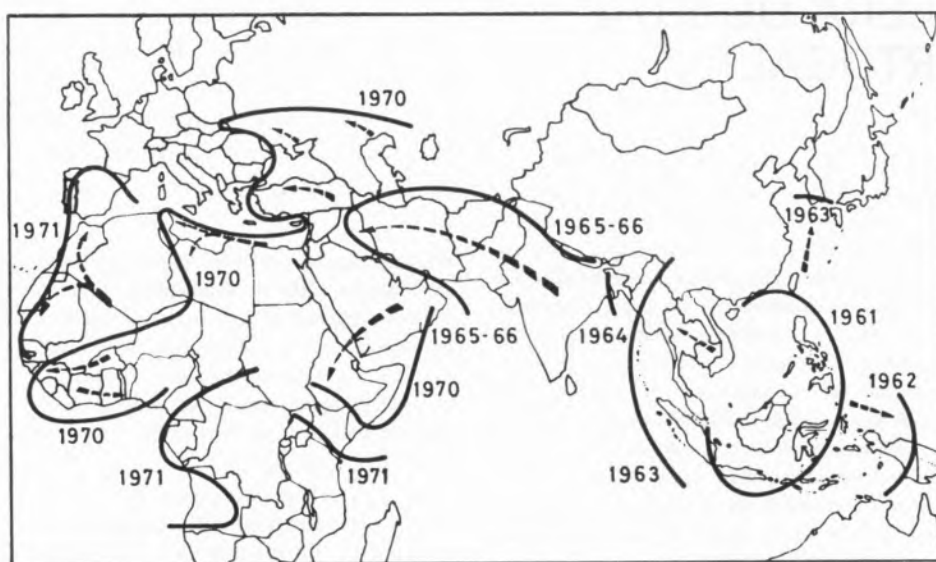


Fig. 1  
Alastramento da sétima pandemia de cólera no período 1961-1971 [3]

Em 24 de Novembro, após uma intensa campanha de quimioprofilaxia realizada em bairros de barracas da região de Lisboa onde a epidemia praticamente esteve confinada, o País foi considerado livre de cólera, após a ocorrência de 89 casos, com quatro mortes. Os peritos da OMS, que então nos visitaram, afirmaram numa conferência de imprensa [6]: «A cólera, tal como outras importantes doenças intestinais, é apenas parcialmente um problema médico. A sua verdadeira solução consiste na melhoria do saneamento do ambiente, com abastecimento de água potável, controle do esgoto de águas residuais e do lixo, bem como num elevado nível de higiene pessoal.

As autoridades sanitárias portuguesas realizaram este ano um excelente trabalho no debelamento do surto de cólera. No entanto, deve-se acentuar que, para uma solução permanente, é necessária uma acção comunitária a todos os níveis. E é aqui que a Imprensa pode e deve ter um papel vital, apoiando as autoridades sanitárias e educando o público, a fim de que se possa criar um ambiente mais saudável.»

A invasão da Europa e da região mediterrânica pela cólera deu motivo a que o Comité Regional para a Europa da OMS, reunido em Madrid durante o mês de Setembro de 1971, decidisse organizar uma conferência internacional em Copenhaga (Dinamarca), na qual estiveram presentes delegados portugueses. Do relatório final da conferência constavam as bases de orientação recomendadas na luta contra a doença, que se resumem a seguir [7]:

*A — Recomendações de ordem geral*

1 — Institucionalização de um sistema eficaz de vigilância epidemiológica, que necessita de pessoal conhecedor dos problemas da epidemiologia e das questões laboratoriais relativas às infecções intestinais e mais particularmente à cólera.

2 — Aquisição de meios logísticos requeridos para o tratamento dos doentes: camas hospitalares, veículos, líquidos de reidratação e medicamentos antimicrobianos.

3 — Desenvolvimento da colaboração do pessoal médico e paramédico na identificação e no tratamento precoces dos casos de cólera.

4 — Exame das condições existentes no domínio da higiene pessoal e da salubridade do ambiente, com atenção muito particular às colectividades

vulneráveis e às situações de natureza a favorecerem a propagação da doença.

5 — Promoção e desencadeamento de medidas de saneamento básico do ambiente, desde a publicação de documentação à construção de sistemas de protecção em regiões vulneráveis.

*B — Medidas relativas ao ambiente*

1 — Inquérito global às condições de saneamento básico do ambiente (água, esgotos, lixo), e formulação de um plano nacional.

2 — Inquéritos especiais em áreas de turismo, locais de vilegiatura, aglomerados de trabalhadores imigrados, bairros de lata e outros pontos vulneráveis, por forma a ter uma noção tão exacta quanto possível das condições de higiene reinantes e das instalações disponíveis, e desencadeamento de medidas para dotar prioritariamente esses pontos de instalações adequadas.

3 — Organização da formação de pessoal especializado para levar a efeito o projecto, a obra e a exploração das instalações necessárias para correcção das más condições existentes.

4 — Promoção da melhoria de funcionamento dos sistemas e instalações de tratamento de águas e esgotos existentes, particularmente em casos de pequena dimensão, e intensificação da vigilância e desinfecção das águas dos abastecimentos públicos.

5 — Incremento dos bons hábitos de higiene alimentar, evitando o emprego de água residual não tratada para a irrigação de culturas e desinfectando os frutos, legumes e outros alimentos (principalmente moluscos e outros mariscos) consumidos crus ou exportados para outros países.

6 — Fazer respeitar os regulamentos relativos à higiene em zonas turísticas, locais de vilegiatura e sítios onde se manipulam alimentos.

Durante os anos de 1972 e 1973 não foi assinalado qualquer caso de cólera em Portugal. Esta ausência, como a grave epidemia de 1974 viria a revelar, não se deveu a uma instantânea melhoria nas condições sanitárias de base ou nos hábitos de higiene do País mas sim, com toda a probabilidade, à não ocorrência acidental de condições locais propícias, primeiro à implantação, depois à disseminação da doença.

Devido às condições políticas do País, com uma guerra colonial impopular e esgotante, a passagem

da teoria à prática era difícil, e muitas das acções baseadas nas recomendações acima expostas tiveram de ser adiadas ou retardadas, por falta de meios humanos e materiais.

Se foi parco de realizações, porém, esse período foi fértil em estudos e iniciativas que marcarão positivamente, estou certo, o porvir da engenharia sanitária portuguesa e, como consequência lógica, as condições futuras de saneamento básico do ambiente. Dentro desses estudos e iniciativas, é de justiça salientar: a criação da Comissão de Engenharia Sanitária na Secção Regional de Lisboa da Ordem dos Engenheiros; a realização, por iniciativa do Ministério das Obras Públicas, da primeira fase do inquérito global às condições de saneamento básico do País; a publicação, pela Direcção-Geral de Saúde, de inúmeras obras originais e traduzidas [8, 9, 10, 11, 12]; a organização do 1.º Curso de Engenharia Sanitária em Portugal, por elementos da Comissão acima referida; a intensificação da frequência de análises bacteriológicas de águas potáveis e reforço da sua cloração; o reacender do projecto de esgotos de Lisboa [13]; a chamada de atenção para as condições sanitárias dos bairros de barracas [14].

### 3 — DESCRIÇÃO DA EPIDEMIA DE 1974 E DA ESTRATÉGIA GLOBAL DE LUTA

Infelizmente, em 24 de Abril de 1974, a cólera voltava a instalar-se em Portugal. Vinha muito mais cedo do que em 1971, tinha um Verão inteiro à sua frente, e entrava pelo Sul, pela região turística do Algarve. O primeiro caso, na realidade, foi detectado naquela data, em Tavira, sede de concelho do Sotavento (Oriente) do Algarve. O inquérito epidemiológico revelou que o doente, três dias antes de adoecer, tinha comido, mal cozinhadas, amêijoas oferecidas por um amigo. É matéria de conjectura como é que as amêijoas teriam sido contaminadas, mas supõe-se que as frequentes visitas à costa sul de Portugal de pescadores vindos do Norte de África tenham muitas probabilidades de ter contribuído para o eclodir da epidemia. Ao contrário também do que sucedeu em 1971, os serviços de saúde não têm a certeza de ter despidado o primeiro caso real de 1974, o que pode ter contribuído para a disseminação da doença por

todo o País. Esta disseminação pode ser avaliada pelo Quadro I, que regista as datas do primeiro e do último caso de cólera, por distritos.

Do exame deste quadro pode extrair-se o caminho da epidemia:

- 1.º passo — Eclosão no Sul (Faro).
- 2.º passo — Cerca de três semanas depois, início quase simultâneo nos dois grandes centros populacionais de Portugal (Lisboa e Porto).
- 3.º passo — Duas semanas após o 2.º passo, invasão sucessiva e quase simultânea (27 de Maio a 4 de Junho) de distritos periféricos dos três primeiramente atingidos (Beja, Setúbal, Aveiro e Braga), sendo um caso em Évora de carácter esporádico.
- 4.º passo — Em princípios e meados de Julho, cerca de um mês após o 3.º passo, começam a registar-se casos sucessivos em dois distritos já não directamente ligados aos três inicialmente atingidos (Évora e Coimbra) e noutros dois ligados a Lisboa (Santarém e Leiria).
- 5.º passo — Durante o mês de Agosto, são invadidos os restantes distritos, menos os de Castelo Branco e Viseu, mas, com excepção de Portalegre, os surtos são insignificantes.
- 6.º passo — Já no período de grande redução da epidemia (mês de Setembro), regista-se um caso em Castelo Branco e outro em Viseu, únicos distritos que não haviam tido casos; em contrapartida, a cólera extingue-se em 14 dos 18 distritos até ao dia 5 de Outubro (um caso em Aveiro, a 2 de Novembro, foi esporádico), só restando com cólera os 3 distritos primeiramente atingidos e o de Setúbal.
- 7.º passo — A cólera extingue-se quase simultaneamente em Faro (17 de Outubro) e Setúbal (18 de Outubro), e no Porto (24 de Outubro) e em Lisboa (25 de Outubro).

Os números finais da epidemia estão resumidos no Quadro II, em que se apresentam, por distritos,



Quadro I

Disseminação da cólera em Portugal

Ordem de classificação	Distritos	Datas de internamento		Grupo de incidência (1)
		Primeiro caso	Último caso	
1	Faro	24 Abril	17 Outubro	1
2	Lisboa	14 Maio	25 Outubro	2
3	Porto	15 Maio	24 Outubro	1
4	Beja	27 Maio	29 Setembro	2
5	Setúbal	27 Maio	18 Outubro	2
6	Aveiro	3 Junho	2 Novembro	3
7	Braga	4 Junho	9 Setembro	3
8	Évora	4 Junho	3 Outubro	3
9	Santarém	2 Julho	16 Setembro	4
10	Coimbra	11 Julho	2 Outubro	3
11	Leiria	21 Julho	8 Setembro	4
12	Portalegre	28 Julho	9 Setembro	2
13	Vila Real	29 Julho	6 Setembro	4
14	Viana do Castelo	1 Agosto	3 Setembro	3
15	Bragança	3 Agosto	23 Setembro	4
16	Guarda	20 Agosto	24 Agosto	5
17	Castelo Branco	6 Setembro	6 Setembro	5
18	Viseu	20 Setembro	20 Setembro	5

(1) Ver Quadro II.

os casos e os óbitos em indivíduos internados e com confirmação laboratorial do diagnóstico, e as taxas por 100 000 habitantes, por distritos, relativas às populações do censo de 1970 [15].

O cálculo das taxas referidas permitiu classificar os diversos graus de incidência em cinco grupos, um primeiro, com limite inferior de 50,1, em que se excedeu largamente a média global (29,6), três

intermédios, bem marcados, com limites inferiores respectivos de 20,1, 5,01 e 1,01, e, por último, um grupo com muito pequena incidência ( $\leq 1,00$ ). Os distritos classificam-se, de acordo com o esquema de limites apontado, do seguinte modo (ver fig. 2);

Grupo 1 (taxa superior ou igual a 50,1) — Faro e Porto.



## Quadro II

Números finais da epidemia de cólera em Portugal — 1974 (1)

Distritos	Indivíduos internados e com confirmação laboratorial do diagnóstico		Taxas por 100 000 habitantes (casos; censo de 1970)	Grupos de incidência (2)
	Casos	Óbitos		
Aveiro	50	3	9,15	3
Beja	74	1	36,6	2
Braga	49	0	7,94	3
Bragança	4	0	2,26	4
Castelo Branco	1	0	0,397	5
Coimbra	22	0	5,55	3
Évora	14	4	7,92	3
Faro	301	10	113	1
Guarda	2	2	0,943	4
Leiria	6	0	1,56	4
Lisboa	639	15	39,6	2
Portalegre	40	3	27,5	2
Porto	1039	9	79,0	1
Santarém	18	1	4,13	4
Setúbal	128	1	27,6	2
Viana do Castelo	13	0	5,19	3
Vila Real	6	0	2,26	4
Viseu	1	0	0,244	5
Totais	2407	49 (3)	29,6	—

(1) Sujeitos a pequenas alterações de pormenor, sem significado no contexto geral.

(2) Limites: 1,00; 5,00; 20,0; 50,0.

(3) Taxa de mortalidade de cerca de 2 %.

(4) Na Madeira houve 25 casos (taxa 9,87), incidência 3.

- Grupo 2 (taxa entre 20,1 e 50,0) — Lisboa, Beja, Setúbal e Portalegre.
- Grupo 3 (taxa entre 5,01 e 20,0) — Aveiro, Braga, Évora, Coimbra e Viana do Castelo.
- Grupo 4 (taxa entre 1,01 e 5,00) — Santarém, Bragança, Vila Real e Leiria.
- Grupo 5 (taxa menor ou igual a 1,00) — Guarda, Castelo Branco e Viseu.

Comparando esta classificação com o Quadro I da disseminação da cólera, notam-se semelhanças evidentes; assim, de um modo geral, e com a excepção marcada de Portalegre (que teve um surto rápido e forte), a prioridade de invasão coincidiu com o grau de incidência. Como a invasão se dá, em

geral, por regiões populosas ou de turismo, e é nessas que a doença se pode expandir com maiores probabilidades de êxito, em igualdade de condições de saneamento básico, segue-se que as acções de vigilância e de luta epidemiológica devem ser prioritárias nessas regiões, conclusão que teve muita importância na estratégia de luta adoptada.

Esta estratégia foi estabelecida, tendo em consideração os meios humanos e materiais de que se dispunha, pelos serviços da Secretaria de Estado da Saúde (Ministério dos Assuntos Sociais), em cooperação com os peritos da Organização Mundial de Saúde que, por duas vezes, visitaram Portugal em missões de cerca de uma semana.

Embora as medidas contidas no plano seguido estivessem todas interligadas pelo fim comum que as unia — a debelação total da epidemia —, podem distinguir-se três grandes sectores dentro dessas medidas: o sector do tratamento de doentes, o sector do diagnóstico laboratorial e o sector da prevenção e luta contra a disseminação da doença.

Os dois primeiros sectores, obviamente afastados do objecto desta comunicação, funcionaram muito bem, como se pode depreender da muito baixa letalidade verificada (cerca de 2%) e do elevadíssimo número de análises que tiveram de ser realizadas. Em todos os distritos existiam hospitais dotados dos meios terapêuticos necessários ao tratamento dos coléricos, de acordo com normas oportunamente distribuídas pela Direcção-Geral dos Hospitais. No capítulo do diagnóstico laboratorial, este estava assegurado: em Lisboa pelo Instituto Nacional de Saúde Ricardo Jorge; no Porto pela delegação deste Instituto; nos outros distritos pelos Laboratórios Distritais de Saúde Pública, devidamente apetrechados para o efeito e trabalhando sob orientação directa do Instituto Nacional e sua delegação.

No sector de prevenção e luta contra a disseminação da doença, onde obviamente se situaram as medidas de saneamento ambiental, não há que esquecer, além destas, as de vigilância e luta epidemiológicas e as de educação sanitária. Estas medidas, que também não constituem a principal preocupação deste trabalho, têm, no entanto, uma relação tão íntima com ele, especialmente as relativas à educação sanitária, que vale a pena referi-las, embora sucintamente.

Como medidas de vigilância e luta epidemiológicas,



Fig. 2

Casos de cólera (1974): taxas por 100 000 habitantes por distritos (populações segundo o censo de 1970)

em execução permanente em todo o território nacional, citam-se [16]:

- 1.<sup>a</sup>) A realização de inquérito epidemiológico a todos os casos de cólera, a fim de se tentar esclarecer o modo como os doentes se contaminaram e neutralizar as fontes de infecção.
- 2.<sup>a</sup>) A quimioprofilaxia, com tetraciclinas, de todos os contactos dos doentes, em especial dos conviventes, com a finalidade de evitar mais casos de doença e a disseminação da infecção.
- 3.<sup>a</sup>) A vacinação de grupos populacionais em maior risco de contrair a doença, nomeadamente em bairros de barracas e grupos isolados.
- 4.<sup>a</sup>) A vigilância sanitária reforçada de mercados e de manipuladores de alimentos, de viveiros de mariscos, de parques de campismo, de piscinas e de estabelecimentos hoteleiros e similares, nomeadamente em zonas turísticas.

Dentro das medidas de educação sanitária, devem salientar-se [17]:

- 1.<sup>a</sup> — A distribuição, por todo o País, de milhares de exemplares de um folheto intitulado «Algumas medidas para evitar a cólera e outras diarreias».
- 2.<sup>a</sup> — A distribuição, pelas unidades locais de saúde, de álbuns-seriados sobre desidratação, para servir de base ao ensino feito pelo pessoal de enfermagem.
- 3.<sup>a</sup> — A realização de vários programas na televisão sobre a epidemiologia e a profilaxia da cólera, e ainda sobre a demonstração da utilização de um desinfectante para a água e vegetais consumidos crus.
- 4.<sup>a</sup> — A colaboração técnica a um grupo de publicitários que preparou uma campanha nacional, para a televisão e rádio, sobre a luta contra a cólera.
- 5.<sup>a</sup> — A colaboração com as autarquias locais, nomeadamente com as câmaras municipais das regiões mais atingidas pela cólera, para actividades educativas com grupos de voluntários locais.
- 6.<sup>a</sup> — Produção de vários tipos de material educativo, que foi distribuído por inúmeras equipas em todo o País e a diversos escalões.

Acrescente-se que eram elaborados relatórios diários sobre a epidemia e que, semanalmente, como estipula o Regulamento Sanitário Internacional, se

dava conhecimento à Organização Mundial de Saúde do número de casos e óbitos que se iam registando. Também todas as semanas era distribuída idêntica informação ao País, através de todos os meios de comunicação social.

Passa-se agora a incidir a atenção sobre as medidas específicas de saneamento ambiental.

#### 4 — MEDIDAS DE SANEAMENTO AMBIENTAL

No estabelecimento de medidas de saneamento ambiental a aplicar numa epidemia deste tipo, é muito importante partir-se de dois grupos de dados, um relativo às condições gerais de infra-estruturas de saneamento básico (água, esgoto e lixo), outro às condições particulares da epidemia. As primeiras ditam nomeadamente o tipo e o carácter das medidas a pôr em marcha, as segundas a localização e as prioridades a adoptar. Foi este o critério de base seguido pela Direcção de Serviços de Engenharia Sanitária da Direcção-Geral de Saúde.

As condições gerais de infra-estruturas de saneamento básico, em Portugal, são muito más e, naturalmente, responsáveis pelo «grande peso de doenças que em boa parte são evitáveis e já há muito foram erradicadas dos países mais desenvolvidos — como sejam, por exemplo, as doenças infecto-contagiosas e as doenças parasitárias». Assim se exprime a Secretaria de Estado da Saúde em «Subsídios para o Lançamento das Bases do Serviço Nacional de Saúde» [18], publicação recentíssima que inclui alguns dados sobre as condições de higiene do meio ambiente provenientes de um inquérito realizado em 1972 pelo Ministério das Obras Públicas. Desses dados, resumidos no Quadro III, extraído daquela publicação, se pode concluir que cerca de um terço da população portuguesa não dispõe do abastecimento de água no domicílio, mais de 80 % não tem serviços de esgoto e depuração de água residual em condições, e mais de 60 % não dispõe de um sistema higiénico para a recolha e tratamento de lixo.

Tratava-se, à partida, pois, de considerar que as acções a empreender se iam aplicar a um território onde «não pode (...) surpreender que doenças como a cólera, a febre tifóide e salmoneloses, a

## Quadro III

Alguns dados sobre condições de saneamento básico em Portugal [18]

Sistema de saneamento básico	Percentagem da população servida
<b>1. Água de abastecimento</b>	
Distribuição domiciliária	40
Condições boas	25
Condições regulares	10
Condições más	5
Distribuição por fontanário	27
Sem distribuição	33
<b>2. Água residual urbana</b>	
Com rede de esgoto e depuração	17
Condições boas	10
Condições más	7
Com fossas colectivas	0,3
Sem sistema completo	82,7
<b>3. Lixo</b>	
Com recolha e tratamento	14
Com recolha e sem tratamento	25
Sem recolha	61

hepatite e as parasitoses intestinais [disponham] de excelentes condições para a sua propagação e sobrevivência» [18].

Havia que pôr de lado, para consideração ulterior, as medidas a médio e longo prazo, sempre difíceis de converter em acções imediatas, e procurar definir estas acções em face de objectivos a curto prazo.

As condições particulares da epidemia, já descritas, faziam pensar que as zonas prioritárias de acção eram os três distritos mais afectados (Faro, Porto e Lisboa) e que, como veículos causadores principais, se teria que colocar a água e os alimentos consumidos crus, especialmente moluscos e legumes.

Foi com essas ideias em mente que, imediatamente após a eclosão da epidemia, se puseram em prática as seguintes medidas, com prioridade nos distritos afectados [19]:

1.<sup>a</sup> — O reforço da cloração das águas de abastecimento público, com residual livre de cloro igual a 0,2 a 0,3 mg/l.

2.<sup>a</sup> — A desinfecção individual da água, em abastecimentos não públicos ou em abastecimentos públicos suspeitos, com produtos à base de hipoclorito de sódio.

3.<sup>a</sup> — A efectivação de análises às águas residuais, para pesquisa de *Vibrio cholerae*.

4.<sup>a</sup> — O controle da evacuação dos excreta, nos bairros insalubres de grandes aglomerados populacionais ou noutras zonas residenciais sem rede de esgoto, com execução de redes provisórias e fossas colectivas vigiadas.

5.<sup>a</sup> — A proibição de regar com esgoto cru, especialmente produtos hortícolas e frutos que são consumidos crus.

6.<sup>a</sup> — A intensificação das análises bacteriológicas a mariscos, especialmente moluscos bivalves, no intuito de detecção do vibrião colérico.

7.<sup>a</sup> — A melhoria da higiene nos sistemas habituais de recolha de lixo e a procura de soluções sanitariamente correctas para o seu destino final (aterros sanitários de emergência).

Concomitantemente, foram distribuídas profusamente circulares normativas e outras publicações de carácter técnico, além de terem sido realizadas, diariamente, sessões de esclarecimento das populações e contactos com as autoridades municipais e de freguesia. Estas últimas acções foram coroadas de muito maior êxito do que as que, de natureza semelhante, tinham sido empreendidas em 1971, durante a epidemia de cólera; este facto pode atribuir-se, por um lado, à maior experiência dos serviços mas, sem dúvida, a sua mais importante causa foi o clima de confiança da população nas autoridades orientadoras da campanha, clima criado após a mudança radical de regime político operada no dia 25 de Abril de 1974 em Portugal.

Sabendo que, no campo do saneamento ambiental de um país com as infra-estruturas no estado que o Quadro III bem elucida, a promoção de medidas do tipo das indicadas atrás não é suficiente, por si só, para afastar o receio da manutenção de doenças como a cólera e semelhantes no estado endémico, foi levada à consideração do Governo a necessidade de se lançar um plano de protecção sanitária ambiental e de se aprovarem imediatamente os seus objectivos mais prementes e respectivas acções imediatas de concretização. Estas necessidades foram expressas em documento de



24 de Junho de 1974 [20] e aprovadas imediatamente, dando lugar a uma grande actividade interministerial, em virtude de, nas acções preconizadas, estarem envolvidos, como era óbvio e necessário, serviços dependentes de diversos departamentos do Estado, em especial do Ministério das Obras Públicas.

É o seguinte o enunciado dos objectivos a curto prazo do plano aprovado [20]:

«1.º — A água dos abastecimentos públicos (com distribuição domiciliária ou por fontenários) deve ficar sujeita a uma legislação especialmente elaborada com a finalidade de assegurar a sua desinfectação efectiva e o controle das suas características bacteriológicas e de cloro residual.

2.º — A água de abastecimentos não públicos deve ficar sujeita a um regime especial de transição, que vise o seu domínio total a médio prazo.

3.º — A água usada das redes públicas de esgoto e os mariscos das regiões que se revelaram mais sensíveis (Lisboa, Porto e Sotavento do Algarve) devem ser sujeitas a análises sistemáticas de pesquisa do vibrião colérico.

4.º — Os moluscos bivalves das regiões de Lisboa e do Algarve devem ficar sujeitos a uma legislação especialmente elaborada com a finalidade de assegurar a sua desinfectação e respectivo controle.

5.º — A água dos estuários do Tejo e do Sado e da ria do Sotavento do Algarve, assim como de qualquer outra massa de água que se revelar particularmente sensível, deve ser sujeita a análises sistemáticas de controle bacteriológico.

6.º — A água usada contaminada por excreta humanos ou estes mesmos, nos bairros insalubres das regiões de Lisboa e Porto, ou noutras zonas semelhantes de outras regiões devem ficar sujeitos a regras de recolha, transporte e destino final, bem estabelecidas e fiscalizadas com eficiência.

7.º — A utilização de água usada contaminada por excreta para irrigação ou outros fins semelhantes deve ficar sujeita a uma legislação especialmente elaborada para o efeito e ser adequadamente controlada.

8.º — As regiões de saneamento básico para as áreas de Lisboa e do Algarve devem ser criadas, organizadas e postas a funcionar, assim como a do Porto, actualmente já criada e em organização;

os empreendimentos de saneamento básico destas regiões devem merecer prioridade.

9.º — O ensino dos diversos graus de agentes de saneamento do ambiente e a educação sanitária da população devem estar em pleno regime de actividade normal.

10.º — O financiamento de todas as acções imediatas com a finalidade de atingir os objectivos atrás citados deve ter alta prioridade.»

No documento em causa era definido curto prazo até ao dia 31 de Março de 1975, data situada no início da Primavera e do aumento da probabilidade de desenvolvimento das doenças de tipo hídrico.

Os objectivos apontados constituíram o pano de fundo que norteou os esforços de diversos departamentos oficiais desde o mês de Julho de 1974, sendo de salientar as acções desenvolvidas pela Secretaria de Estado das Obras Públicas no domínio da cloração da água de abastecimentos públicos, pelas câmaras municipais no âmbito das obras de emergência de esgotos em bairros insalubres, pela Secretaria de Estado das Pescas no campo dos viveiros de mariscos, pela Secretaria de Estado da Habitação e Urbanismo e pelo Subsecretário de Estado do Ambiente no capítulo da habitação social e respectivas infra-estruturas de saneamento básico, pela Secretaria de Estado da Administração Escolar e pela Ordem dos Engenheiros no esforço conjunto de lançar um primeiro curso de pós-graduação em Engenharia Sanitária na Universidade Nova de Lisboa, em Fevereiro de 1975.

## 5 — DISCUSSÃO DOS EFEITOS DAS MEDIDAS ADOPTADAS NA EVOLUÇÃO DA EPIDEMIA

Os resultados globais de todas as acções descritas não se poderão avaliar senão a médio e longo prazo. Mas interessa discutir, no próprio contexto da epidemia de cólera de 1974, qual o papel que as medidas de saneamento ambiental efectivamente realizadas tiveram na evolução da referida epidemia.

Para tal discussão, importa em primeiro lugar situar no tempo as mais importantes decisões tomadas no decurso da epidemia e que tiveram como consequência a realização de acções nos elementos do ambiente.

Logo no princípio da epidemia, como se aponta



acima, foram tomadas medidas de prevenção geral em todo o País, mesmo nas zonas em que não havia cólera. Propriamente em Tavira, foram adoptadas medidas de emergência em todos os elementos do saneamento básico: aumentou-se o residual de cloro para 0,5 mg/l, fechou-se definitivamente uma fonte supostamente «milagrosa» (mas que foi a causa principal deste surto inicial, como demonstrou sem contestação o estudo de BLAKE [21]); aumentaram-se os cuidados higiénicos na drenagem de esgotos e na remoção e despejo final de lixo e, em virtude de estar em construção uma nova rede de esgotos na cidade, recomendaram-se as maiores precauções a fim de impedir curto-circuitos entre a água residual e a água potável; proibiu-se a apanha de mariscos na ria de Tavira e a sua comercialização para o resto do País.

Em fim de Julho, após um colóquio em Genebra com os países europeus mais próximos (Espanha e França) e a verificação do aumento enorme da epidemia, decidiu-se incrementar as medidas específicas de desinfecção individual da água de abastecimentos não públicos e dos alimentos consumidos crus. Para tal, durante a última semana de Julho, foram feitos, na Direcção-Geral de Saúde e no Instituto Nacional de Saúde, estudos de aplicabilidade comparada entre produtos comerciais líquidos à base de hipoclorito de sódio (lexívias) e comprimidos desinfectantes existentes no mercado. A inoquidade e o preço muito mais baixo dos primeiros levou à decisão de os recomendar ao público, processo que foi iniciado em 6 de Agosto e tomou um grande incremento com a campanha maciça de educação sanitária e de instruções concretas na televisão e na rádio, já referida, a qual principiou poucos dias depois daquela data.

Finalmente, na última semana de Agosto, vendo que se tinha conseguido uma estabilização da epidemia mas de modo algum a sua diminuição, e atribuindo este facto à repulsa que certas pessoas tinham em utilizar directamente lexívia na água de beber (embora em dose mínima: 2 gotas por litro para uma solução a 2%), lançou a Direcção-Geral de Saúde, em todo o País, e segundo um critério cuidadoso de prioridades, um soluto titulado de hipoclorito de sódio, o qual foi distribuído gratuitamente a toda a população em risco de beber água contaminada. Esta medida iniciou-se na primeira semana de Setembro.

Concomitantemente com as medidas de emergência, nunca deixaram de se recomendar e de se pôr em prática as medidas de carácter geral referidas no ponto anterior deste trabalho.

Vejamos agora a evolução da epidemia, a qual se pode sintetizar em cinco fases (fig. 3) bem distintas: uma primeira fase, de eclosão, até ao aparecimento da doença em Lisboa e no Porto (de 24 de Abril a 26 de Maio: 5 semanas, 33 casos); uma segunda fase, de franco desenvolvimento, correspondente à invasão da maior parte dos distritos (de 27 de Maio a 4 de Agosto: 10 semanas, 975 casos, aumento médio de 23 casos por semana); uma terceira fase, de estabilização, de 5 de Agosto a 1 de Setembro (4 semanas, 934 casos, aumento médio de 4 casos por semana), durante a qual se registou o número máximo de casos numa só semana (257) e o maior número médio de casos por semana (235); uma quarta fase, de fortíssima regressão (de 2 de Setembro a 6 de Outubro: 5 semanas, 421 casos, diminuição média de 50 casos por semana); uma quinta e última fase, de extinção (de 7 de Outubro a 4 de Novembro: 4 semanas, 44 casos).

Correlacionando estas diversas fases com as acções empreendidas, verifica-se, com nitidez, que ao lançamento da campanha de desinfecção individual, da água e alimentos, correspondeu uma estabilização da epidemia, passando-se de um acréscimo semanal quase regular de 23 casos para um acréscimo de apenas 4 casos, quase a sexta parte. Por outro lado, ao início da distribuição do desinfectante pela Direcção-Geral de Saúde seguiu-se um espectacular decréscimo de incidência da doença, com uma queda contínua de 50 casos por semana. De notar que a taxa de regressão desta 4.<sup>a</sup> fase é mais do que dupla da taxa de acréscimo da 2.<sup>a</sup> fase.

Estes dados parecem revelar que existiu uma influência forte, exterior ao desenvolvimento normal da epidemia, que a fez estabilizar, primeiro, e extinguir-se, depois. Como são de pôr de lado os factores climáticos visto as temperaturas e a pluviosidade se terem mantido dentro dos valores normais para a época (é útil recordar, a este respeito, que a epidemia de 1971 se desenvolveu principalmente em Outubro), e também as medidas de rotina, cujos efeitos nunca são espectaculares mas sim graduais, resta a consideração do êxito da desinfecção individual por meios químicos.

Esta hipótese é confirmada pelos estudos epidemiológicos de BLAKE [21], que, em Torres Vedras, em Faro e na Madeira, demonstrou ser a água de origens não públicas a principal causa da disseminação da doença; também o autor desta comunicação verificou, em Tavira, em Portalegre e em Braga, uma correlação directa entre a utilização

## 6 — CONCLUSÕES

«Em Biologia não há certezas» diz muitas vezes o Prof. Arnaldo Sampaio, Director-Geral de Saúde, e é tendo em mente esta realidade que as conclusões deste trabalho devem ser observadas.

No entanto, a afirmação de BARUA, BURROWS e

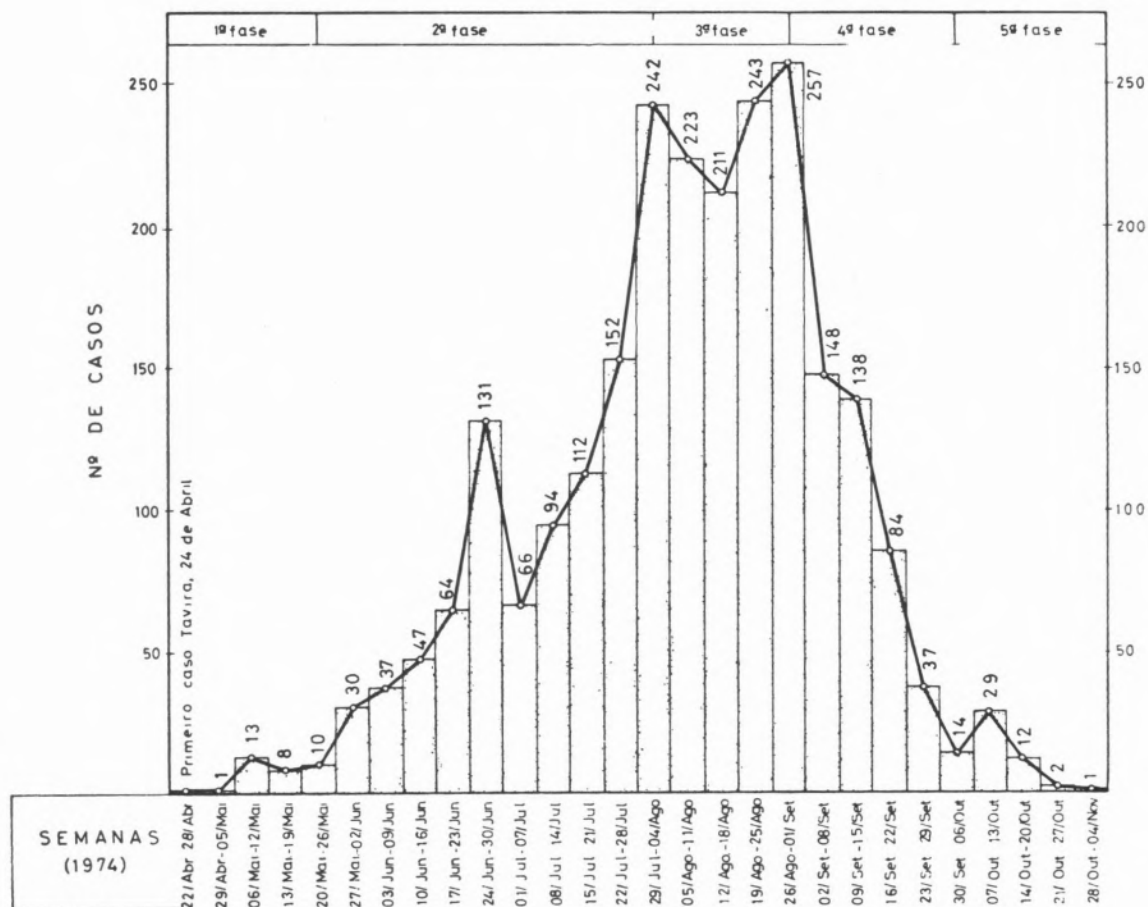


Fig. 3

Casos de cólera (1974): evolução semanal do número de casos

de água contaminada de poços e nascentes e a ocorrência de cólera.

O facto de nenhum caso poder ser atribuído à água de abastecimentos públicos, os quais, desde o início da epidemia, se achavam sob intenso controle, é mais uma prova do valor deste como barreira contra as epidemias de cólera.

GALLUT [22] de que «a água é o veículo que mais contribui para assegurar a propagação de cólera» parece ter-se confirmado uma vez mais na epidemia de 1974 em Portugal. A desinfecção pública e individual da água parece ter sido, com efeito, o mais importante factor influenciador da regressão da epidemia. Esta desinfecção foi realizada por

meios químicos, com produtos clorados, dado que são inócuos, baratos e mais práticos e eficazes que quaisquer outros (fervura, ultravioletas, ozono, prata).

A influência de outros veículos, sem ser a água, na propagação pôde ser aventada em casos esporádicos (morangos no Porto, berbigão no Algarve, caracóis em Lisboa, verduras cruas em todo o País), mas a sua importância nunca se demonstrou cabalmente como decisiva.

Outro factor que se revelou como indiscutível arma foi o da confiança das populações nas recomendações das autoridades sanitárias centrais e locais; na realidade, só quando a colaboração entre a população e os serviços atingiu pleno rendimento é que se começou a verificar uma nítida estabilização e um decréscimo fulgurante.

Até à data (Outubro de 1978), ainda não foi detectado nenhum caso de cólera em Portugal, tendo sido tomadas diversas medidas de protecção sanitária, ambiental e reforçada a necessidade de dotar o País de uma rede completa de desinfectação química da água dos abastecimentos públicos [23].

## BIBLIOGRAFIA

- [1] CORREIA, GASPARELLO, «Lendas da Índia», Lisboa, 1543.
- [2] ORTA, GARCIA DE, «Colóquios dos Simples e Drogas e outras Cousas medicinais da Índia», Goa (Índia), 1563. Reedição em fac-simile, pela Academia das Ciências de Lisboa, Lisboa, 1963.
- [3] KAMAL, A. M., «The seventh Pandemic of Cholera», in «Cholera», coordenação de Barua e Burrows, Philadelphia, 1974.
- [4] MOSLEY, W. H., «Epidémiologie» in «Principes et Méthodes de la Lutte contre le Choléra», Série Cadernos de Saúde Pública, n.º 40, Organização Mundial de Saúde, Genebra, 1970.
- [5] Direcção-Geral de Saúde, «Informação sobre a Cólera», Lisboa, 1972.
- [6] Secretaria de Estado da Saúde, «Dossier Cólera», Lisboa, 1974.
- [7] Direcção-Geral de Saúde, «Conferência sobre a luta contra a cólera na Europa», tradução de Faria, A. L. dum documento da O. M. S., Lisboa, 1972.
- [8] Direcção-Geral de Saúde, «Planificação, Organização e Administração dos Programas nacionais de Saneamento do Meio», tradução de Faria, A. L. dum publicação da O. M. S., Lisboa, 1971.
- [9] Direcção-Geral de Saúde, «A luta contra a cólera e o Saneamento do Ambiente», tradução de Faria, A. L. de parte dum publicação da O. M. S., Lisboa, 1972.
- [10] Direcção-Geral de Saúde, «Medidas de Saneamento a tomar, relativas ao Abastecimento de Água, em caso de Catástrofe natural», tradução de Faria, A. L. de parte dum publicação da O. M. S., Lisboa, 1972.
- [11] Direcção-Geral de Saúde, «Problemas de Saúde Pública postos pela Poluição do Solo», tradução de Faria, A. L. dum documento da O. M. S., Lisboa, 1972.
- [12] SAMPAIO, A., «A Cólera em Portugal», in «O Médico», (Lisboa), **41**, n.º 1056 (1971).
- [13] FARIA, A. L., «Relatório sobre as Condições sanitárias de alguns Bairros e Aglomerados populacionais da Área Metropolitana de Lisboa», Direcção-Geral de Saúde, Lisboa, 1971.
- [14] FARIA, A. L., «Informação sobre as Necessidades urgentes relativas às Águas residuais da Cidade de Lisboa», Direcção-Geral de Saúde, Lisboa, 1971.
- [15] «11.º Recenseamento da População (1970) — Dados preliminares», Instituto Nacional de Estatística, Lisboa, 1971.
- [16] Direcção-Geral de Saúde, «Direcção dos Serviços de Profilaxia — Cólera em Portugal — 1974» (Documento interno, não publicado), Lisboa, 1974.
- [17] Direcção-Geral de Saúde, «Serviço de Educação Sanitária — Acções durante a Epidemia de Cólera», (Documento interno, não publicado), Lisboa, 1974.
- [18] Secretaria de Estado da Saúde, «Subsídios para o Lançamento das Bases do Serviço Nacional de Saúde», Lisboa, 1974.
- [19] Direcção-Geral de Saúde, «Direcção dos Serviços de Engenharia Sanitária — Acções desenvolvidas, durante os Meses de Maio a Agosto, no Âmbito do Saneamento do Ambiente» (Documento interno, não publicado), Lisboa, 1974.
- [20] Direcção-Geral de Saúde, «Plano de Saúde e Ecologia Ambientais: Objectivos a curto Prazo — Acções imediatas», Lisboa, 1974.
- [21] BLAKE, P. A., «Estudos ainda não publicados sobre a epidemia de cólera em Portugal», «Center for Diseases Control», Atlanta, Georgia, 1974.

- [22] BARUA, BURROWS e GALLUT, «Lutte contre le Choléra: Précis et Guide pratique», in «Principes et Méthodes de la Lutte contre le Choléra», Série Cadernos de Saúde Pública, n.º 40, Organização Mundial de Saúde, Genebra, 1970.
- [23] Direcção-Geral de Saúde, «Manual de Higiene Individual e Colectiva», Lisboa, 1975.

### SUMMARY

*Sanitarian actions carried out in Portugal during the fight against the epidemic of cholera in the Summer of 1974 are*

*described as well as the good results achieved. After a brief review of relevant earlier aspects, the epidemic is portrayed with reference to the multiple actions undertaken in preventing and fighting against the spreading of the disease along three main lines: epidemiologic vigilance, environmental sanitation and sanitary education. The sanitation actions in the fields of water supply, used effluent waters and food supplies, particularly in what regards vegetables and bivalve mollusca, are also emphasised. With the help of the statistics of the results achieved, a «cause-effect» relationship is discussed, the «effect» being the decrease of the epidemic and the «cause» being the execution by the more exposed population of the sanitation measures. Finally, it is emphasised the paramount importance of disinfecting water supplies from both public and private sources in preventing and fighting not only cholera but also other intestinal diseases.*

