



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΚΑΙ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ
ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΥΡΟΓΑΛΟΥ



Νασιώκα Μαρία

Επιβλέπων καθηγητής: Δανιήλ Μαμάης

Αθήνα, Οκτώβριος 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΚΑΙ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ
ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΥΡΟΓΑΛΟΥ

Νασιώκα Μαρία

Επιβλέπων καθηγητής: Δανιήλ Μαμάης

Αθήνα, Οκτώβριος 2014

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Έχοντας πια ολοκληρώσει τη διπλωματική μου εργασία, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο Μαμάη Δανιήλ, που μου ανέθεσε αυτό το θέμα και μου έδωσε την ευκαιρία να εργαστώ πάνω σ' ένα εξαιρετικά ενδιαφέρον ερευνητικό πρόγραμμα. Η καθοδήγησή του και η εμπειρία του στάθηκαν πολύτιμοι αρωγοί για όλο το διάστημα εκπόνησης της εργασίας μου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον κύριο Νουτσόπουλο Κωνσταντίνο για τη συμμετοχή του στην παρακολούθηση της προόδου της εργασίας.

Η εκπόνηση της παρούσας εργασίας θα ήταν αδύνατη χωρίς την πολύτιμη βοήθεια της υποψήφιας διδάκτορος Πανούση Ελένης. Ελένη μου, σ' ευχαριστώ πολύ για την προθυμία, τη στήριξη, τις λύσεις που έβρισκες στα προβλήματα που συναντούσα καθώς και για το γέλιο που κάναμε και περνούσαν πιο ευχάριστα οι ώρες αναμονής στο εργαστήριο. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Μαντζιάρη Γιάννη, που δε δίστασε ποτέ να με βοηθήσει σε θέματα εργαστηρίου και όχι μόνο. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω, ακόμη, στον Κουρή Νίκο για τον κόπο του, το χρόνο του και την προθυμία του να με βοηθήσει και να με προμηθεύσει με αντιδραστήρια και αναλώσιμα. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Κυριακό από το τυροκομείο του Μαραθώνα για την προμήθεια του τυρόγαλου, καθώς επίσης και την καθηγήτρια κυρία Πανταζίδου και την υποψήφια διδάκτωρ Αντωνίου Κορίνα για την μεταφορά του.

Τέλος, ευχαριστώ πολύ την οικογένεια μου, που με στήριξαν και με στηρίζουν πάντα και που μου έχουν προσφέρει μέχρι τώρα την αγάπη τους και όλα τα εφόδια για να πετύχω στη ζωή μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το χρώμιο απαντάται στη φύση με δύο κυρίως μορφές, το τρισθενές, το οποίο προέρχεται από φυσικές διεργασίες και το εξασθενές, το οποίο προέρχεται από ανθρώπινες δραστηριότητες. Το εξασθενές χρώμιο, όταν βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις, εγκυμονεί σοβαρούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία. Για το λόγο αυτό, εφαρμόστηκαν αρκετές φυσικοχημικές μέθοδοι για την απομάκρυνσή του, οι οποίες όμως τείνουν να περιοριστούν, αφού συνεχώς κερδίζουν έδαφος οι βιολογικές, που είναι πιο οικονομικές.

Στην Ελλάδα και συγκεκριμένα στα επιφανειακά και στα υπόγεια ύδατα της λεκάνης απορροής του Ασωπού έχουν ανιχνευτεί υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, γεγονός που προκαλεί ιδιαίτερη ανησυχία. Στο πλαίσιο, λοιπόν, της προσπάθειας αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος, η παρούσα διπλωματική εργασία μελετάει τη βιολογική επεξεργασία των ρυπασμένων υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση του εξασθενούς και του ολικού χρωμίου από αυτά. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε ένα αναερόβιο και ένα ανοξικό – αναερόβιο σύστημα διαλείποντος έργου. Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν 3 μήνες και έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε. Υ. Τ.) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Ε. Μ. Π.).

Οι αντιδραστήρες σχεδιάστηκαν με υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ώρες και χρόνο παραμονής στερεών τις 10 ημέρες. Ο αναερόβιος αντιδραστήρας επεξεργαζόταν νερό όγκου 3 λίτρων, ενώ ο ανοξικός – αναερόβιος νερό όγκου 2 λίτρων. Και οι δύο αντιδραστήρες τροφοδοτούνταν καθημερινά με φώσφορο, άζωτο, συγκέντρωση υποστρώματος COD 200 mg/L και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 200 μg/L, ενώ στον ανοξικό – αναερόβιο προστίθετο και ποσότητα νιτρικών.

Τα συστήματα, που εξετάστηκαν, λειτούργησαν σε ιδιαίτερα ικανοποιητικά επίπεδα ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα, παρουσίασαν ποσοστά απομάκρυνσης μεγαλύτερα από 99,5%. Όσον αφορά, τώρα, την απόδοση των συστημάτων ως προς την απομάκρυνση του ολικού χρωμίου υπήρχε διαφορά ανάμεσα στα δύο συστήματα, γεγονός που ενδεχομένως οφειλόταν στις διαφορετικές αρχικές τους συνθήκες. Ειδικότερα, στην περίπτωση του αναερόβιου συστήματος το ολικό χρώμιο στην έξοδο μετρήθηκε μεγαλύτερο από το ανώτατο όριο άρδευσης, που είναι τα 100 μg/L, ενώ η διηθημένη έξοδος του πληρούσε μόνο τα όρια άρδευσης και όχι τα όρια ύδρευσης (50 μg/L) που έχει θέσει η Ελληνική νομοθεσία για το ολικό χρώμιο. Αντίθετα, στην περίπτωση του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα τα νομοθετικά όρια άρδευσης και ύδρευσης ικανοποιούνταν τόσο στην αδιήθητη όσο και τη διηθημένη έξοδο. Τέλος, η τιμή της περιεκτικότητας του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου ανά βιομάζα και στα δύο συστήματα θεωρήθηκε αρκετά υψηλή σε σχέση με τα επιτρεπόμενα νομοθετικά όρια, με αποτέλεσμα να κρίνεται απαραίτητη η διερεύνηση εναλλακτικών τρόπων της τελικής της διάθεσης.

Σε σύγκριση που έγινε μεταξύ των συστημάτων που εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία με συστήματα προηγούμενων ερευνητικών εργασιών πάνω στη βιολογική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου διαπιστώθηκε ότι ανεξάρτητα του είδους του υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκε, τόσο τα πλήρως αναερόβια όσο και τα ανοξικά – αναερόβια συστήματα πετυχαίνουν εξαιρετικές απομακρύνσεις εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια λειτουργίας τους. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης του διαλυτού και του ολικού χρωμίου εξόδου, παρά τις διαφορές του υποστρώματος, ήταν μεγαλύτερα στους ανοξικούς – αναερόβιους αντιδραστήρες απ' ότι στους πλήρως αναερόβιους.

ABSTRACT

The chromium is found in nature under two main shapes, the trivalent, which comes from natural processes and the hexavalent, which comes from human processes. Hexavalent chromium, when found on high concentrations, may be dangerous for our health. In order to remove it, biological methods were practiced, since they are less expensive than the physicochemical ones.

High concentrations of hexavalent chromium are detected in superficial and underground water of Asopos, fact that causes particular concern. In the context of facing this problem, the diploma thesis deals with the biological treatment of polluted underground water so as to remove the hexavalent and total chromium from it. More specifically, an aerobic and an anoxic – anaerobic SBR (sequencing batch reactor) were examined. The total duration of the experiments was 3 months and took place in the Sanitary Engineering Laboratory of School of Civil Engineering at National Technical University of Athens (N.T.U.A.).

The reactors were designed with a hydraulic retention time of 24 hours and a sludge retention time of 10 days. The aerobic reactor was processing water volume 3 liters, as while as the anoxic – anaerobic one was processing water volume 2 liters. Both reactors were supplying daily with phosphorus, nitrogen, concentration of COD 200 mg/L and concentration of hexavalent chromium 200 µg/L. Furthermore, we were adding nitrates on the anoxic – anaerobic reactor.

The systems we examined functioned at remarkably satisfactory levels as far as the removal of the hexavalent chromium is concerned. More specifically, the percentages of removal were up to 99,5%. Concerning the systems' attribution as regards the elimination of total chromium, there was a difference between them, fact that probably was coming from their different initial conditions. The total chromium in output, in the case of anaerobic system, was measured larger than the up limit of irrigation (100 µg/L), while its filtered output was meeting only the limits of irrigation and not these of water supply (50 µg/L). On the contrary, the legislative boundaries in the filtered and non-filtered output were satisfied in the case of anoxic – anaerobic reactor. Finally, the content of particle trivalent chromium per biomass was considered pretty high in both systems and, as a result, the investigation of alternative ways for its disposal is necessary.

Comparing the systems examined in the diploma thesis with other similar systems, we can see that regardless of the substrate we use, both totally anaerobic and anoxic – anaerobic systems bring off excellent levels of removal of the hexavalent chromium during their operation. In conclusion, the percentages of soluble and total chromium output, despite the differences of the substrate, were larger in anoxic – anaerobic reactors than in totally anaerobic ones.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	7
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	9
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	12
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	14
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	15
Κεφάλαιο 1^ο: Η ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟ ΦΥΣΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	17
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	17
1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	17
1.3 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	18
1.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	18
1.5 ΟΙ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ	19
1.5.1 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟ ΧΡΩΜΙΟ Cr(0).....	19
1.5.2 ΔΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr ⁺² ή Cr(II)	19
1.5.3 ΤΡΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr ⁺³ ή Cr(III)	20
1.5.4 ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr(VI)	21
1.5.5 ΤΕΤΡΑΣΘΕΝΕΣ Cr(IV) ΚΑΙ ΠΕΝΤΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr(V).....	22
1.6 ΕΠΙΚΡΑΤΟΥΣΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	22
1.6.1 ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	22
1.6.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	23
1.7 ΧΡΗΣΕΙΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	24
1.7.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΥ ΧΑΛΥΒΑ.....	24
1.7.2 ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ	24
1.7.3 ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΥΛΗ	25
1.7.4 ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΟ ΞΥΛΟΥ	26
1.7.5 ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ.....	26
1.7.6 ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑ.....	26
1.8 ΧΡΩΜΙΟ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	26
1.8.1 ΤΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ	26
1.8.2 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΟ ΥΔΑΤΙΝΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	27

1.8.3 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ.....	27
1.9 ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ	28
1.9.1 ΟΦΘΑΛΜΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ.....	28
1.9.2 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΔΕΡΜΑ	28
1.9.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΑΝΑΠΝΕΥΣΤΙΚΟ	29
1.9.4 ΓΑΣΤΡΕΝΤΕΡΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	29
1.9.5 ΑΙΜΑΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	30
1.9.6 ΝΕΦΡΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ	30
1.9.7 ΗΠΑΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ.....	31
1.9.8 ΑΝΑΠΤΥΞΙΑΚΕΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	31
1.9.9 ΠΑΙΔΙΚΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑ	31
1.9.10 ΠΛΗΘΥΣΜΟΙ ΙΔΙΑΙΤΕΡΑ ΕΠΙΡΡΕΠΕΙΣ	32
1.9.11 ΧΡΩΜΙΟ ΚΑΙ ΚΑΡΚΙΝΟΣ	32
Κεφάλαιο 2^ο: ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ	33
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	33
2.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΡΥΠΟΥ.....	33
2.2.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΦΡΑΓΜΑΤΩΝ.....	34
2.2.1.1 ΦΥΣΙΚΑ ΓΕΩΦΡΑΓΜΑΤΑ ΧΑΜΗΛΗΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ.....	34
2.2.1.2 ΧΗΜΙΚΑ ΔΙΑΠΕΡΑΤΑ ΦΡΑΓΜΑΤΑ	34
2.2.2 ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ - ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ	35
2.2.3 Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΥΑΛΟΠΟΙΗΣΗΣ	35
2.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΡΥΠΟΥ.....	36
2.3.1 ΚΟΚΚΩΔΗΣ ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ	36
2.3.2 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΛΥΣΗ	36
2.3.3 ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗ.....	37
2.3.4 ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ	38
2.3.5 ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	38
2.3.5.1 ΦΥΣΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	39
2.3.5.2 ΒΙΟΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....	39
2.4 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ	40
2.4.1 ΦΥΤΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	40

2.4.2 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΑΓΩΓΗ	42
2.4.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ	42
2.4.4 ΧΗΜΙΚΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΕΠΑΓΟΜΕΝΗ ΑΝΑΓΩΓΗ.....	45
2.4.5 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ.....	45
2.4.5.1 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΟΗΣ	46
2.4.5.2 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ ΔΙΑΚΟΠΤΟΜΕΝΗΣ ΡΟΗΣ.....	47
2.5 ΕΡΕΥΝΕΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	49
2.5.1 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ	49
2.5.2 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ	55
2.5.2.1 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (DO)	55
2.5.2.2 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (T)	59
2.5.2.3 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ pH.....	60
2.5.3 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ (MLSS).....	60
2.5.4 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ (Cr(VI))	63
Κεφάλαιο 3^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	68
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	68
3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ	68
3.2.1 ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ.....	68
3.2.2 ΑΝΟΞΙΚΟΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ.....	70
3.3 ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ	71
3.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	71
3.3.2 ΝΕΡΟ.....	72
3.3.3 ΤΥΡΟΓΑΛΟ.....	73
3.3.4 ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ (Cr(VI))	76
3.3.5 ΘΡΕΠΤΙΚΑ (NH_4^+ , PO_4^{-3}) ΚΑΙ NO_3	77
3.3.6 ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ pH	79
3.4 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	79
3.4.1 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	79
3.4.2 ΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΤΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ	81

3.5 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ	82
3.5.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ (REDOX)	82
3.5.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (DO)	83
3.5.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ pH ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (T)	84
3.5.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ (TSS ΚΑΙ VSS)	85
3.5.4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	85
3.5.4.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TSS)	87
3.5.4.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (VSS)	87
3.5.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (COD)	88
3.5.4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	88
3.5.4.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ COD	90
3.5.4.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ COD	90
3.5.4.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ COD ΤΟΥ ΤΥΡΟΓΑΛΟΥ	90
3.5.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ (Cr(VI))	92
3.5.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ	94
3.5.8 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ BATCH ΜΕ ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ $Cr^{+6} = 200 \mu\text{g/L}$	96
3.5.9 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ BATCH ΜΕ ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ $Cr^{+6} = 1 \text{ mg/L}$	97
Κεφάλαιο 4^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	98
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	98
4.2 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ	98
4.2.1 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	98
4.2.1.1 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (T)	99
4.2.1.2 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ pH	100
4.2.1.3 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (DO)	100
4.2.1.4 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ (REDOX)	101
4.2.1.5 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΟΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ	102
4.2.1.6 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΤΗΝ ΕΞΟΔΟ	102
4.2.1.7 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΟΥ COD	103
4.2.1.8 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	104
4.2.1.9 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ Y	105

4.2.2 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΑΝΟΞΙΚΟΥ – ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	106
4.2.2.1 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (Τ)	107
4.2.2.2 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ pH.....	108
4.2.2.3 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (DO)	108
4.2.2.4 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ (REDOX)	109
4.2.2.5 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΟΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ	109
4.2.2.6 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΤΗΝ ΕΞΟΔΟ	110
4.2.2.7 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΟΥ COD.....	111
4.2.2.8 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ.....	111
4.2.2.9 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ Υ.....	112
4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΕΓΙΣΤΩΝ ΡΥΘΜΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ (BATCHES)	113
4.3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΕΓΙΣΤΩΝ ΡΥΘΜΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕ ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ $Cr^{+6} = 200 \mu\text{g/L}$	114
4.3.1.1 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ, ΤΟΥ pH, ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ	114
4.3.1.2 Ο ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	116
4.3.1.3 Ο ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ COD	117
4.3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΕΓΙΣΤΩΝ ΡΥΘΜΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΟΞΙΚΟ – ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕ ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ $Cr^{+6} = 200 \mu\text{g/L}$	119
4.3.2.1 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ, ΤΟΥ pH, ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ	119
4.3.2.2 Ο ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	121
4.3.2.3 Ο ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ COD	123
4.3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΕΓΙΣΤΩΝ ΡΥΘΜΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕ ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ $Cr^{+6} = 1 \text{ mg/L}$	124
4.3.3.1 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ, ΤΟΥ pH, ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ	125
4.3.3.2 Ο ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	127
4.3.3.3 Ο ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ COD	129

4.3.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΕΓΙΣΤΩΝ ΡΥΘΜΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΟΞΙΚΟ – ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕ ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ $Cr^{+6} = 1 \text{ mg/L}$	130
4.3.4.1 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ, ΤΟΥ pH, ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ	131
4.3.4.2 Ο ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	133
4.3.4.3 Ο ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ COD	135
4.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ.....	137
4.4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ..	137
4.4.1.1 ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ ΑΝΑΜΙΚΤΟΥ ΥΓΡΟΥ	138
4.4.1.2 ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ ΕΞΟΔΟΥ	139
4.4.1.3 ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ	140
4.4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΝΟΞΙΚΟ – ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.....	142
4.4.2.1 ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ ΑΝΑΜΙΚΤΟΥ ΥΓΡΟΥ	143
4.4.2.2 ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ ΕΞΟΔΟΥ	145
4.4.2.3 ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ	145
4.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	147
4.5.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥΣ	147
4.5.1.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ	148
4.5.1.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ BATCH	149
4.5.1.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ	150
4.5.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ $Cr^{+6} = 200 \text{ } \mu\text{g/L}$ ΜΕ ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ.....	152
Κεφάλαιο 5^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	156
Κεφάλαιο 6^ο: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	159
ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	159
ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	163
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	164

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΑΡΙΘΜΗΣΗ	ΤΙΤΛΟΣ	ΣΕΛΙΔΑ
1.1	Φυσικές Ιδιότητες Χρωμίου	18
1.2	Αριθμοί Οξειδωσης Χρωμίου και Χαρακτηριστικές Ενώσεις	19
2.1	Μικροοργανισμοί που απομακρύνουν το χρώμιο υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες	43
2.2	Επίδραση συγκέντρωσης γλυκόζης στην ειδική απόδοση απομάκρυνσης του χρωμίου	51
2.3	Η επί της % αναγωγή του Cr ⁺⁶ και ο ειδικός ρυθμός αναγωγής του και για τα τρία συστήματα	56
2.4	Επίδραση συγκέντρωσης ιλύος στην ειδική απόδοση απομάκρυνσης χρωμίου	62
2.5	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr+6 στο μέσο ρυθμό αναγωγής του Cr ⁺⁶	64
3.1	Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων ανά θέση δειγματοληψίας του δικτύου ύδρευσης της Πολυτεχνειούπολης Ζωγράφου (9/1/2007)	72
3.2	Τα κυριότερα συστατικά του τυρόγαλου	75
3.3	Συγκέντρωση συστατικών τροφοδοσίας	79
3.4	Ποσότητες εισερχόμενου όγκου προς επεξεργασία	79
3.5	Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων	82
3.6	Αντιστοίχιση τιμών ORP με επικρατούσες συνθήκες	83
3.7	Περιγραφή σταδίων Λειτουργίας Φασματόμετρου ατομικής Απορρόφησης	96
4.1	Λειτουργικά Χαρακτηριστικά Αναερόβιου Συστήματος	99
4.2	Τροφοδοσία Συστήματος	99
4.3	Παράμετροι Λειτουργίας Αναερόβιου Συστήματος	106
4.4	Λειτουργικά Χαρακτηριστικά Ανοξικού – Αναερόβιου Συστήματος	107
4.5	Τροφοδοσία Συστήματος	107
4.6	Παράμετροι Λειτουργίας Ανοξικού – Αναερόβιου Συστήματος	113
4.7	Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH και για τα τρία πειράματα batch του αναερόβιου αντιδραστήρα	114
4.8	Τα αποτελέσματα των τριών πειραμάτων batch του αερόβιου αντιδραστήρα	119
4.9	Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH και για τα τρία πειράματα batch του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα	120
4.10	Τα αποτελέσματα των τριών πειραμάτων batch του ανοξικού – αερόβιου αντιδραστήρα	124
4.11	Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH και για τα τρία πειράματα batch	126
4.12	Τα αποτελέσματα των τριών πειραμάτων batch του αερόβιου αντιδραστήρα με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 1 mg/L	130

4.13	Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH και για τα τρία πειράματα batch	132
4.14	Τα αποτελέσματα των τριών πειραμάτων batch του αερόβιου αντιδραστήρα με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 1 mg/L	136
4.15	Οι μετρήσεις του ολικού χρωμίου και η επί της εκατό απόδοση ως προς την απομάκρυνσή του	137
4.16	Οι μετρήσεις του ολικού χρωμίου και η επί της εκατό απόδοση ως προς την απομάκρυνσή του	143
4.17	Λειτουργικές παράμετροι και των δύο συστημάτων	148
4.18	Λειτουργικές παράμετροι των πειραμάτων batch των δύο συστημάτων	149
4.19	Αποτελέσματα ολικού χρωμίου και των δύο συστημάτων	150
4.20	Σύνοψη λειτουργικών παραμέτρων για τα συστήματα που μελετήθηκαν ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς και του ολικού χρωμίου	153

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

ΑΡΙΘΜΗΣΗ	ΤΙΤΛΟΣ	ΣΕΛΙΔΑ
1.1	Διάγραμμα Frost για τις μορφές του χρωμίου συναρτήσει του δυναμικού αναγωγής	20
1.2	Απλοποιημένο διάγραμμα Roubaix, για τις μορφές Cr που επικρατούν σε οξυγονωμένα υδάτινα διαλύματα υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός του H ₂ O και των OH ⁻	23
1.3	Περιεκτικότητα των μορφών Cr(VI) σε υδάτινα διαλύματα, με ολική συγκέντρωση Cr(VI) $1 \cdot 10^{-6}$ M και σε εύρος pH 1 έως 14	23
2.1	Η επί της εκατό αναγωγή του Cr ⁺⁶ σε αρχικές συγκεντρώσεις COD: 100mg/l (A), 500mg/l (B), 1000mg/l (Γ) και 2000 mg/l (Δ)	50
2.2	Επίδραση της αύξησης του Cr ⁺⁶ στις συγκεντρώσεις του χρωμίου στην εκροή του συστήματος	52
2.3	Επίδραση του υποστρώματος στο ειδικό ρυθμό Cr(VI) q_{Cr} (διαγραμματισμένοι ράβδοι) και στο ποσοστό απομάκρυνσης ανά μονάδα καταναλισκόμενου οργανικού υποστρώματος $Y_{Cr/S}$ (πλήρεις ράβδοι)	53
2.4	Επίδραση συγκέντρωσης DO στο ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) και TCr	57
2.5	Μεταβολή ολικού Cr και MLVSS συναρτήσει του χρωμίου για τον αναερόβιο και αερόβιο αντιδραστήρα	58
2.6	Επίδραση της θερμοκρασίας (T) στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου (Chen et al., 2005)	59
2.7	Η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων MLSS στην απομάκρυνση του Cr ⁺⁶ για αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής	61
2.8	Επίδραση της συγκέντρωσης ενεργού ιλύος στην απομάκρυνση χρωμίου	62
2.9	Η ποσοστιαία αναγωγή του Cr ⁺⁶ σε πείραμα με διαφορετική αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου	63
2.10	Συγκέντρωση των μορφών του διαλυτού χρωμίου στην εισροή και την εκροή του συστήματος B	65
2.11	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην απομάκρυνση χρωμίου	66
3.1	Καμπύλη βαθμονόμησης COD τυρόγαλου	91
3.2	Καμπύλη βαθμονόμησης εξασθενούς χρωμίου	94
4.1	Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας	99
4.2	Η χρονική διακύμανση του pH	100
4.3	Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου	101
4.4	Η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής	101
4.5	Η χρονική διακύμανση των ολικών και οργανικών αιωρούμενων στερεών	102
4.6	Η χρονική διακύμανση των στερεών εξόδου	103

4.7	Η χρονική διακύμανση του ολικού και διαλυτού COD	104
4.8	Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου	105
4.9	Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας	107
4.10	Η χρονική διακύμανση του pH	108
4.11	Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου	108
4.12	Η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής	109
4.13	Η χρονική διακύμανση των ολικών και οργανικών αιωρούμενων στερεών	110
4.14	Η χρονική διακύμανση των στερεών εξόδου	110
4.15	Η χρονική διακύμανση του ολικού και διαλυτού COD	111
4.16	Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου	112
4.17	Η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch	115
4.18	Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου σε συνάρτηση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch	115
4.19	Η μείωση του εξασθενούς χρωμίου σε σχέση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch	116
4.20	Η χρονική διακύμανση του διαλυτού COD και για τα τρία πειράματα batch	117
4.21	Η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch	120
4.22	Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου σε συνάρτηση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch	121
4.23	Η μείωση του εξασθενούς χρωμίου σε σχέση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch	122
4.24	Η χρονική διακύμανση του διαλυτού COD και για τα τρία πειράματα batch	123
4.25	Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου σε συνάρτηση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch	126
4.26	Η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με το χρόνο και για τα πειράματα batch της 18 ^{ης} Σεπτεμβρίου	127
4.27	Η μείωση του εξασθενούς χρωμίου σε σχέση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch	128
4.28	Η χρονική διακύμανση του διαλυτού COD και για τα τρία πειράματα batch	129
4.29	Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου σε συνάρτηση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch	132
4.30	Η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με το χρόνο και για τα πειράματα batch της 18 ^{ης} Σεπτεμβρίου	133
4.31	Η μείωση του εξασθενούς χρωμίου σε σχέση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch	134
4.32	Η χρονική διακύμανση του διαλυτού COD και για τα τρία πειράματα batch	135
4.33	Η χρονική διακύμανση του ολικού χρωμίου του ανάμικτου υγρού του αναερόβιου αντιδραστήρα	138

4.34	Η συσχέτιση του λόγου του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου ανά βιομάζα για τον αναερόβιο αντιδραστήρα	139
4.35	Η χρονική διακύμανση του ολικού και του διαλυτού χρωμίου στην έξοδο του αναερόβιου αντιδραστήρα	140
4.36	Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του αναερόβιου αντιδραστήρα	141
4.37	Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στην έξοδο του αναερόβιου αντιδραστήρα	142
4.38	Η χρονική διακύμανση του ολικού χρωμίου του ανάμικτου υγρού του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα	143
4.39	Η συσχέτιση του λόγου του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου ανά βιομάζα για τον ανοξικό – αναερόβιο αντιδραστήρα	144
4.40	Η χρονική διακύμανση του ολικού και του διαλυτού χρωμίου στην έξοδο του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα	145
4.41	Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα	146
4.42	Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στην έξοδο του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα	147
4.43	Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στην έξοδο των δύο συστημάτων	151
4.44	Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στην έξοδο των δύο συστημάτων	152

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΑΡΙΘΜΗΣΗ	ΤΙΤΛΟΣ	ΣΕΛΙΔΑ
1.1	Ένυδρο χλωριούχο χρώμιο $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ στα αριστερά και άνυδρο χλωριούχο χρώμιο (CrCl_3) στα δεξιά	21
1.2	Τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3)	21
1.3	Χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2)	22
1.4	Συλλογή από διάφορα μηχανικά εξαρτήματα με προστατευτική επίστρωση χρωμικού ψευδαργύρου	25
1.5	Cr_2O_3 ως πράσινο πιγμέντο	25
3.1	Αναερόβιος αντιδραστήρας	69
3.2	Κάτοψη και όψη αναερόβιου αντιδραστήρα	69
3.3	Αναδευτήρας Velp ARE	70
3.4	Ανοξικός αναερόβιος αντιδραστήρας	70
3.5	Αναδευτήρας Thermolyne-Cimarec 2	71
3.6	Αριστερά απεικονίζεται το πώμα και δεξιά το parafilm	71
3.7	Τυρόγαλο	74
3.8	Τυρόγαλο	74
3.9	Αριστερά εικονίζεται το εξασθενές χρώμιο και δεξιά το διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	76
3.10	Συσκευή μέτρησης Redox της WTW	83
3.11	Συσκευή μέτρησης DO μοντέλο Oxi 3301 της WTW	84
3.12	Φορητό pHμετρο τύπου 315i της WTW	84
3.13	Αριστερά εικονίζονται τα φίλτρα GF/F, στη μέση ο αναλυτικός ζυγός ακριβείας και δεξιά η μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού	86
3.14	Αριστερά εικονίζεται ο ξηραντήρας, στη μέση και δεξιά ο φούρνος των 103°C	86
3.15	Ο φούρνος των 500°C	86
3.16	Αριστερά εικονίζονται τα φίλτρα με πόρους, στη μέση η μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού και δεξιά το πλαστικό μπουκαλάκι 50 ml	89
3.17	Αριστερά εικονίζεται το ληγμένο αντιδραστήριο COD της Aquanal με εύρος τιμών 0 – 15000 mg/l για τη μέτρηση του COD του τυρόγαλου και δεξιά το ληγμένο αντιδραστήριο COD της Aquanal με εύρος τιμών 0 – 150 mg/l για τη μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD	89
3.18	Αριστερά εικονίζεται ο χωνευτής για φιαλίδια COD και δεξιά το φασματοφωτόμετρο τύπου HACH DR/2000	89
3.19	Αντιδραστήρια χρωμίου Hach Lange με κωδικό LCK 313 και εύρος τιμών 0,03 – 1 mg/l	92
3.20	Αριστερά εικονίζεται η ειδική κυψελίδα και δεξιά το φασματοφωτόμετρο τύπου HACH LANGE DR 2800	92
3.21	Αριστερά εικονίζεται η γυάλινη μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού, στη μέση ο ογκομετρικός σωλήνας 50 ml και δεξιά το πλαστικό μπουκαλάκι	95
3.22	Αριστερά εικονίζεται η θερμομαντική πλάκα της Cimarec 3, στη	95

	μέση οι κωνικές των 100 ml και δεξιά το διάλυμα πυκνού νιτρικού οξέος HNO ₃	
4.1	Αναερόβιος αντιδραστήρας με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 1 mg/L	125
4.2	Σύστημα ανάμιξης βιομάζας Velp ARE	125
4.3	Ανοξικός – αναερόβιος αντιδραστήρας με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 1 mg/L	131

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΑΡΙΘΜΗΣΗ	ΤΙΤΛΟΣ	ΣΕΛΙΔΑ
2.1	Διάγραμμα λειτουργίας συστήματος ενεργού ιλύος συνεχούς λειτουργίας	47
2.2	Διάγραμμα λειτουργίας συστήματος ενεργού ιλύος διακοπτόμενης ροής	48
2.3	Συστήματα συνεχούς ροής ενεργού ιλύος που χρησιμοποιήθηκαν για την διερεύνηση της επίδρασης του DO στην αναγωγή του Cr ⁺⁶	56
2.4	Διάγραμμα ροής των αερόβιων πιλοτικών μονάδων ενεργού ιλύος Α και Β για την απομάκρυνση Cr(VI)	65
2.5	Διάταξη συνεχούς αναερόβιου - αερόβιου συστήματος ενεργού ιλύος για απομάκρυνση Cr ⁺⁶	67
3.1	Κύκλος πειράματος στους αντιδραστήρες SBR που χρησιμοποιήθηκαν: πλήρωση, ανάδευση, αφαίρεση βιομάζας, καθίζηση, εκκένωση	80

ΣΚΟΠΟΣ:

Στη διεθνή βιβλιογραφία δεν υπάρχουν πολλές αναφορές σε εφαρμογές βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από αρδευτικά και πόσιμα ύδατα. Σκοπός της παρούσας Διπλωματικής εργασίας είναι η εξέταση συστημάτων βιολογικής επεξεργασίας ρυπασμένων με Cr(VI) υπόγειων υδάτων σε δύο διαφορετικές οξειδοαναγωγικές συνθήκες με τη χρήση αντιδραστήρων διακοπτόμενης ροής (SBR). Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε ένα αναερόβιο και ένα ανοξικό – αναερόβιο σύστημα. Τα συστήματα αυτά λειτούργησαν σε χαμηλές συγκεντρώσεις βιομάζας, υποστρώματος και ρύπου Cr(VI). Στόχος ήταν η μελέτη του κάθε συστήματος ως προς **την απομάκρυνση ολικού και εξασθενούς χρωμίου και την αποδοτικότητά τους, καθώς και η εκτίμηση του λειτουργικού κόστους.**

ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ:

➤ **Κεφάλαιο 1^ο:**

Περιγράφεται η παρουσία του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον, αναλύονται οι μορφές του και εξετάζονται τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του. Επίσης γίνεται αναφορά στην προέλευση του χρωμίου στη φύση και στην τοξικότητα των διάφορων μορφών του χρωμίου στον ανθρώπινο οργανισμό. Τέλος παρατίθενται τα νομοθετικά όρια που αφορούν τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις χρωμίου για ύδρευση και για άρδευση.

➤ **Κεφάλαιο 2^ο:**

Παρουσιάζονται οι κυριότερες τεχνολογίες απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από τα υπόγεια νερά και στη συνέχεια αναλύεται λεπτομερώς η τεχνολογία της βιολογική απομάκρυνσης. Τέλος, έπεται βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με την απομάκρυνση εξασθενούς και τρισθενούς χρωμίου με τη χρήση συστήματος ενεργού ιλύος και τονίζονται μέσω των ερευνητικών αποτελεσμάτων, που παρουσιάζονται, τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής.

➤ **Κεφάλαιο 3^ο:**

Περιγράφονται οι δύο εργαστηριακοί αντιδραστήρες (αναερόβιος και ανοξικός – αναερόβιος), που μελετήθηκαν και το πρωτόκολλο καθημερινής λειτουργίας τους. Επιπλέον, παρουσιάζονται οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την παρακολούθηση των συστημάτων.

➤ **Κεφάλαιο 4^ο:**

Παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν κατά τη λειτουργία και παρακολούθηση των αντιδραστήρων. Επιπλέον, συγκρίνονται τα αποτελέσματα σχετικά με τη λειτουργία και την απόδοση των αντιδραστήρων με προγενέστερες εργαστηριακές μελέτες ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

➤ **Κεφάλαιο 5^ο:**

Συνοψίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν σχετικά με τη βιολογική απομάκρυνση του χρωμίου από τους αερόβιο και ανοξικό - αναερόβιο αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Επίσης, παρατίθενται τα πλεονεκτήματα εφαρμογής του στο πεδίο και προτείνονται δράσεις για μελλοντική διερεύνηση με σκοπό την αύξηση της παραγωγικότητας και **μείωσης του κόστους**.

➤ **Κεφάλαιο 6^ο:**

Παρουσιάζονται οι βιβλιογραφικές αναφορές που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία.

Κεφάλαιο 1^ο: Η ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟ ΦΥΣΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το χρώμιο (Cr) είναι το πρώτο στοιχείο της έκτης ομάδας του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 24. Πρόκειται για ένα πολύ σκληρό και γυαλιστερό αργυρόλευκο μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης, το οποίο είναι άχρωμο, άγευστο και ελατό. Το χρώμιο πήρε το όνομά του από την ελληνική λέξη «χρώμα», επειδή σχηματίζει πολλές πολύχρωμες ενώσεις, οι οποίες καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες (άλατα του Cr(III)) έως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του Cr(VI)). Οι ενώσεις αυτές είναι κυρίως με το οξυγόνο και οι περισσότερες περιέχουν το ορυκτό χρωμίτη (FeCr_2O_3 ή FeCr_2O_4), αλλά και προσμίξεις οξειδίων άλλων στοιχείων, όπως είναι το μαγνήσιο, το αργίλιο και το πυρίτιο, με συνέπεια τα πλουσιότερα σε χρώμιο απ' αυτά να είναι περιεκτικότητας 42-56% σε Cr_2O_3 .

Το χρώμιο είναι το 21^ο στοιχείο σε αφθονία στο φλοιό της γης με έσο όρο συγκέντρωσης τα 100 ppm. Το εύρος των τιμών του στο έδαφος είναι 1 – 3000 mg/kg, στο θαλασσινό νερό 5 – 800 µg/L και στα ποτάμια και τις λίμνες 26 µg/L – 5,2 mg/L, κυρίως με τη μορφή ιζημάτων (Kotás and Stasicka, 2000).

Το τρισθενές χρώμιο απαιτείται ως ιχνοστοιχείο για το μεταβολισμό των λιπών και των σακχάρων. Ωστόσο, σε μεγάλα ποσοστά και διαφορετικές μορφές είναι δυνατόν να γίνει τοξικό ακόμη και καρκινογόνο. Η πιο τοξική μορφή του χρωμίου είναι το εξασθενές χρώμιο.

1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η χρήση του χρωμίου ξεκινά από τον 3^ο αιώνα π. Χ., κατά τον οποίο, σύμφωνα με τους αρχαιολόγους, οι Κινέζοι χρησιμοποιούσαν οξείδια του χρωμίου ως υλικό επικάλυψης των όπλων τους με στόχο την αύξηση της αντοχής τους.

Στη σύγχρονη ιστορία και συγκεκριμένα το 1797 ο Γάλλος χημικός Louis-Nicolas Vauquelin παρήγαγε για πρώτη φορά οξείδιο του χρωμίου (CrO_3), αναμειγνύοντας κροκοίτη με υδροχλωρικό οξύ. Αυτή η νέα ένωση ονομάστηκε Χρώμιο (chromium) και πήρε το όνομα του από την ελληνική λέξη «χρώμα» καθώς έχει πολλές πολύχρωμες ενώσεις. Ένα χρόνο αργότερα (1798) ο Vauquelin απομόνωσε το χρώμιο σε μεταλλική μορφή χρησιμοποιώντας τη θερμότητα (θερμαίνοντας το οξείδιο). Επιπλέον, εντόπισε ίχνη χρωμίου σε πολύτιμους λίθους και συγκεκριμένα σε ρουμπίνια και σε σμαράγδια. Τον επόμενο χρόνο (1799) ο Γερμανός χημικός Tassaert διαπίστωσε ότι το χρώμιο βρίσκεται σε ένα μέταλλευμα που σήμερα γνωρίζουμε ως χρωμίτη (FeCr_2O_4).

Από το 1800 το χρώμιο άρχισε να χρησιμοποιείται ως κύριο συστατικό για μπογιές και χρώματα, λόγω της χρωστικής του ικανότητας καθώς και σε διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες (παραγωγή πυρίμαχων υλικών, στη βυρσοδεψία κ.α), ενώ από το 1920 χρησιμοποιήθηκε στις επιμεταλλώσεις. Καινοτομία, ωστόσο θεωρείται η χρήση του ως συστατικό στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα, λόγω της υψηλής αντίστασης του στη διάβρωση αλλά και της σκληρότητάς του. Σήμερα το 85% της χρήσης του χρωμίου αποτελούν τα μεταλλικά κράματα χρωμίου, ενώ το 15% χρησιμοποιείται στη χημική βιομηχανία, στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών και σε διάφορες φαρμακευτικές αγωγές.

1.3 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Το χρώμιο είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο, με ελαφρά κυανίζουσα απόχρωση, σκληρό και εξαιρετικά ανθεκτικό στη διάβρωση. Οι ενώσεις του δε διαθέτουν καμία γεύση και μυρωδιά. Όταν βρίσκεται σε στοιχείο στη φύση, και όχι σαν ένωση, δεν έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέλος, διαθέτει υψηλό σημείο θερμοκρασιακής τήξης στους 1907 °C, και μεγάλη θερμοκρασία βρασμού στους 2671 °C. Οι κύριες φυσικές ιδιότητες του χρωμίου παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1: Φυσικές Ιδιότητες Χρωμίου (Wikipedia)

Φυσικές ιδιότητες του χρωμίου	
Σύμβολο	Cr
Ατομικός αριθμός	24
Ατομικό βάρος	51.996
Πυκνότητα στερεού (kg/m³)	7140
Σημείο τήξης (°C)	1.907
Σημείο ζέσης (°C)	2.671
Θερμική αγωγιμότητα (W/m/K)	93.9
Ηλεκτρική ειδική αντίσταση (mΩ/cm)	12.7
Ηλεκτρονική δομή	(Ar)3d ⁵ 4s ¹
Θερμότητα τήξης (kJ/mol)	21,0
Θερμότητα εξάτμισης (kJ/mol)	339,5
Σκληρότητα κατά Mohs	8,5

1.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Το χρώμιο είναι ένα χημικό στοιχείο που ανήκει στα Βαρέα μέταλλα. Διαλυτοποιείται εύκολα στα μη οξειδωτικά ανόργανα οξέα και συγκεκριμένα στο

υδροχλωρικό οξύ και στο αραιό θειικό οξύ. Ωστόσο, στη συνήθη θερμοκρασία, δεν οξειδώνεται από το νιτρικό οξύ και το νερό, λόγω της παθητικοποίησης του απ' αυτά, η οποία αποδίδεται στο σχηματισμό ενός λεπτού προστατευτικού στρώματος του οξειδίου. Σ' αυτό οφείλεται και το γεγονός ότι δε διαβρώνεται από το θαλασσινό νερό ή από τον ξηρό και τον υγρό αέρα. Επιπλέον, σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, όπως είναι ο σίδηρος και το νικέλιο, το χρώμιο δεν είναι εύθραυστο, όταν υπάρχει υδρογόνο. Παρόλα αυτά όταν αντιδρά με άζωτο σε υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζει εύθραυστα νιτρίδια.

1.5 ΟΙ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

Το χρώμιο είναι γνωστό σε διάφορες ιοντικές καταστάσεις που ποικίλουν από -2 έως και +6. Στη φύση συνήθως συναντάτε μόνο στις οξειδωτικές καταστάσεις, δηλαδή ως στοιχειακό χρώμιο Cr(0), δισθενές Cr(II), τρισθενές Cr(III) και εξασθενές Cr(VI). Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται κάποιες χαρακτηριστικές ενώσεις για κάθε σθένος του χρωμίου.

Πίνακας 1.2: Αριθμοί Οξειδωσης Χρωμίου και Χαρακτηριστικές Ενώσεις (Greenwood *et al.*, 1997)

Αριθμός Οξειδωσης	Χαρακτηριστική Ένωση
-2	Na ₂ [Cr(CO) ₅]
-1	Na ₂ [Cr ₂ (CO) ₁₀]
0	Cr(C ₆ H ₆) ₂
+1	K ₃ [Cr(CN) ₅ NO]
+2	CrCl ₂
+3	CrCl ₃
+4	K ₂ CrF ₆
+5	K ₃ CrO ₈
+6	K ₂ CrO ₄

1.5.1 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟ ΧΡΩΜΙΟ Cr(0):

Το στοιχειακό χρώμιο Cr(0) είναι ένα άοσμο, μη πτητικό αργυρότεφρο μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης. Πολλοί επιστήμονες αμφισβητούν η ύπαρξή του, καθώς απαντάται σπάνια στη φύση (HB12).

1.5.2 ΔΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr⁺² ή Cr(II):

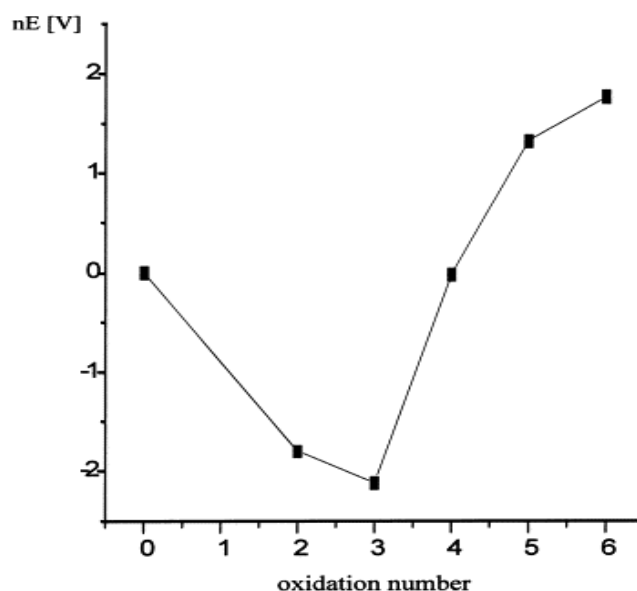
Το δισθενές χρώμιο Cr⁺² ή Cr(II) είναι ισχυρό αναγωγικό, αλλά, όταν υπάρχει οξυγόνο, γίνεται ασταθές. Απαντάται σπάνια στη φύση και είναι αμφισβητήσιμη η

ύπαρξή του (HB12). Η γνωστότερη ένωσή του είναι η CrCl_2 , η οποία μπορεί να παρασκευαστεί μέσω αντίδρασης CrCl_3 με Zn , και έχει ένα λαμπερό μπλε χρώμα, ενώ είναι σταθερή μόνο σε ουδέτερο pH. Επιπλέον υπάρχουν πολλά χρωμικά καρβοξύλια, όπως το κόκκινο $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ (Holleman, 1985).

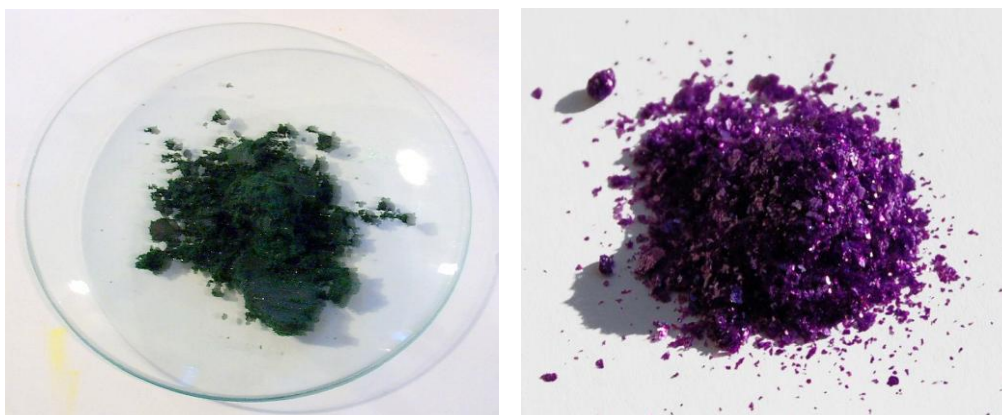
1.5.3 ΤΡΙΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr^{+3} ή Cr(III) :

Το τρισθενές χρώμιο Cr^{+3} ή Cr(III) είναι η πλέον σταθερή ένωση με βάση την οξειδωτική βαθμίδα, καθώς η μετατροπή του σε χαμηλότερες ή υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας. (Διάγραμμα 1.1). Πρόκειται για μια από τις δέκα πιο διαδεδομένες ουσίες στο φλοιό της γης, ενώ σχηματίζεται φυσικά και θεωρείται ένα απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τη ζωή του ανθρώπου (HB12). Στη φύση μπορούμε να το εντοπίσουμε ως ορυκτό (Jacobs and Testa, 2005), ενώ στο γεωλογικό περιβάλλον εντοπίζεται σε ηφαιστειακά πετρώματα (βασάλτες), σε πυριγενή (γάβροι, δουνίτες κ. α.) και σε διάφορους τύπους σχιστόλιθων.

Χαρακτηριστικές ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου είναι: το εμπορικά διαθέσιμο ένυδρο χλωριούχο χρώμιο ($[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$) με ένα σκούρο πράσινο χρώμα (Εικόνα 1.1 αριστερά), το ανοιχτό πράσινο $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$, το βιολετί $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, η άνυδρη μορφή (CrCl_3) με έντονο βιολετί χρώμα (Εικόνα 1.1 δεξιά), τα χρωμιούχα οξείδια (Cr_2O_3) και υδροξείδια ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) και τα διαλυτά κατιόντα CrOH^{2+} και $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (Guertin *et al.*, 2005).



Διάγραμμα 1.1: Διάγραμμα Frost για τις μορφές του χρωμίου συναρτήσει του δυναμικού αναγωγής (Kotas J. and Stasicka Z., 2000)



Εικόνα 1.1: Ένυδρο χλωριούχο χρώμιο $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ στα αριστερά και άνυδρο χλωριούχο χρώμιο (CrCl_3) στα δεξιά

1.5.4 ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr(VI):

Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση, αλλά σε κάποια σπάνια ορυκτά, όπως ο κροκοίτης (PbCrO_4) και ο λοπεζίτης ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (IARC, 1990, 2012). Για το λόγο αυτό όπου αλλού το συναντάμε, θεωρείται αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων, όπως οι βιομηχανικές διεργασίες. Είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, όμως ανάγεται ταχύτατα σε τρισθενές όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη, στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς. Η συγκέντρωση και οι μορφές εξαρτώνται από διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες.

Χαρακτηριστικές μορφές του εξασθενούς χρωμίου είναι: τα χρωμικά (CrO_4^{2-}) και διχρωμικά ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ανιόντα, το χρωμικό βάριο (BaCrO_4) και το διχρωμικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), τα οποία θεωρούνται σταθερές ενώσεις και σχετικώς ισχυρά οξειδωτικά (Guertin *et al.*, 2005).

Μια άλλη ένωση του εξασθενούς χρωμίου είναι το τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3) (Εικόνα 1.2), το οποίο διαλύεται εύκολα στο νερό παράγοντας χρωμικό οξύ (H_2CrO_4). Πρόκειται για μία εξαιρετικά ισχυρή οξειδωτική ένωση, γι' αυτό και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση της, αφού σε επαφή με οργανικά υλικά προκαλεί ανάφλεξη τους. Παρασκευάζεται από την ανάμειξη θεικού οξέος με διχρωμικά ιόντα (Holleman A. *et al.*, 1985).



Εικόνα 1.2: Τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3) (Wikipedia)

Τέλος, μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα ένωση του εξασθενούς χρωμίου είναι το χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2), λόγω της πτητικότητάς του (Εικόνα 1.3). Πρόκειται για ένα έντονα κόκκινο υγρό με σημείο βρασμού 117°C , πυκνότητα $1,91\text{ g/mL}$ και σε εμφάνιση θυμίζει το υγρό βρώμιο. Η παρασκευή του απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, λόγω της πιθανότητας εισπνοής των ατμών του χλωριούχου χρωμυλίου, γεγονός που συνεπάγεται την απευθείας μεταφορά του τοξικότατου εξασθενούς χρωμίου στους πνεύμονες.



Εικόνα 1.3: Χλωριούχο χρωμύλιο (CrO_2Cl_2)

1.5.5 ΤΕΤΡΑΣΘΕΝΕΣ Cr(IV) ΚΑΙ ΠΕΝΤΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ Cr(V):

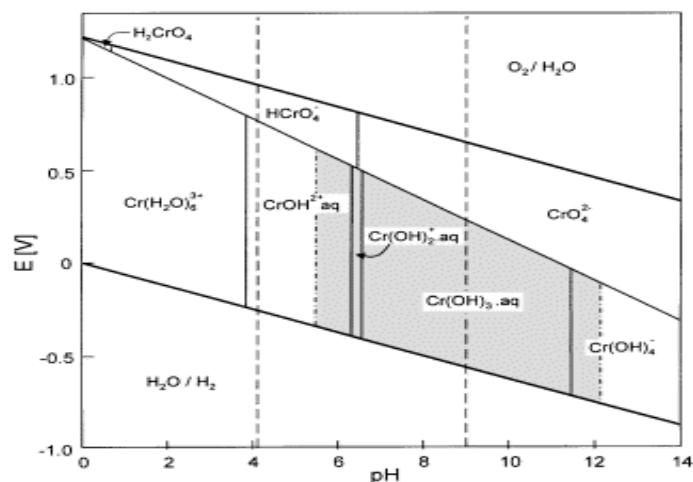
Το τετρασθενές Cr(IV) και το πεντασθενές Cr(V) χρώμιο είναι ασταθείς μορφές και εμφανίζονται στις καταστάσεις οξειδωσης του τρισθενούς χρωμίου.

1.6 ΕΠΙΚΡΑΤΟΥΣΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

1.6.1 ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Μέσω του διαγράμματος Rourbaix (Σχήμα 1.2) παρουσιάζονται οι δυναμικές ισορροπίες μεταξύ των διάφορων μορφών χρωμίου με βάση το δυναμικό και το pH.

Σε υδάτινα διαλύματα το Cr(III) κατακρημνίζεται σε τρι-υδροξείδιο του χρωμίου ($\text{Cr}(\text{OH})_3$), το οποίο σε pH από 5.5 έως 12, εύρος, δηλαδή, που συναντάται και στα φυσικά ύδατα (Διάγραμμα 1.2), είναι σπάνια διαλυτό. Σε υψηλότερο pH, το $\text{Cr}(\text{OH})_3$ μετασχηματίζεται στο εύκολα διαλυτό τετρα-υδροξυ σύμπλοκο ($\text{Cr}(\text{OH})_4^-$).



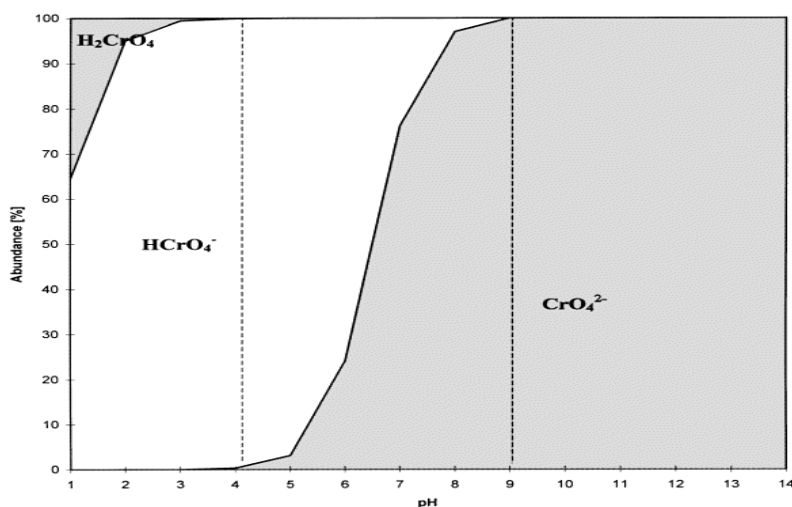
Διάγραμμα 1.2: Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix, για τις μορφές Cr που επικρατούν σε οξυγονωμένα υδάτινα διαλύματα υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός του H_2O και των OH^- (Κοτάς J. and Stasicka Z., 2000)

1.6.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Οι διάφορες χημικές μορφές του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) και η σχετική αναλογία τους εξαρτώνται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του Cr(VI) (Διάγραμμα 1.3).

Σε $\text{pH} > 1$ επικρατεί η μορφή του H_2CrO_4 , το οποίο ανήκει στα ισχυρά οξέα, ενώ σε $\text{pH} > 7$, επικρατούν εξ' ολοκλήρου σε όλο το διάλυμα τα χρωμικά ιόντα (CrO_4^{2-}), για όλο το εύρος συγκεντρώσεων του Cr(VI).

Σε pH από 1 έως 6, η επικρατέστερη μορφή για συγκέντρωση Cr(VI) έως 10^{-2} M, είναι το (HCrO_4^-), όπου σε αυτή τη συγκέντρωση αρχίζει να συμπυκνώνεται σχηματίζοντας διχρωμικά ιόντα.



Διάγραμμα 1.3: Περιεκτικότητα των μορφών Cr(VI) σε υδάτινα διαλύματα, με ολική συγκέντρωση Cr(VI) $1 \cdot 10^{-6}$ M και σε εύρος pH 1 έως 14 (Κοτάς J. and Stasicka Z., 2000)

Ωστόσο, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του λόγου, Cr(VI)/Cr(III), είναι αρκετά υψηλό, έτσι ώστε στα φυσικά συστήματα να παρουσιάζονται λίγα οξειδωτικά μέσα ικανά να οξειδώνουν το Cr(III) σε Cr(VI). Η οξείδωση του Cr(III) από το διαλυμένο οξυγόνο, χωρίς να μεσολαβήσουν άλλα χημικά είδη, έχει αναφερθεί ότι είναι μηδαμινή, αν και βρέθηκε ότι τα οξείδια του μαγγανίου μεσολαβούν αποτελεσματικά σε τέτοιου είδους μηχανισμούς οξείδωσης (Kotas J. and Stasicka, 2000).

1.7 ΧΡΗΣΕΙΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

1.7.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΥ ΧΑΛΥΒΑ

Η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Το ποσοστό του χρωμίου που προστίθεται κυμαίνεται από 13% έως 30%. Οι χρωμιοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή από τον κοινό χάλυβα ως προς τη διάβρωση και την οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη Cr₂O₃, η οποία δεν προσβάλλεται από το νερό και τον αέρα, ωστόσο είναι εξαιρετικά λεπτή ώστε το κράμα να μην χάνει τη λάμψη του (Ashby MF, Jones DRH 1998).

1.7.2 ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

Οι μεταλλοβιομηχανίες χρησιμοποιούν πολλές ενώσεις του εξαθενούς χρωμίου Cr(VI) για την επίστρωση μεταλλικών επιφανειών με σκοπό την προστασία τους από τη διάβρωση, καθώς διαθέτουν σημαντικές ιδιότητες. Μερικές από αυτές είναι η υψηλή αντοχή στην οξείδωση και στη διάβρωση από τον αέρα και από ορισμένα χημικά αντιδραστήρια, η αντίσταση στη φθορά και η μεγάλη σκληρότητα (Xia L *et al.*, 2000).

Επιπλέον, ως προστατευτικές επικαλύψεις (επιχρωμιώσεις) χρησιμοποιούνται και πολλά χρωμικά και διχρωμικά άλατα. Όμως η υψηλή τους τοξικότητα έχει οδηγήσει τη βιομηχανία στην σταδιακή αντικατάστασή τους (Kendig MW *et al.*, 2003).

Η επίστρωση με χρωμικά (chromate conversion coating, CCC) πραγματοποιείται για την παθητικοποίηση (passivation) μεταλλικών επιφανειών αλουμινίου, ψευδαργύρου, καδμίου, χαλκού, αργύρου, μαγνησίου, κασσιτέρου και κραμάτων τους. Τα κυριότερα χρωμικά άλατα που χρησιμοποιούνται είναι το χρωμικό ασβέστιο, το χρωμικό στρόντιο και ο χρωμικός ψευδάργυρος (Εικόνα 1.4). Για την ίδια διεργασία χρησιμοποιείται και το τριοξείδιο του χρωμίου (National Toxicology Program).



Εικόνα 1.4: Συλλογή από διάφορα μηχανικά εξαρτήματα με προστατευτική επίστρωση χρωμικού ψευδαργύρου

1.7.3 ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΥΛΗ

Ο χρωμικός μόλυβδος ($PbCrO_4$), γνωστός και ως κίτρινο του χρωμίου, είναι μια εξαιρετικής ποιότητας κίτρινη χρωστική, που χρησιμοποιείται στο χρωματισμό του βινυλίου, του ελαστικού (rubber) και του χαρτιού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα χρήσης του αποτέλεσε η βαφή των σχολικών λεωφορείων και της Ταχυδρομικής Υπηρεσίας. Παρόλα αυτά λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του η χρήση του έχει αρχίσει να αποθαρρύνεται (Gettens and Rutherford John, 1966).

Μια άλλη χρωστική, το λαμπερό κόκκινο ($PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$), οφείλεται και αυτή στο χρωμικό μόλυβδο. Ωστόσο εξαιτίας περιβαλλοντικών λόγων και λόγων ασφαλείας αντικαταστάθηκαν από οργανικά πιγμέντα, τα οποία είναι απαλλαγμένα από την παρουσία μόλυβδου.

Τέλος, το οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου (Cr_2O_3) (Εικόνα 1.5) χρησιμοποιείται ως πράσινο χρώμα στην υαλοποιία, στα πλαστικά και στην κεραμική (Gerd Anger *et al.*, (2004); Royal Society of Chemistry, 2012).



Εικόνα 1.5: Cr_2O_3 ως πράσινο πιγμέντο (Wikipedia)

1.7.4 ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΟ ΞΥΛΟΥ

Αρκετές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά ξύλου. Τα χρωμικά αντιδρούν με τα χημικά στερεωτικά μέσα του χαλκού και του αρσενικού με αποτέλεσμα να δρουν ως μυκητοκτόνα / βακτηριοκτόνα και ως εντομοκτόνα αντίστοιχα (Hingston, J. *et al.* 2001).

1.7.5 ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ

Μια άλλη σημαντική χρήση του χρωμίου αποτελεί η παραγωγή πυρίμαχων υλικών, όπως για παράδειγμα η παραγωγή πυρίμαχων τούβλων με μαγνήσιο, και άμμων χυτηρίων σε ποσοστά 11-18% (Ashby and Jones, 1998; Saha *et al.*, 2011).

1.7.6 ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑ

Ορισμένες ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου, όπως τα θειώδη άλατα: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$, αλλά και τα φθοριούχα, βρωμικά, οξαλικά και θειοκυανικά άλατα χρησιμοποιούνται στη βυρσοδεψία για την κατεργασία δερμάτων. Πιο συγκεκριμένα, η δέψη με τις ενώσεις αυτές είναι ταχύτερη από τη δέψη με φυτικές τανίνες και τα δέρματα που παράγονται με αυτόν τον τρόπο έχουν μεγαλύτερη αντοχή στην τάση και είναι ιδανικά για δερμάτινες τσάντες και ρούχα (National Research Council (U.S.), 1974).

1.8 ΧΡΩΜΙΟ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

1.8.1 ΤΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

Το χρώμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση και αφθονεί στο φλοιό της γης με μέσο όρο συγκέντρωσης τα 100 ppm. Στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα και για φυσιολογικά επίπεδα, η συγκέντρωσή του κυμαίνεται από 1 - 10 $\mu\text{g}/\text{L}$, στο πόσιμο νερό από 0,4 - 8 $\mu\text{g}/\text{L}$ και στον αέρα εμφανίζεται σε συγκεντρώσεις $<0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Επιπλέον, στα περισσότερα πετρώματα η περιεκτικότητα σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 - 1800 mg/kg , στα περισσότερα εδάφη από 2 - 60 mg/kg και στα φυτά μέχρι 0,19 mg/kg , για τα οποία ωστόσο δεν έχει διευκρινιστεί επαρκώς το κατά πόσο το χρώμιο αποτελεί ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο τους (INCHEM, 1988).

Στη φύση σχεδόν όλο το χρώμιο είναι τρισθενές Cr(III) και προέρχεται από φυσικές διεργασίες, όπως είναι η αποσάθρωση των πετρωμάτων και τα υγρά κατακρημνίσματα ή οι διαρροές από εδαφικά συστήματα. Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI) προέρχεται από ανθρώπινες δραστηριότητες. Πιο συγκεκριμένα, διάφορες βιομηχανίες εκπέμπουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος πλήθος ενώσεων του Cr(VI) (IPCS, WHO, 1988,; E. Merian, 1991). Σε αυτή την περίπτωση τα

επίπεδά του στα ύδατα του αποδέκτη και στα υπόγεια ύδατα μπορεί να φτάσουν μερικές δεκάδες $\mu\text{g/L}$, όπως πρόσφατα ανακοινώθηκε στον ημερήσιο τύπο για τα νερά της ευρύτερης περιοχής του Ασωπού ή και τα $580 \mu\text{g/L}$ σε υπόγεια ύδατα της πόλης Hinkley των ΗΠΑ (chem.uoa).

1.8.2 ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ ΣΤΟ ΥΔΑΤΙΝΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Το εξασθενές χρώμιο θεωρείται ευκίνητο (labile) στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Επιπλέον, είναι ισχυρά τοξικό και οι τιμές τοξικότητας LC_{50} (LC_{50} : Lethal Concentration 50, η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) του Cr(VI) σε διάφορους μικροοργανισμούς κυμαίνονται από $0,032 - 6,4 \text{ mg/L}$ (PCS, WHO, 1988; E. Merian, 1991). Αντίθετα το τρισθενές χρώμιο θεωρείται "μη ευκίνητο", καθώς έχει τάση να απορροφάται από τα αιωρούμενα σωματίδια και το ίζημα. Κατά συνέπεια, θεωρείται σχετικά αδρανές, λιγότερο βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς.

1.8.3 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΑ ΟΡΙΑ

Στις 3 Νοεμβρίου 1998 με την Οδηγία 98/83/ΕΚ θεσπίστηκε ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό τα $50 \mu\text{g/L}$. Ωστόσο, δεν υπάρχει ανώτατο επιτρεπτό όριο για το εξασθενές χρώμιο.

Στις ΗΠΑ, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) έχει θεσπίσει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο και στο υπόγειο νερό τα $100 \mu\text{g/L}$, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου.

Στην Ελλάδα, με την ΚΥΑ 4859/726 ρυθμίζονται οι εκπομπές ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη) από $0,6$ έως 3 mg/L . Οι εκπομπές εξασθενούς χρωμίου στην Ελλάδα μπορούν να καθοριστούν από τις Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις, κατά περίπτωση, και κυμαίνονται από $0,3$ έως 1 mg/L στα υγρά απόβλητα, ενώ για το έδαφος δεν έχει θεσπιστεί ακόμα όριο.

Η έκθεση σε εξασθενές χρώμιο Cr(VI) από τον αέρα στον εργασιακό χώρο είναι πιο σημαντική και επικίνδυνη. Ο Οργανισμός Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας (OSHA) και το Εθνικό Ίδρυμα για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία (NIOSH) των ΗΠΑ έχουν θεσπίσει επιτρεπτά όρια έκθεσης (Permissible Exposure Limits, PELs) και προτεινόμενα όρια έκθεσης (Recommended Exposure Limits, RELs) για τους εργασιακούς χώρους. Τα επιτρεπτά όρια έκθεσης για το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) στον αέρα εργασιακού χώρου, όπου εκτελούνται συγκολλήσεις μετάλλων (welding) κατά τη διάρκεια 8ώρου (για εβδομάδα 40ώρου) είναι $5 \mu\text{g/m}^3$ αέρα, ενώ υπάρχουν δεκάδες ρυθμίσεις κατά περίπτωση. Τέλος, για διάφορες καρκινογόνες ενώσεις του

εξασθενούς χρωμίου, τα επιτρεπτά όρια έκθεσης στον αέρα εργασιακού χώρου είναι ακόμα μικρότερο και συγκεκριμένα $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (NIOSH , Focus).

1.9 ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

1.9.1 ΟΦΘΑΛΜΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Για να υπάρξει πρόβλημα στα μάτια και στην όραση θα πρέπει να υπάρξει απευθείας επαφή με ενώσεις χρωμίου. Υπάρχουν διάφορες αναφορές που αφορούν εργάτες μεταλλουργικών εργοστασίων που εμφάνισαν επιπεφυκίτιδες, εγκαύματα, πληγές, διάλυση του βολβού του ματιού ακόμα και καταστροφή του κερατοειδούς χιτώνας (HB13).

1.9.2 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΔΕΡΜΑ

Το χρώμιο είναι δυνατόν να επιδράσει αρνητικά στο δέρμα, όταν έρθει σε επαφή με αυτό μέσω ενδυμάτων και υποδημάτων από δέρμα, το οποίο έχει κατεργαστεί με εξασθενές χρώμιο Cr(VI), καθώς και από το τσιμέντο, τη μαγιά μύρας, τα συντηρητικά ξύλου, το αστάρι, τη κόλλα και τις χρωστικές ουσίες. Τέτοιες αντιδράσεις μπορούν συχνά να αντιμετωπιστούν επιτυχώς με κρέμες υδροκορτιζόνης ή με διαλύματα ασκορβικού οξέος (βιταμίνης C) (Health Protection Agency, 2000; WHO, 1997).

Σύμφωνα με μελέτες το χρώμιο έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί μέσω του δέρματος και να καταμεληθεί σε όλο το σώμα. Ωστόσο, δεν υπάρχουν εκτιμήσεις του ποσοστού της δερματικής απορρόφησης (Baranowska-Dutkiewicz, 1981). Η εισχώρηση του χρωμίου στο δέρμα γίνεται μέσω των ιδρωτοποιών αδένων, γι' αυτό και οι βλάβες γύρω από αυτούς (ILO, 2002). Αναφέρεται ότι το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) θα διαπεράσει το δέρμα 10.000 φορές γρηγορότερα από ότι το τρισθενές Cr(III), και αυτό γιατί οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) είναι γενικά πολύ πιο διαλυτές στο νερό από ό,τι οι ενώσεις του τρισθενούς Cr(III) (ATSDR, 2000).

Τα άτομα που χρησιμοποιούν νερό που περιέχει εξασθενές χρώμιο στο μπάνιο ή το ντους, μπορούν επίσης να εκτεθούν σε αρκετά υψηλές δόσεις εξασθενούς χρωμίου μέσω του δέρματος, όπως επίσης και μέσω των αναθυμιάσεων και των υδρατμών (Finley,1996).

Μια σημαντική επίπτωση του χρωμίου στο δέρμα είναι η πρωτογενής ερεθιστική δερματίτιδα και η αλλεργική δερματίτιδα εξ επαφής (Polak, 1983). Πιο συγκεκριμένα, η αλλεργική δερματίτιδα από χρώμιο χαρακτηρίζεται από συμπτώματα ξηρότητας και οίδημα. Το Αμερικανικό Επαγγελματικό Ινστιτούτο για την Περιβαλλοντική Ασφάλεια και Υγεία (NIOSH, 2010) έχει αναπτύξει (σύμφωνα με το Παγκοσμίως Εναρμονισμένο Σύστημα (GHS)), ένα σύστημα ταξινόμησης και επισήμανσης των χημικών ουσιών, σύμφωνα με το οποίο κατατάσσει το χρώμιο σε κατηγορίες που εκφράζουν τη σοβαρότητα της δερματίτιδας. Οι κατηγορίες αυτές είναι οι εξής:

- δερματική κατηγορία 4: το χρώμιο είναι επιβλαβές σε επαφή με το δέρμα
 - διάβρωση δέρματος κατηγορίας 1: το χρώμιο προκαλεί σοβαρά δερματικά εγκαύματα και οφθαλμικές βλάβες
 - ευαισθητοποίηση του δέρματος κατηγορία 1: το χρώμιο είναι δυνατόν να προκαλέσει αλλεργική αντίδραση του δέρματος
- (UNECE, 2007; NIOSH, 2009).

Τέλος, οι εργαζόμενοι σε βιομηχανίες παραγωγής χρωμίου, είναι δυνατόν να αναπτύξουν ερεθισμό του δέρματος και ιδιαίτερα στο λαιμό ή στον καρπό, αμέσως μετά την έναρξη των εργασιών με χρωμικά. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο ερεθισμός απομακρύνεται μετά από φαρμακευτική αγωγή και δεν επαναλαμβάνεται. Ωστόσο, μερικές φορές μπορεί λόγω ευαισθησίας να χρειαστεί η αλλαγή εργασίας (ILO, 2012).

1.9.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΑΝΑΠΝΕΥΣΤΙΚΟ

Πληθυσμοί που ζουν σε περιοχές όπου υπάρχουν βιομηχανίες αλλά και εργαζόμενοι σε αυτές εκτίθενται μέσω της σκόνης, των αναθυμιάσεων και των σταγονιδίων σε διάφορες ενώσεις εξασθενούς και τρισθενούς χρωμίου ανάλογα με τη βιομηχανική παραγωγή (ILO, 2012).

Έπειτα από επιδημιολογικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε εργαζόμενους στην παραγωγή χρωμικών και μεταλλικών επιστρώσεων διαπιστώθηκε ότι η εισπνοή σκόνης, που περιέχει εξασθενές χρώμιο, μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα, όπως είναι: η ερυθρότητα του λαιμού, ο ρινικός ερεθισμός, ο κνησμός και ο πόνος, το φτέρνισμα, η ρινική καταρροή, η αιμορραγία από τη μύτη, οι ατροφίες του διαφράγματος, οι διατηρήσεις, η βρογχίτιδα, η πνευμονίτιδα κ.α. (ATSDR, 2000, ILO, 2012), καθώς επίσης και αλλεργίες. Επιπλέον, σε ευαίσθητα άτομα η έκθεση σε εξασθενές χρώμιο Cr(VI) μπορεί να οδηγήσει ακόμα και σε χρόνια άσθμα (Health Protection Agency, 2007; IPCS, 2006).

Αναφέρεται ότι το 53% έως 85% του εξασθενούς χρωμίου, που εισπνέεται, απομακρύνεται από τους πνεύμονες, καθώς απορροφάται από το αίμα ή από τους βλεννογόνους του φάρυγγα, ενώ το 15% έως 47% παραμένει στον πνεύμονα (ATSDR, 2000). Αυτό μπορεί να είναι η κύρια αιτία της τοξικότητας του εξασθενούς χρωμίου και ιδιαίτερα της εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα (Guertin, 2007).

Τέλος, από ορισμένα εργαστηριακά πειράματα πάνω σε ζώα διαπιστώθηκε ότι οι ενώσεις εξασθενούς χρωμίου επηρεάζουν και καταστρέφουν το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις (HB6).

1.9.4 ΓΑΣΤΡΕΝΤΕΡΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, η κατάποση υψηλών ποσοτήτων εξασθενούς χρωμίου μπορεί να προκαλέσει έλκος στομάχου, γαστρεντερικό

ερεθισμό, καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, ακόμα και θάνατο (Πασχαλάκης).

Μάλιστα έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες σε πειραματόζωα από τις οποίες έχει διαπιστωθεί ότι η πόση νερού επιβαρυνμένου με εξασθενές χρώμιο μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος. Ωστόσο, δεν έχουν προσδιοριστεί ακριβώς ποια είναι τα επίπεδα χρωμίου στο πόσιμο νερό, τα οποία μπορούν να προκαλέσουν τον καρκίνο.

1.9.5 ΑΙΜΑΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

Το αιματολογικό σύστημα του ανθρώπου είναι ένα από τα πιο ευπρόσβλητα συστήματα, αφού το απορροφημένο από τον οργανισμό χρώμιο, μεταφέρεται ταχύτατα σε όλο το σώμα μέσω του αίματος, ακόμα και στους πιο απομακρυσμένους ιστούς. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται στο αίμα, στο συκώτι, στους πνεύμονες, στη σπλήνα, στα νεφρά και στην καρδιά (Khitron, 2010).

Το αίμα επηρεάζεται κυρίως σε περιπτώσεις, όπου έχει γίνει κατάποση υποθανατηφόρων ή θανατηφόρων συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου ή ακόμα και σε υπέρμετρη έκθεση. Οι συνέπειες της έκθεσης αυτής για τον ανθρώπινο οργανισμό είναι η εμφάνιση μικροκυτταρικής και υποχρωμικής αναιμίας, που έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση του αιματοκρίτη (Hct), της αιμοσφαιρίνης (Hgb), του μέσου όγκου κυττάρου (MCV) και της μέσης μοριακής αιμοσφαιρίνης (MCH) (Khitron, 2010).

Τέλος, σύμφωνα με μελέτες που έγιναν για το εξασθενές χρώμιο στον ανθρώπινο οργανισμό διαπιστώθηκε ότι με την είσοδο του εξασθενούς στο αίμα, αυτό ανάγεται από το πλήθος των αναγωγικών ουσιών και ενζύμων (όπως η γλουταθειόνη) κατά στάδια σε χαμηλότερο επίπεδο σθένους προκαλώντας προβλήματα στο DNA. Μάλιστα, η αναγωγή του εξασθενούς Cr(VI) σε τρισθενές Cr(III) εντός του κυττάρου μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του DNA, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III) - DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών - DNA (Πασχαλάκης; HB6).

1.9.6 ΝΕΦΡΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Τα νεφρά είναι ευαίσθητα στην επίδραση διάφορων τοξικών ουσιών, όπως τα βαρέα μέταλλα, και ιδιαίτερα το χρώμιο, εξαιτίας κυρίως της πλούσιας αιμάτωσης τους, καθώς λαμβάνουν το 1/3 της καρδιακής παροχής. Μάλιστα, στη βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί περιστατικά με πρόβλημα στα νεφρά, που προκλήθηκαν μετά την εισπνοή ή την κατάποση ενώσεων εξασθενούς χρωμίου. Η νεφρική προσβολή εμφανίζεται είτε οξεία είτε χρονίως, ως αποτέλεσμα της έκθεσης (ATSDR, 2000; Παλέτας).

1.9.7 ΗΠΑΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Η έκθεση του ανθρώπου σε ενώσεις εξασθενούς χρωμίου προκαλεί σοβαρές επιδράσεις στο ήπαρ, όπως είναι η διαταραχή των κυττάρων του ακόμα και νέκρωση αυτού. Αντίθετα, η έκθεση σε τρισθενές δεν έχει βρεθεί να προκαλεί οποιοσδήποτε επιδράσεις στο ήπαρ σε εργαζόμενους (ATSDR, 2000).

1.9.8 ΑΝΑΠΤΥΞΙΑΚΕΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

Για να διαπιστωθεί η τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου στα έμβρυα πραγματοποιήθηκαν δύο εργαστηριακές μελέτες σε ποντίκια και αρουραίους κατά την περίοδο της κύησης. Πιο συγκεκριμένα, σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων τα ποντίκια και οι αρουραίοι τροφοδοτούνταν με χρώμιο μέσω του νερού. Το γεγονός αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την καθυστέρηση της ανάπτυξης του εμβρύου, μειώσεις στο βάρος του καθώς και μια υψηλότερη συχνότητα εμφάνισης θνησιγένειας. Παρόλα αυτά δεν υπάρχουν σαφείς ενδείξεις ότι το εξασθενές χρώμιο είναι τοξικό ως προς την ανθρώπινη αναπαραγωγή μετά από επαγγελματική έκθεση (Λαούδη, 2011).

Μια άλλη μελέτη που εφαρμόστηκε σε πειραματόζωα τα οποία εκτέθηκαν σε εξασθενές χρώμιο έδειξε βλάβη του σπέρματος και καταστροφή του ανδρικού αναπαραγωγικού συστήματος (ATSDR, 2008). Ωστόσο, υπάρχουν περιορισμένες ενδείξεις ότι οι ενώσεις του εξασθενούς είναι τοξικές για το ανδρικό αναπαραγωγικό σύστημα (Health Protection Agency, 2007).

1.9.9 ΠΑΙΔΙΚΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑ

Γενικά δεν υπάρχει αρκετός όγκος πληροφοριών σχετικά με την τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου στα παιδιά. Γι' αυτό και οι πληροφορίες για την επίδρασή του προέρχονται κυρίως από περιπτώσεις νοσηλείας παιδιών τα οποία είχαν έρθει σε επαφή με μεγάλες ποσότητες εξασθενούς χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα, τα συμπτώματα που παρατηρήθηκαν σε παιδί 22 μηνών, το οποίο ήπια άγνωστη ποσότητα μολυσμένου νερού και σε παιδιά από 1 έτους έως 17 ετών είναι τα ακόλουθα: πόνοι στα πλευρά, βρογχοπνευμονία, υποξικές αλλαγές στο μυοκάρδιο, αυξημένη πίεση στο αίμα, πόνος στην κοιλιά, εμετός, γαστρεντερικές αιμορραγίες, μέχρι και νέκρωση του συκωτιού και των νεφρών. Επιπλέον, σε παιδί 14 χρονών εμφανίστηκε μεγάλο εγκεφαλικό οίδημα, λόγω της έκθεσης του σε μεγάλη ποσότητα χρωμίου που περιείχε το νερό. Όλες οι παραπάνω περιπτώσεις αφορούν παρατηρήσεις σε λήψη μεγάλων δόσεων και είναι μέρος μιας ακολουθίας συμπτωμάτων που τελικά οδήγησαν στον θάνατο (HB15). Τέλος, τα βρέφη μέχρι 6 μηνών, που τρέφονται αποκλειστικά με γάλα σε σκόνη, λαμβάνουν πάνω από το 99% της δόσης χρωμίου από το νερό που χρησιμοποιείται για να διαλυθεί η σκόνη. Το όριο επικινδυνότητας για το χρώμιο σε παιδιά 0 - 6 μηνών είναι 0,2 μg ολικού χρωμίου την ημέρα, ανερχόμενο σταδιακά ως τα 21μg μέχρι την ηλικία των 18 (HB13).

1.9.10 ΠΛΗΘΥΣΜΟΙ ΙΔΙΑΙΤΕΡΑ ΕΠΙΡΡΕΠΕΙΣ

Εκτός από το γενικό πληθυσμό, υπάρχει μια μεγάλη μερίδα ανθρώπων που εκδηλώνει διαφορετική πρόσληψη χρωμίου απ' ότι τα υπόλοιπα άτομα που θα έρθουν σε επαφή με τα ίδια επίπεδα μόλυνσης στο εξωτερικό περιβάλλον. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη γενετική κατασκευή, στην ηλικία, στην κατάσταση γενικότερης υγείας, στην ποιότητα διατροφής και στην ταυτόχρονη έκθεση σε άλλα τοξικά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι καπνιστές, οι οποίοι εκτίθενται σε μεγαλύτερα επίπεδα χρωμίου, αφού ο καπνός περιέχει χρώμιο (I.A.R.C., 1980).

1.9.11 ΧΡΩΜΙΟ ΚΑΙ ΚΑΡΚΙΝΟΣ

Το 1920, για πρώτη φορά στη Γερμανία διαπιστώθηκε η αύξηση καρκίνου του πνεύμονα μεταξύ εργατών βιομηχανίας μετάλλου. Η Αμερικανική εταιρία έρευνας για τον καρκίνο από τη δεκαετία του '90 έχει αποφανθεί ότι η εμφάνιση καρκίνων του πνεύμονα, των ιγμορείων, των οστών αλλά και λευχαιμίες σε εργαζομένους σχετικών βιομηχανιών οφείλεται στο εξασθενές χρώμιο (Λαούδη, 2011).

Η πρώτη επιδημιολογική μελέτη πραγματοποιήθηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες (από 1930 έως 1947) σε 1.445 εργαζομένους στην παραγωγή χρωμίου σε επτά εργοστάσια που ασχολούνται με την εξόρυξη μεταλλευμάτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν μια συσχέτιση του χρωμίου με τον καρκίνο του πνεύμονα. Το ποσοστό θνησιμότητας που οφειλόταν στον καρκίνο του αναπνευστικού συστήματος ήταν 21,8%, ενώ το αναμενόμενο 1,4% .

Σήμερα, η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA), το Διεθνές Κέντρο Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC), ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO), η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) και το τμήμα Διεύθυνση Υγείας και Ανθρωπίνων Υπηρεσιών των ΗΠΑ (DHHS) κατατάσσουν το εξασθενές χρώμιο ως καρκινογόνο για τον ανθρώπινο οργανισμό (EPA, 1998; ATSDR, 2000; Τέττας, 2012).

Παρόλα αυτά συνεχίζεται να διεκπεραιώνονται μελέτες που αφορούν τη τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου και τους τρόπους με τους οποίους είναι δυνατόν να εκτεθεί σε αυτό ο ανθρώπινος οργανισμός.

Κεφάλαιο 2^ο: ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ιδιότητες του χρωμίου, η μετακίνησή του καθώς και η τύχη αυτού εξαρτώνται άμεσα από τον αριθμό οξειδωσής του. Αυτό έχει ως συνέπεια, ο τύπος και το κόστος της επεξεργασίας για τη μείωση του χρωμίου σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από τις επιτρεπόμενες να διαφέρει ανάλογα με τη μορφή στην οποία εμφανίζεται το χρώμιο. Μάλιστα, για το εξασθενές χρώμιο έχουν σημειωθεί ποικίλες τεχνολογίες επεξεργασίας, επειδή αποτελεί την πιο τοξική μορφή χρωμίου.

Η εφαρμογή της κάθε τεχνολογίας εξαρτάται από τη γνώση των συνθηκών της εκάστοτε περιοχής, τη μελέτη των γεωχημικών ιδιοτήτων, την εκτίμηση του λειτουργικού κόστους, την ευκολία στην εφαρμογή, την επιτήρηση και τη συντήρηση και τέλος την αξιοπιστία.

Οι μέθοδοι επεξεργασίας χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες αναλόγως την οπτική γωνία από την οποία αντιμετωπίζεται το πρόβλημα. Οι κατηγορίες αυτές είναι οι ακόλουθες:

- οι τεχνολογίες περιορισμού του ρύπου σε συγκεκριμένη περιοχή
- οι τεχνολογίες απομάκρυνσης του ρύπου από το έδαφος ή το υπόγειο νερό
- οι τεχνολογίες περιορισμού της τοξικότητάς του, που στην προκειμένη περίπτωση αφορά στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε τρισθενές Cr(III), που είναι μη τοξική μορφή.

Κάθε τεχνολογία επεξεργασίας του εξασθενούς χρωμίου περιλαμβάνει τις εξής διεργασίες:

- τις χημικές, δηλαδή αναγωγή - οξείδωση, προσρόφηση - εκρόφηση και καθίζηση – διάλυση
- τις βιολογικές, δηλαδή αναγωγή – οξείδωση
- και τις φυσικές.

2.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΡΥΠΟΥ

Οι τεχνολογίες περιορισμού του ρύπου χρησιμοποιούνται είτε για να εμποδίσουν φυσικά την εξάπλωση στο υπέδαφος είτε για να ακινητοποιήσουν χημικά τους ρυπαντές μέσω σχηματισμού μη διαλυτών ενώσεων αυτών. Οι περισσότερες από αυτές τις τεχνολογίες εφαρμόζονται επί τόπου και περιλαμβάνουν την κατασκευή φυσικών ή χημικών φραγμάτων – εμποδίων, τα οποία απομονώνουν τη ρυπασμένη ζώνη, οδηγώντας έτσι το ρυπασμένο νερό σε

μία γραμμή επεξεργασίας ή εμποδίζοντας απλά την εξάπλωση του ρύπου σε περαιτέρω ζώνες του υδροφόρου ορίζοντα (Guertin J. *et al*, 2004).

2.2.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΦΡΑΓΜΑΤΩΝ

2.2.1.1 ΦΥΣΙΚΑ ΓΕΩΦΡΑΓΜΑΤΑ ΧΑΜΗΛΗΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία φυσικών φραγμάτων χαμηλής διαπερατότητας περιλαμβάνουν μπετονίτη, ενέματα (πηλός ασβέστη ή τσιμέντου) και συνθετικά υλικά, όπως το πολυαιθυλένιο. Η πιο συνηθισμένη μορφή φράγματος είναι ένα συνεχές επίχωμα – τοίχος, ενώ εφαρμόζονται και οριζόντια γεωφράγματα για να εμποδίσουν την κάθετη ροή.

Για την κατασκευή τους, αρχικά, σκάβεται μία κάθετη τάφρος με πλάτος περίπου 0,6 έως 1 m και βάθος 11 έως 15 m και στη συνέχεια γίνεται επίχωση με λάσπη για τη σταθεροποίηση της τάφρου, ώστε να μην καταρρεύσει. Τα πιο συνηθισμένα μίγματα επίχωσης αποτελούνται από χώμα και μπετονίτη ή τσιμέντο και μπετονίτη. Ωστόσο, είναι απαραίτητο να γίνουν κάποιοι έλεγχοι συμβατότητας για να ερευνηθεί η σταθερότητα των επιχωμάτων στις εκάστοτε γεωχημικές συνθήκες που επικρατούν στο έδαφος. Για παράδειγμα, η παρουσία οξέων, βάσεων, αλάτων ή οργανικών ενώσεων μπορεί να «αποξηράνει» τη τσιμεντολάσπη του γεωφράγματος, οδηγώντας σε πιθανό ράγισμα (Guertin J. *et al.*, 2004).

Η χρήση ενεμάτων λαμβάνει χώρα σε εδάφη μεγάλου πορώδους και αυτό γιατί αποτελούνται από μόρια μεγάλα σε μεγέθους, τα οποία σχηματίζονται από υλικά όπως ο πηλός, ο μπετονίτης, το τσιμέντο ή ο συνδυασμός αυτών. Αντίθετα, τα αντίστοιχα χημικά μίγματα, που χρησιμοποιούνται, αποτελούνται από υλικά γέλης (gel) με βάση SiO_2 και Al_2O_3 . Σε αυτή την περίπτωση πρώτα ξεκινά η αντίδραση πολυμερισμού και αφού σχηματιστεί το πολυμερές σκληραίνει το υλικό. Το ιξώδες τους είναι αρχικά χαμηλό, οπότε μπορεί να αντληθεί σε λεπτόκοκκο χώμα. Τέλος, πρόσφατα χρησιμοποιήθηκαν για τον περιορισμό του υπόγειου ρυπασμένου νερού συνθετικά φράγματα υψηλής πυκνότητας σε πολυαιθυλένιο (HDPE).

2.2.1.2 ΧΗΜΙΚΑ ΔΙΑΠΕΡΑΤΑ ΦΡΑΓΜΑΤΑ

Τα διαπερατά φράγματα δεν εμποδίζουν τη ροή του νερού, απλά την κινητικότητα του ρύπου. Χρησιμοποιούνται για να φιλτράρουν, να ανάγουν το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) και να προκαλέσουν κατακρήμνιση, μειώνοντας έτσι την τοξικότητά του και την κινητικότητά του. Τα διαπερατά αυτά τοιχώματα κατασκευάζονται από υλικά όπως $\text{Fe}(0)$, Fe_2O_3 , CaS , FeS , τα οποία ανάγουν το εξασθενές. Εναλλακτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν προσροφητικά όπως οι ζεόλιθοι, ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας ή τα πολυμερή.

Το ρυπασμένο υπόγειο νερό περνάει από μία σειρά διαπερατών ζωνών επεξεργασίας (gates), οι οποίες έχουν βάθος 12 έως 15 m. Το συνολικό πλάτος των τοιχωμάτων επεξεργασίας πρέπει να αντιστοιχεί στο χρόνο παραμονής που

απαιτείται για την επεξεργασία του νερού. Προκαταρκτικές δοκιμές με χρήση ενός «τοιχίου» από Fe(0) στην πόλη Elizabeth των Η.Π.Α. έδειξαν ότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στο υπόγειο νερό, μείωσε τη συγκέντρωση χρωμικών κάτω από τα όρια ανίχνευσης (Guertin J. *et al.*, 2004).

Τέλος, η κατασκευή ενός χημικού φράγματος απαιτεί την εφαρμογή πειραμάτων με τα οποία θα ελέγχεται αν το pH και οι γεωχημικές συνθήκες της περιοχής ευνοούν την κατασκευή του. Η έρευνα αυτή απαιτείται καθώς υπάρχουν πολλές παράμετροι, οι οποίες επηρεάζουν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από ένα «τοιχώμα» - φράγμα σιδήρου. Χαρακτηριστικά, κατά την αναγωγή του εξασθενούς από Fe(II) μειώνεται το pH, όμως το χαμηλό αυτό pH μπορεί να εμποδίσει την κατακρήμνιση του τρισθενούς χρωμίου. Από την άλλη, αν προστεθεί βάση για την αύξηση του pH και το σύστημα είναι αερόβιο, ο Fe(II) θα οξειδωθεί από το O₂.

2.2.2 ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ - ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

Η στερεοποίηση αφορά την επεξεργασία του χρωμίου με σκοπό να πάρει τη μορφή ενός στερεού μίγματος μέσω ενός προσθέτου στοιχείου, όπως είναι το τσιμέντο, ενώ η σταθεροποίηση αφορά το σχηματισμό αδιάλυτης χημικής ένωσης χρωμίου. Ο κύριος σκοπός αυτών των τεχνολογιών είναι η μακροπρόθεσμη σταθεροποίηση του χρωμίου.

Παρόλα αυτά μερικές φορές το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) μπορεί να ξεπλυθεί στο υπόγειο νερό με τον καιρό ή με μια αλλαγή στις περιβαλλοντικές συνθήκες του πεδίου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι Allan και Kukacha, οι οποίοι βρήκαν το 1995 ότι κατά τη σταθεροποίηση με τροποποιημένο μίγμα σκωρίας - τσιμέντου δεν εκπλύθηκε τόση ποσότητα εξασθενούς χρωμίου όση με τσιμέντο Portland ή με ασβέστη. Μάλιστα, με αύξηση της περιεχόμενης σκωρίας μειωνόταν η ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου, που επλενόταν (Allan & Kukacha, 1995).

Τέλος, η στερεοποίηση και η σταθεροποίηση εφαρμόζονται σε περιοχές με χαμηλού βάθους ρύπανση (2 έως 5 m), ενώ το εκτιμώμενο κόστος πρέπει να περιλαμβάνει το κόστος για τα χημικά της προκατεργασίας, τα αντιδραστήρια σταθεροποίησης, τον εξοπλισμό, τις ενεργειακές απαιτήσεις, τις δοκιμές και το κόστος επίβλεψης (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.2.3 Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΥΑΛΟΠΟΙΗΣΗΣ

Η τεχνική της υαλοποίησης, η οποία αποτελεί μία μέθοδος που εφαρμόζεται απευθείας, είναι ιδανική σε περιοχές, όπου η απομάκρυνση της μόλυνσης δεν είναι δυνατή λόγω βάθους ή λόγω άλλων φυσικών περιορισμών. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: τοποθετείται μία διάταξη ηλεκτροδίων μέσα στο έδαφος, η οποία στέλνει ηλεκτρικό ρεύμα σε αυτό και «κλείνει» τα μέταλλα σε ένα υαλώδες μείγμα. Η θερμική αντίσταση λιώνει το έδαφος και η τήξη προχωράει προς τα έξω,

καθώς το λιωμένο χώμα παρέχει περαιτέρω αγωγιμότητα στο εφαρμοζόμενο ρεύμα.

Αυτό όμως που πρέπει να ληφθεί υπόψη στη τεχνική της υαλοποίησης είναι το ενεργειακό κόστος και οι συνθήκες του εδάφους. Για παράδειγμα, αν το έδαφος είναι πολύ ξηρό, η θερμοκρασία του και η αγωγιμότητά του θα χρειαστούν ενίσχυση για να επιτευχθεί ένα αρχικό μονοπάτι για τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Κατά συνέπεια, η υαλοποίηση χρησιμοποιείται σπάνια, λόγω του υψηλού κόστους, ενώ ένα ακόμα ελάττωμά της είναι η εναπομένουσα υαλώδη μάζα, που καθιστά το έδαφος ακατάλληλο για πολλές συχνές εφαρμογές, όπως την καλλιέργεια σπαρτών (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΡΥΠΟΥ

Οι τεχνολογίες απομάκρυνσης χρωμίου είναι κατάλληλες στην απομάκρυνση Cr(VI) από ρεύματα υγρών αποβλήτων και εφαρμόζονται περισσότερο σε υγρά απόβλητα βιομηχανιών (βυρσοδεψία, επιμεταλλώσεις, επεξεργασίας ξύλου), τα οποία περιλαμβάνουν υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI).

2.3.1 ΚΟΚΚΩΔΗΣ ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

Ο ενεργός άνθρακας αποτελεί μια αποτελεσματική τεχνολογία απομάκρυνσης οργανικών ενώσεων από υδάτινα συστήματα και έχει αποδειχθεί ικανός στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, όπως το χρώμιο. Ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας έχει υψηλή τιμή ειδικής επιφάνειας της τάξεως 1000 m²/g. Η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιείται μέσω της ηλεκτροστατικής προσρόφησης του στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα και της αναγωγής του σε τρισθενές χρώμιο (Guertin J. *et al.*, 2004).

Παρόλα αυτά, η συγκεκριμένη τεχνολογία απομάκρυνσης δεν είναι ευρέως εφαρμόσιμη, λόγω των λειτουργικών παραμέτρων που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, όπως το γεγονός ότι η προσρόφηση χρωμίου είναι άμεσα συνδεδεμένη με το pH και συνεπώς απαιτείται χημική προεπεξεργασία για τη μείωση της τιμής του. Επιπλέον, απαιτείται και η μελέτη της διάθεσης του εξασθενούς χρωμίου, κατόπιν της διαδικασίας αναγέννησης του κοκκώδους ενεργού άνθρακα, δημιουργώντας έτσι ένα δεύτερο ρεύμα που απαιτεί επεξεργασία.

2.3.2 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΛΥΣΗ

Η ηλεκτροδιάλυση βασίζεται στην εφαρμογή μικρής συγκέντρωσης δυναμικού (50 - 150 V) σε εδάφη ρυπασμένα με χρώμιο, κατά την οποία τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου συγκεντρώνονται στην άνοδο, ενώ το λιγότερο διαλυτό τρισθενές πηγαίνει στην κάθοδο. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται επιτόπου με τα ηλεκτρόδια να τοποθετούνται κατευθείαν στο έδαφος σε βάθος 3 έως 5 μέτρα. Το

υπόγειο νερό μετά το πέρας της μεθόδου συλλέγεται από κάθε ηλεκτρόδιο και τίθεται σε επεξεργασία. Τα χρωμικά ιόντα τελικά απομακρύνονται με έκπλυση, λαμβάνοντας έτσι δύο είδη απορροών, μια αραιωμένη (καθαρή) και μια πιο πυκνή (Μαρκαντωνάτος Γ. Π., 1990).

Η ηλεκτροδιάλυση βελτιστοποιείται σε συνθήκες υψηλής υγρασίας του εδάφους, όχι όμως σε σημείο κορεσμού, σε χαμηλή αλμυρότητα, σε χαμηλή αγωγιμότητα και σε υψηλά ποσοστά συγκέντρωσης διαλυτού χρωμίου. Γενικά, η τροφοδότηση του συστήματος με νερό ίσως είναι απαραίτητη για να αντισταθμίσει τις μεγάλες ενδεχομένως αυξομειώσεις στην τιμή του pH, που παρατηρούνται τοπικά από τη μετακίνηση ιόντων H_3O^+ και OH^- σε διαφορετικές διευθύνσεις (Guertin J. *et al.*, 2004).

Παρόλα αυτά η μέθοδος αυτή ακόμα εξελίσσεται και δεν είναι εφαρμόσιμη σε μεγάλη κλίμακα, μέχρι να διερευνηθούν πολλές λειτουργικές παράμετροι σε πιλοτικά συστήματα, όπως η επιρροή της σύστασης του εκάστοτε εδάφους (σε άμμο, άργιλο, χαλίκι) και οι συνθήκες υγρασίας σε αυτό που ίσως απαιτούν κάποια περαιτέρω ρύθμιση με προσθήκη κατάλληλων αγώγιμων ρευστών, τα οποία αυξάνουν και την απόδοση της ηλεκτροδιάλυσης (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.3.3 ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗ

Η ιοντοανταλλαγή είναι μία φυσική διαδικασία, κατά την οποία ένα ιόν με υψηλή συγγένεια με αυτό του υλικού εναλλαγής, δηλαδή της ρητίνης, αντικαθιστά ένα ιόν χαμηλότερης συγγένειας που ήταν πριν προσδεμένο στο υλικό της ρητίνης. Καθώς περνάει το νερό, διαλυμένα ιόντα εξασθενούς χρωμίου προσδένονται στη ρητίνη και αντικαθιστούν τα ιόντα που υπήρχαν πριν (συνήθως Cl^- και OH^-). Οι ρητίνες που χρησιμοποιούνται συνήθως στην περίπτωση του εξασθενούς χρωμίου είναι φυσικοί ανόργανοι ζεόλιθοι ή συνθετικές ρητίνες εναλλαγής με ασθενή ή ισχυρά βασικά ιόντα.

Οι ρητίνες εναλλαγής είναι δυνατόν να μειώσουν το Cr(VI) σε μη ανιχνεύσιμες τιμές και είναι συνήθως πιο αποτελεσματικές σε χαμηλές τιμές pH, όπου το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται στις μορφές $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ και όχι ως CrO_4^{2-} . Στις δύο πρώτες μορφές η αναλογία ιόντος εναλλαγής προς ιόντος χρωμίου είναι 1/1, ενώ στην τρίτη 2/1 (Guertin J. *et al.*, 2004).

Οι ρητίνες εναλλαγής, όταν συσσωρεύσουν ιόντα χρωμίου σε υψηλό ποσοστό, μετά από ένα ορισμένο χρονικό διάστημα πρέπει να αναγεννηθούν. Η αναγέννηση συνήθως επιτυγχάνεται με διάλυμα NaOH. Το χρώμιο που απελευθερώνεται από τη διαδικασία της αναγέννησης απορρίπτεται σε συμπυκνωμένες μορφές ή ανακτάται για επαναχρησιμοποίηση (Μαρκαντωνάτος Γ. Π., 1990).

2.3.4 ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ

Στην επεξεργασία νερού χρησιμοποιούνται ημιπερατές μεμβράνες για την κατακράτηση διαλυτών ανιονικών και κατιονικών ενώσεων, που υπάρχουν στο νερό, συμπεριλαμβανομένων και των HCrO_4^- , CrO_4^{2-} . Η ροή του νερού που περνάει από τη μεμβράνη εξαρτάται από την πίεση που εφαρμόζεται. Οι μεμβράνες διαχωρίζονται με βάση το μέγεθος των πόρων τους και η διαδικασία κατηγοριοποιείται σε μικρο - διήθηση, υπέρ - διήθηση (UF), νανο - διήθηση (NF) και αντίστροφη όσμωση (RO) από το μεγαλύτερο στο μικρότερο μέγεθος πόρων. Οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης επιτυγχάνουν καλύτερα αποτελέσματα, όμως απαιτούν πολύ υψηλές τιμές πίεσης κατά τη λειτουργία τους. Για το λόγο αυτό, η νανο - διήθηση κερδίζει ολοένα και πιο πολύ έδαφος (Guertin J. *et al.*, 2004).

Οι Hafiane *et al.*, το 2000, δοκίμασαν ένα λεπτό φιλμ μεμβράνης μέσω νανο - διήθησης για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου. Η μεμβράνη έφερε αρνητικό φορτίο με αποτέλεσμα τα χρωμικά και λοιπά ανιόντα να απωθηθούν από την επιφάνεια της μεμβράνης. Η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου αυξάνεται όσο μειώνεται το pH, καθώς η επιφάνεια της μεμβράνης αποπρωτονιώνεται, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ηλεκτροστατική απώθηση προς τα ανιόντα. Επιπλέον, ο σχηματισμός ιόντων CrO_4^{2-} συμβάλλει στην αύξηση της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου (Hafiane *et al.*, 2000).

Τα ιόντα Cr(VI), τα οποία είναι πολύ μικρά, απαιτούν κάποιο είδος προκατεργασίας έτσι ώστε να σχηματίσουν σύμπλοκα Cr(VI) με μεγαλύτερα μόρια για να μπορέσουν να απομακρυνθούν μέσω μικρο - διήθησης ή υπέρ - διήθησης. Τέλος, η μικρο - διήθηση έχει εφαρμοστεί για την απομάκρυνση ιζημάτων τρισθενούς χρωμίου Cr(III) σε βιομηχανικά απόβλητα (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.3.5 ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Έχουν μελετηθεί εναλλακτικά υλικά προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου με σκοπό τη μείωση του κόστους, αλλά και την εκμετάλλευση υλικών που θα αποτελούσαν απόβλητα. Τα υλικά αυτά είναι: η νεκρή βιομάζα, η οποία περιλαμβάνει μικροάλγη, μύκητες και φύκια, η άργιλος (πηλός - καολίνης), ο ζεόλιθος, η τύρφη καθώς και διάφορα φυτικά υπολείμματα.

Η προσρόφηση είναι μία διαδικασία ισορροπίας μεταξύ προσροφημένης ποσότητας και ποσότητας που παραμένει στη διαλυτή φάση. Κατά συνέπεια, η μάζα του εξασθενούς χρωμίου που προσροφάται εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωσή του στην υδατική φάση και από το μηχανισμό προσρόφησης που λειτουργεί μεταξύ του υλικού και του χρωμίου. Αυτό σημαίνει ότι ο τύπος χημικών ή φυσικών δεσμών που αναπτύσσονται (ισχυροί ιοντικοί δεσμοί, ελκτικές δυνάμεις Van der Waals ή δεσμοί υδρογόνου) παίζει πολύ σημαντικό ρόλο και μπορεί να ποικίλει ανάλογα το pH και την παρουσία ή απουσία ανταγωνιστικών μορίων (Guertin J. *et al.*, 2004).

2.3.5.1 ΦΥΣΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Στα φυσικά και υπολειμματικά υλικά προσρόφησης απαιτείται η προεπεξεργασία τους με σκοπό τη βελτίωση της προσροφητικής τους ικανότητας. Το κόστος του κάθε υλικού αυξάνεται ανάλογα με την προεπεξεργασία που απαιτεί, αν και μπορεί ένα αρχικά μεγάλο κόστος εφαρμογής να αντισταθμιστεί από μια ενδεχόμενη υψηλή ικανότητα προσρόφησης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα προεπεξεργασίας αποτελούν η χημική επεξεργασία με σκοπό τη χαλαρή διασύνδεση ελεύθερων ιόντων στα προσροφητικά υλικά, η οποία αυξάνει τις θέσεις προσρόφησης, και η πυρόλυση, η οποία εφαρμόστηκε σε απόβλητα, όπως το πριονίδι (Guertin J. *et al.*, 2004).

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες για ποικίλα υλικά προσρόφησης φυσικής προέλευσης, τα οποία έχουν δοκιμαστεί για το εξασθενές χρώμιο. Μερικά τέτοια υλικά είναι τα ακόλουθα:

- τα φυλλάματα (Sharma και Forster, 1994α)
- ο φλοιός καρύδας και οι πεπιεσμένες ίνες φοίνικα (Tan *et al.*, 1993)
- ο ενεργός άνθρακας από κέλυφος καρύδας (Alaerts *et al.*, 1989)
- το κέλυφος καρύδας, το ξύλο και η σκόνη ενεργού άνθρακα (Selomulya *et al.*, 1999)
- το πριονίδι επεξεργασμένο με φωσφορικά (Ajmal *et al.*, 1996)
- ο άνθρακας από φλοιό ρυζιού (Low *et al.*, 1999, Srinivasan *et al.*, 1988)
- η βρύα (Lee *et al.*, 1995)
- ο άνθρακας από κέλυφος φουντουκιού (Kobya, 2004)
- ο άνθρακας από κέλυφος αμυγδάλου κ.ά.

Οι Demirbas E. *et al.*, το 2004, μελέτησαν την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικό διάλυμα με τη χρήση προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους, όπως cornelian cherry, βερίκοκο και κέλυφος αμύγδαλου. Τα αποτελέσματα έδειξαν 99.99% απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου στους 25°C. Η προσρόφηση του Cr(VI) ήταν υψηλά εξαρτώμενη από το pH και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η βέλτιστη τιμή pH για την απομάκρυνση είναι 1, στην οποία το Cr(VI) εμφανίζεται στην πιο εύκολα προσροφημένη μορφή του, HCrO_4^- . Τέλος, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) και του χρόνου επαφής αποδείχτηκε ότι αυξάνουν την εκατοστιαία απομάκρυνση του Cr(VI).

Η προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο ήταν η άμεση πρόσληψη διαλυμένης ουσίας, η οποία έγινε μέσα σε λίγες ώρες και το δεύτερο στάδιο η επακόλουθη πρόσληψη της διαλυμένης ουσίας, η οποία συνεχίστηκε για μεγάλο χρονικό διάστημα (Demirbas *et al.*, 2004).

2.3.5.2 ΒΙΟΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Η βιοπροσρόφηση είναι η δυνατότητα των βιολογικών υλικών να συσσωρεύουν τα βαρέα μέταλλα από το ρυπασμένο νερό. Είναι μια διαδικασία ανεξάρτητη του μεταβολισμού και επιπλέον μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο από ζωντανά όσο και

από νεκρά κύτταρα. Μερικές πηγές πιθανών βιοπροσροφητικών ουσιών είναι τα χαμηλού κόστους βιομηχανικά απόβλητα, οι φυσικά διαθέσιμοι μικροοργανισμοί και οι ταχύτατα αναπτυσσόμενοι οργανισμοί.

Η βιοπροσρόφηση γίνεται μέσα στο κυτταρικό τοίχωμα και βασίζεται σε ορισμένους μηχανισμούς όπως η συμπλοκοποίηση, η ιοντική ανταλλαγή, ο σχηματισμός χημικών ενώσεων, η μικροκαθίζηση και οι οποίοι μπορεί να λειτουργούν σε συνεργασία ή ανεξάρτητα. Επιτελείται κυρίως από εξωτερικά πολυμερή, τα οποία παράγουν οι μικροοργανισμοί και εντοπίζονται στο κυτταρικό τοίχωμα. Τα εξωκυτταρικά πολυμερή έχουν τη μορφή κάψας που περιβάλλει το κυτταρικό τοίχωμα (capsular polymers) ή τη μορφή ρευστού πολυμερούς υλικού που είναι διασπαρμένο στο μέσο ανάπτυξης (slime polymers). Τα δύο είδη πολυμερών δε φαίνεται να διαφέρουν ως προς τη χημική τους σύσταση (Dudman and Wilkinson, 1956).

Το χρώμιο βιοπροσροφάται ποσοτικά κυρίως υπό την τρισθενή μορφή. Κατά συνέπεια, αφού το εξασθενές χρώμιο αναχθεί σε τρισθενές μέσω των παραπάνω μηχανισμών, το δεύτερο καλείται να προσροφηθεί στη βιομάζα του διαλύματος. Επιπλέον, ορισμένα βακτήρια ευνοούν την κατακρήμνιση του παραγόμενου τρισθενούς ως υδροξείδιο ή σουφλίδιο μέσω της παραγωγής αμμωνίας, οργανικών βάσεων ή υδρόθειου (Stasinakis *et al.*, 2002).

Τέλος, η επιτυχής εφαρμογή της βιοπροσρόφησης εξαρτάται από τη προσροφητική ικανότητα του υλικού (mg-contaminant / g-biosorbent), το κόστος, τη διαθεσιμότητα του βιοπροσροφητικού υλικού, και την ευκολία αναγέννησής του (Mulligan, 2002). Στην περίπτωση της ενεργού βιομάζας η τοξικότητα του μετάλλου είναι επίσης μια σημαντική παράμετρος.

2.4 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ

Οι τεχνολογίες περιορισμού της τοξικότητας του χρωμίου έχουν ως κύριο σκοπό την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Αυτό επιτυγχάνεται με τη δημιουργία κατάλληλων περιβαλλοντικών συνθηκών, οι οποίες προκαλούν τις απαραίτητες γεωχημικές ή βιολογικές δραστηριότητες για αυτή την αναγωγή. Η αναγωγή βέβαια, προκαλείται και με τη χρήση κατάλληλων χημικών που προστίθενται απευθείας για να ανάγουν το εξασθενές χρώμιο.

2.4.1 ΦΥΤΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Η φυτοαποκατάσταση είναι μία πολύπλευρη μέθοδος, όπου τα φυτά απορροφούν το χρώμιο και ταυτόχρονα το μετατρέπουν σε εξασθενές, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την τοξικότητά του. Στα πλαίσια της φυτοαποκατάστασης έχουν μελετηθεί εργαστηριακά και σε πιλοτικές μονάδες τεχνικές, όπως η φυτοσυσσώρευση (phytoaccumulation), η φυτοεξαγωγή (phytoextraction), η

φυτοσταθεροποίηση (phyto-stabilization) και η ριζοδιήθηση (rhizofiltration) (USEPA, 1997).

Η φυτοσυσσώρευση είναι η πιο γνωστή τεχνική φυτοαποκατάστασης για το εξασθενές χρώμιο και περιλαμβάνει την πρόσληψη χρωμίου από το έδαφος και τη μεταφορά του στις ρίζες του φυτού και στα υπόλοιπα μέρη, που βρίσκονται πάνω από το έδαφος. Πολλά φυτά μπορούν να συσσωρεύσουν μεγάλα ποσά από ένα συγκεκριμένο μέταλλο. Για παράδειγμα, το φυτό *Leptospermum scorarium* έχει βρεθεί ότι περιλαμβάνει διαλυτό τρισθενές χρώμιο σε μορφή ιόντος $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ (Guertin J. *et al.*, 2004).

Η φυτοσταθεροποίηση αποτελεί την ακινητοποίηση των τοξικών μετάλλων στη ζώνη του ριζικού συστήματος και τον περιορισμό της διασποράς τους. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται χρήση συγκεκριμένων φυτικών ειδών για την ακινητοποίηση των ρύπων στο έδαφος μέσω απορρόφησης και συσσώρευσης από τις ρίζες, προσρόφηση στις ρίζες και συμπλοκοποίηση και αναγωγή μετάλλων εντός του ριζικού συστήματος. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται καλύτερα σε περιπτώσεις χαμηλών συγκεντρώσεων ρύπανσης ή σε εκτεταμένες περιοχές ρύπανσης, όπου οι φυσικοχημικές μέθοδοι απομάκρυνσης είναι πιο ακριβείς. Παρόλο που η φυτοσταθεροποίηση αποτελεί ένα σημαντικό πεδίο έρευνας, ακόμα δε διατίθενται στο εμπόριο συγκεκριμένες ποικιλίες φυτών για φυτοσταθεροποίηση χρωμίου, σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, όπως ο χαλκός, ο μόλυβδος ή ο ψευδάργυρος.

Η ριζοδιήθηση αποτελεί την προσρόφηση (ή την κατακρήμνιση) πάνω στο ριζικό σύστημα, ή την απορρόφηση από αυτό των τοξικών μετάλλων που βρίσκονται σε διάλυμα που περιβάλλει τη ριζόσφαιρα μέσω βιοτικών ή αβιοτικών διεργασιών. Το μέταλλο είναι δυνατόν να παραμείνει πάνω στη ρίζα, μέσα στη ρίζα ή και να απορροφηθεί και να μεταφερθεί σε συγκεκριμένα τμήματα του φυτού. Αυτό, βέβαια, εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου, τη συγκέντρωσή του και το είδος του φυτού. Φυτά όπως τύπου υάκινθος (*Eichhornia crassipes*) μελετήθηκε ότι συσσωρεύουν στις ρίζες τους χρώμιο με τη μορφή τρισθενούς έως και 6 mg /g ξηρής μάζας, ενώ και το *Herniaria hirsuta* αποδείχθηκε ικανός συσσωρευτής χρωμίου. Επίσης, λαχανικά όπως το κουνουπίδι και το λάχανο έδειξαν υψηλά ποσά συσσώρευσης χρωμίου (135 έως 160 mg/kg στις ρίζες και 1,6 – 2,0 mg/kg στους βλαστούς) (Cervantes *et al.*, 2001).

Τέλος, οι τεχνολογίες φυτοαποκατάστασης απαιτούν ακόμα αρκετή έρευνα, ενώ οι μηχανισμοί σύμφωνα με τους οποίους λειτουργούν ακόμα δεν είναι ξεκαθαρισμένοι πλήρως. Παράλληλα, η συχνά μη επιτυχής μετάβαση από τις εργαστηριακές έρευνες στις επικρατούσες συνθήκες στην περιοχή ρύπανσης, αποτελεί ίσως τροχοπέδη, χωρίς βέβαια αυτό να λειτουργεί αποθαρρυντικά.

2.4.2 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ

Η τεχνική αυτή επεξεργασίας περιλαμβάνει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, καθώς το πρώτο δεν καθιζάνει εύκολα με την αύξηση του pH. Κατά συνέπεια μετατρέπεται σε τρισθενές και καθιζάνει σε δεύτερη φάση. Η αναγωγή πραγματοποιείται με την επί τόπου προσθήκη δότη ηλεκτρονίων, όπως υδρόθειο H_2S (Thortnton and Amonette, 1999), $Na_2S_2O_4$ (Fruchter *et al.*, 2000), $NaHSO_3$, $CaHSO_3$, $FeSO_4$, CaS_5 (Jacobs *et al.*, 2001), $Fe(II)$ (Seaman *et al.*, 1999), $Fe(0)$ (Ponder *et al.*, 2000) ή χλωριούχο κασσίτερο (II), $SnCl_2$. Η τιμή του pH προσαρμόζεται με την προσθήκη οξέος, ενώ όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση της αναγωγής, προστίθεται ένα αλκάλιο (π.χ. ασβέστης) για την εξουδετέρωση της οξύτητας και την καθίζηση του τρισθενούς χρωμίου.

Η απευθείας χημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται άμεσα από τις επικρατούσες συνθήκες, όπως είναι οι φυσικοχημικές συνθήκες, το pH, η αλκαλικότητα, το βάθος του νερού, η διαπερατότητα και οι συγκεντρώσεις μετάλλων στο νερό και στο έδαφος. Με τη χρήση των δεδομένων της εκάστοτε περιοχής συνίσταται προσομοίωση σε πιλοτικό σύστημα επεξεργασίας και αν τα αποτελέσματα είναι επιτυχή γίνεται εφαρμογή της τεχνικής.

2.4.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ

Οι μικροοργανισμοί σε συνδυασμό με ορισμένους ειδικούς μηχανισμούς, όπως η βιοσυσώρευση, η βιοπροσρόφηση και η ενζυματική αναγωγή μπορούν να καταλύσουν αναγωγικές αντιδράσεις, όπως η μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα βακτήρια που περιλαμβάνονται στους μικροοργανισμούς, που ανάγουν το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές.

Πίνακας 2.1: Μικροοργανισμοί που απομακρύνουν το χρώμιο υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες (HB5)

ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ	ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ		ΔΟΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
	Αερόβια	Αναερόβια		
Achromobacter Eurydice	+		Γλυκόζη	Gvozdyak <i>et al.</i> , (1987)
Agrobacterium radiobacter	+	+	Ενδογενείς δότες ηλεκτρονίων	Liovera <i>et al.</i> , (1993)
Bacillus Subtilis	+		Γλυκόζη	Gvozdyak <i>et al.</i> , (1987)
Desulfovibrio vulgaris	+		H ₂	Lovley and Phillips, (1994a)
Enterobacter cloacae		+	Αμινοξέα	Wang <i>et al.</i> , (1987)
Micrococcus roseus	+		Γλυκόζη	Gvozdayak <i>et al.</i> , (1987)
Esherichia coli	+	+	Γλυκόζη και πεπτόνη	Shen and Wang, (1993)
P. ambigua G-1	+		Θρεπτικό ζωμό	Horitsu <i>et al.</i> , (1987)
P. dechromaticans		+	Απροσδιόριστο, καλλιεργούνται σε πολύπλοκο μέσο	Romanenko and Korenkov, (1977)
P. fluorescens	+		Γλυκόζη (αερόβια) Οξικό άλας (αναερόβια)	Bopp and Ehrlich, (1998)
P. maltophilia	+		Γλυκόζη	Blake <i>et al.</i> , (1993)
P. putida	+		Ενδογενείς δότες ηλεκτρονίων	Ishbashi <i>et al.</i> , (1990)
Streptomyces sp.	+		Γλυκόζη	Das and Chandra, (1990)
D. vulgaris	+	+	H ₂	Wang <i>et al.</i> , (1987)
P. chromatophila	+	+	Κυρίως οργανικά οξέα	Lebedeva and Lyalikova, (1979)
Pseudomonas aeruginosa	+		Γλυκόζη	Gvozdayak <i>et al.</i> , (1987)

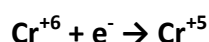
Η βιολογική αναγωγή είναι οικονομικά αποδεκτή και βιώσιμη. Εργαστηριακές έρευνες έχουν μελετήσει την επιρροή ποικίλων παραγόντων που επηρεάζουν τη μικροβιακή αναγωγή χρωμίου, όπως το διαλυμένο οξυγόνο, η συγκέντρωση οργανικού άνθρακα, το pH, η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου κ.ά..

Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν με μικροοργανισμούς έχουν δείξει ότι η μικροβιακή απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από διαλύματα, περιλαμβάνει τυπικά τα ακόλουθα στάδια:

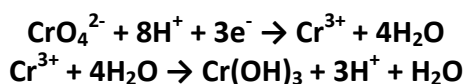
1. Δέσμευση του χρωμίου στην κυτταρική επιφάνεια
 2. Μεταφορά του χρωμίου εντός του κυττάρου
 3. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές στις κροκίδες της ιλύος.
- (Singh Rajesh *et al.*, 2010).

Δύο είναι τα είδη των ενζυματικών μηχανισμών της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, που έχουν προταθεί:

- Αερόβια αναγωγή. Πραγματοποιείται με ένα διαλυτό κλάσμα πρωτεΐνης χρησιμοποιώντας NADH ως δότη ηλεκτρονίων, ενώ στις αντιδράσεις αναγωγής εμπλέκονται δυο στάδια αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα, το εξασθενές χρώμιο αρχικά δέχεται ένα μόριο NADH και παράγεται πεντασθενές χρώμιο σαν ενδιάμεσο προϊόν και στη συνέχεια, το πεντασθενές δέχεται δύο ηλεκτρόνια για το σχηματισμό του τρισθενούς, όπως περιγράφεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι το παραγόμενο τρισθενές από την μικροβιακή αναγωγή του εξασθενούς υπάρχει κυρίως με τη μορφή του αδιάλυτου $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Shen and Wang, 1994). Τέλος, η συνολική βιοαναγωγή του εξασθενούς και η καθίζηση του τρισθενούς μπορεί να απεικονισθεί από τις εξισώσεις (Yinguang Chen, Guowei Gu, 2005):



- Αναερόβια αναγωγή. Το εξασθενές χρώμιο δρα ως τελικός δέκτης ηλεκτρονίων μέσω μιας αναγωγικής δραστηριότητας που πραγματοποιείται στη μεμβράνη των κυττάρων (Wang *et al.*, 1990). Οι Imai και Gloyna, το 1993, υποστήριξαν ότι η αναγωγή πραγματοποιείται στην εξωτερική επιφάνεια του βακτηριακού κυττάρου. Όταν το pH είναι 7 το εξασθενές χρώμιο εμφανίζεται ως CrO_4^{2-} , με συνέπεια η προσέγγιση των χρωμικών ανιόντων στις αρνητικά φορτισμένες βακτηριακές επιφάνειες να επιτυγχάνεται πιθανότατα με τη βοήθεια μηχανισμών ειδικής προσρόφησης (Imai and Gloyna, 1993).

Σε αρκετές μελέτες με καθαρές καλλιέργειες μικροοργανισμών, έχει αποδειχθεί ότι ο ίδιος μικροοργανισμός είναι δυνατόν να αναγάγει το εξασθενές χρώμιο, υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Παρ' όλα αυτά, η επίδραση της συγκέντρωσης DO στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, φαίνεται να εξαρτάται από τα μικροβιακά είδη (Ishibashi *et al.*, 1990; Shen and Wang, 1994; Philip *et al.*, 1998).

2.4.4 ΧΗΜΙΚΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΕΠΑΓΟΜΕΝΗ ΑΝΑΓΩΓΗ

Το εξασθενές χρώμιο μπορεί επίσης να αναχθεί μέσω αντιδράσεων, που πραγματοποιούνται στην κυτταρική επιφάνεια μικροοργανισμών (βακτήρια), αλλά που δεν αποτελούν μέρος των μεταβολικών διεργασιών. Στις αντιδράσεις αυτές τα χρωμικά δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων, ενώ ως δότες οι καρβοξυλικές ομάδες και αμινομάδες.

Η παρουσία υποστρώματος στο διάλυμα εκτός από πηγή άνθρακα μπορεί να αποτελεί και το δότη ηλεκτρονίων για τη χημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Παρόλα αυτά οι αντιδράσεις αυτές καταλύονται από τους μικροοργανισμούς, οι οποίοι τροποποιούν τις οργανικές ενώσεις σε κατάλληλους δότες ηλεκτρονίων. Ως τέτοια υποστρώματα μπορούν να δράσουν η λακτόζη, η γλυκόζη, ο ορός γάλακτος, τα κιτρικά και οξικά άλατα κ.ά.

Ακόμη ως αναγωγικές ενώσεις μπορούν να δράσουν και παραπροϊόντα των μεταβολικών διεργασιών συγκεκριμένων μικροοργανισμών. Για παράδειγμα, τα αναερόβια θειοαναγωγικά βακτήρια για την οξείδωση του υποστρώματος χρησιμοποιούν ως δέκτη ηλεκτρονίων θειικά SO_4^- , τα οποία τελικώς ανάγονται σε HS^- . Το HS^- δρα ως αναγωγικό του εξασθενούς χρωμίου, όπως φαίνεται και στην εξίσωση που ακολουθεί:



Η μη βιολογική αναγωγή συναγωνίζεται τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Κατά συνέπεια, η εφαρμογή της καθαρά βιολογικής ή της χημικής αλλά βιολογικά επαγόμενης αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (αερόβιες – αναερόβιες συνθήκες). Τέλος, το pH, η θερμοκρασία και οι γεωχημικές συνθήκες επηρεάζουν το ρυθμό αναγωγής.

2.4.5 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ

Το σύστημα ενεργού ιλύος διαθέτει ένα σύνολο χαρακτηριστικών που ευνοούν την εφαρμογή των διεργασιών της αναγωγής, της προσρόφησης και της κατακρήμνισης. Τα χαρακτηριστικά αυτού του συστήματος είναι τα ακόλουθα:

- Η βιομάζα του αποτελεί μια μικτή καλλιέργεια μικροοργανισμών και κυρίως βακτηρίων, η οποία προσαρμόζεται εύκολα σε διαφορετικά περιβάλλοντα και δε χρειάζεται αυστηρούς χειρισμούς των συνθηκών περιβάλλοντος.
- Η βιομάζα του έχει, επίσης, τη δυνατότητα να συσσωματώνεται. Πιο συγκεκριμένα, η βιοπροσρόφηση ενισχύεται σημαντικά από την ύπαρξη των βιοκροκίδων, οι οποίες παρέχουν μεγάλο πλήθος θέσεων προς κατάληψη από το διαλυτό χρώμιο. Αφού γίνει η προσρόφηση του χρωμίου,

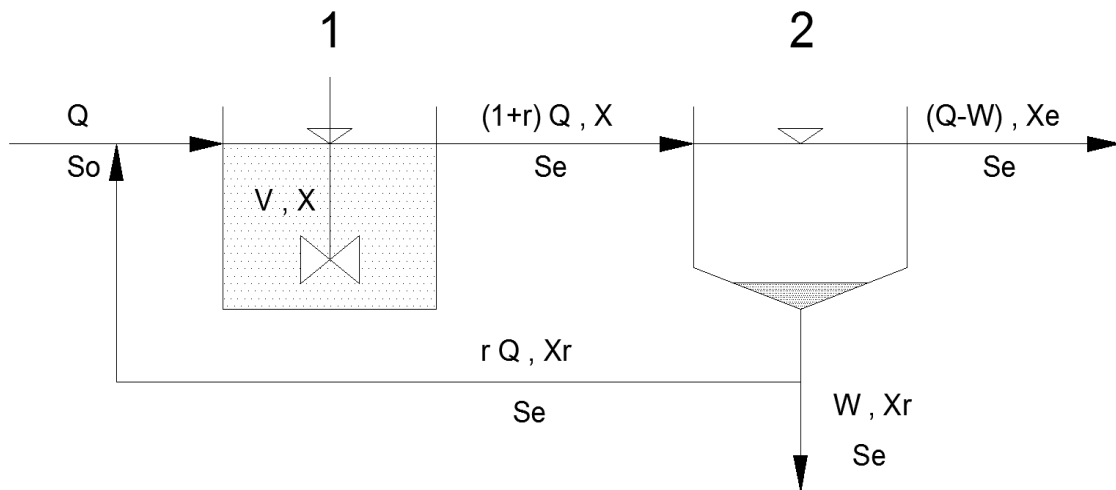
αυτό απομακρύνεται από το επεξεργασμένο νερό μέσω της καθίζησης βαρύτητας, που αποτελεί τη βιωσιμότερη οικονομικά μέθοδο διαχωρισμού της βιομάζας από το επεξεργασμένο υγρό σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας πλήρους κλίμακας.

- Είναι δυνατή η ρύθμιση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου και κατά συνέπεια η εφαρμογή αερόβιων και αναερόβιων συνθηκών, οι οποίες καθορίζουν και το είδος των μηχανισμών αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου.
- Είναι δυνατή η ρύθμιση της συγκέντρωσης των στερεών βιομάζας και του βιολογικού χρόνου παραμονής τους, μέσω του ελέγχου της ιλύος, η οποία εν μέρει ανακυκλοφορείται στο σύστημα και εν μέρει απορρίπτεται. Η ποσότητα της βιομάζας, δηλαδή η συγκέντρωση των αιρούμενων στερεών, συνδέεται με την αναγωγική της ικανότητα, ενώ η ηλικία της βιομάζας, δηλαδή ο βιολογικός χρόνος παραμονής, συνδέεται με την παραγωγή των εξωκυτταρικών πολυμερών τα οποία καταλύουν την βιοπροσρόφηση.
- Είναι δυνατή η επιλογή του υποστρώματος, το οποίο μπορεί να έχει καθοριστικό ρόλο στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.
- Το pH του υγρού περιβάλλοντος αυτορυθμίζεται σε τιμές (περίπου 7), που ευνοούν την κατακρήμιση του παραγόμενου, από αναγωγή, τρισθενούς χρωμίου. Το κατακρημισμένο τρισθενές χρώμιο, υπό τη μορφή $\text{Cr}(\text{OH})_3$, απομακρύνεται προστιθέμενο στη παραγόμενη ιλύ.

Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά καθιστούν το σύστημα ενεργού ιλύος μια ιδιαίτερα ελκυστική τεχνολογία απομάκρυνσης του χρωμίου. Αυτό γενικεύεται και για τις διάφορες παραλλαγές του συστήματος ενεργού ιλύος, είτε είναι συνεχούς ροής, είτε διακοπτόμενης (σύστημα SBR).

2.4.5.1 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΟΗΣ

Το σύστημα ενεργού ιλύος συνεχούς ροής αποτελεί την πιο συνηθισμένη διεργασία αιωρούμενης βιομάζας στην επεξεργασία αστικών λυμάτων. Το διάγραμμα της ροής παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα λειτουργίας συστήματος ενεργού ιλύος συνεχούς λειτουργίας

Στη δεξαμενή αερισμού (1) πραγματοποιείται η πλήρης ανάδευση και ο αερισμός μέσω κατάλληλων συστημάτων, όπως είναι οι διαχυτήρες πεπιεσμένου αέρα, η επιφανειακή ανάδευση κ.ά., ενώ παράλληλα πραγματοποιείται είσοδος ανεπεξέργαστου λύματος με σταθερή και συνεχή παροχή (Q). Επιπλέον, διεξάγεται ο μεταβολισμός και η οξείδωση της αιωρούμενης και διαλυτής οργανικής ύλης (S_0) από τους μικροοργανισμούς (X), μέρος της οποίας χρησιμοποιείται στη σύνθεση νέας βιομάζας, ενώ το υπόλοιπο οξειδώνεται σε CO_2 και νερό, έτσι ώστε να παραχθεί η απαιτούμενη βιοχημική ενέργεια.

Στη δεξαμενή καθίζησης (2) υπερχειλίζει συνεχώς το μικτό υγρό από τη δεξαμενή αερισμού. Ειδικότερα, σε αυτήν πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των αιωρούμενων σωματιδίων (ενεργός ιλύς) με τη βοήθεια της βαρύτητας προς τον πυθμένα της δεξαμενής, απ' όπου και απομακρύνεται (W), ενώ παράλληλα ένα μέρος ανακυκλοφορεί προς τη δεξαμενή αερισμού (ιλύς ανακυκλοφορίας) (rQ). Το διαυγασμένο υπερκείμενο υγρό της δεξαμενής καθίζησης υπερχειλίζει για απόρριψη ή περαιτέρω επεξεργασία πριν την τελική διάθεση στο περιβάλλον.

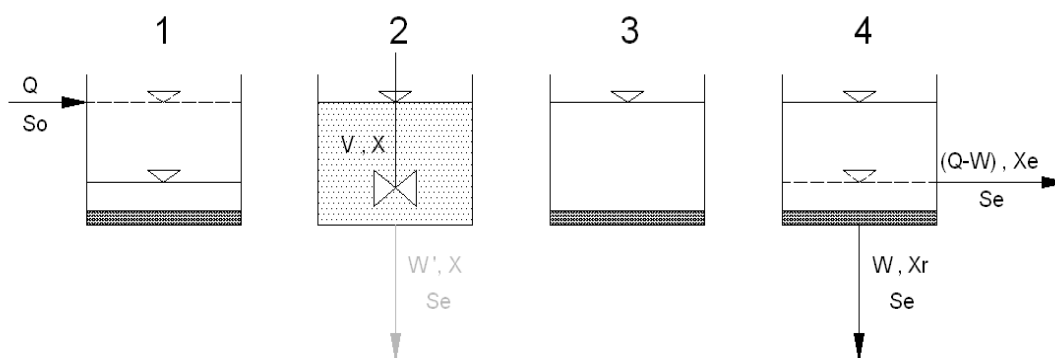
2.4.5.2 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ ΔΙΑΚΟΠΤΟΜΕΝΗΣ ΡΟΗΣ

Το σύστημα ενεργού ιλύος διακοπτόμενης ροής ή διαδοχικών φάσεων (sequencing batch reactor, SBR) αποτελεί μία από τις γνωστότερες παραλλαγές του συμβατικού συστήματος. Η διαφορά είναι ότι στη μέθοδο αυτή συνδυάζονται όλα τα στάδια επεξεργασίας σε μία δεξαμενή. Πρόκειται, δηλαδή, για μια διεργασία πλήρωσης και εκκένωσης, όπου τα διαδοχικά βήματα της βιολογικής οξείδωσης και καθίζησης πραγματοποιούνται στην ίδια δεξαμενή.

Η μέθοδος αυτή πλεονεκτεί έναντι των άλλων συμβατικών μεθόδων, αφού είναι εύκολα προσαρμόσιμη και ευέλικτη λόγω της κυκλικής εναλλαγής των λειτουργικών φάσεων. Κατά συνέπεια, ο κυκλικός χαρακτήρας της λειτουργίας του SBR μπορεί εύκολα να τροποποιηθεί οποιαδήποτε χρονική στιγμή, προκειμένου να αντισταθμιστούν τυχόν αλλαγές στις συνθήκες επεξεργασίας, στα χαρακτηριστικά της εισροής και στις απαιτήσεις ποιότητας της παραγόμενης εκροής (Kang *et al.*, 2002).

Τα βήματα που ακολουθούνται στο σύστημα ενεργού ιλύος διακοπτόμενης ροής είναι τα εξής (Σχήμα 2.2):

- 1. Βήμα πλήρωσης:** Πραγματοποιείται τροφοδοσία του προς επεξεργασία υγρού απόβλητου στον αντιδραστήρα σε συνθήκες πλήρους μίξης.
- 2. Βήμα αντίδρασης:** Πραγματοποιείται κατανάλωση του οργανικού υποστρώματος από την ενεργό βιομάζα υπό ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος. Οι συνθήκες επεξεργασίας, δηλαδή αερόβιες, αναερόβιες και ανοξικές καθορίζονται από τη ρυθμιζόμενη τιμή του διαλυμένου οξυγόνου (DO). Μάλιστα, το βήμα αυτό μπορεί να αποτελείται από εναλλασσόμενες αερόβιες – ανοξικές – αναερόβιες περιόδους με ή χωρίς αερισμό αντίστοιχα.
- 3. Βήμα καθίζησης:** Πραγματοποιείται διαχωρισμός των στερεών από το επεξεργασμένο υγρό απόβλητο σε συνθήκες ηρεμίας με αποτέλεσμα την παραγωγή διαυγασμένου υπερκείμενου υγρού.
- 4. Βήμα εκκένωσης:** Πραγματοποιείται απόρριψη του παραγόμενου υπερκείμενου από τον αντιδραστήρα ως εκροή.



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα λειτουργίας συστήματος ενεργού ιλύος διακοπτόμενης ροής

Στο τέλος του τέταρτου βήματος αφαιρείται η περίσσεια ιλύος (W). Εναλλακτικά, αυτή μπορεί να αφαιρεθεί στο τέλος του δεύτερου βήματος με τη διαφορά ότι ο όγκος λάσπης, που αφαιρείται, είναι μεγαλύτερος από εκείνον του

τέταρτου ($W' > W$). Ο όγκος αυτός καθορίζεται άμεσα από το ισοζύγιο μάζας των μικροοργανισμών (X) στο σύστημα ($W' * X = W * X_r \rightarrow W' = W * X_r / X$).

Τέλος, χαρακτηριστικό μέγεθος της λειτουργίας των συστημάτων SBR είναι ο βιολογικός χρόνος παραμονής ή αλλιώς η ηλικία της ιλύος, Θ_c , που υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\Theta_c = \frac{V * X}{W * X_r + (Q - W) * X_e}$$

2.5 ΕΡΕΥΝΕΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές αναφορές για μελέτες που έχουν γίνει τόσο για τη βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου όσο και για την απομάκρυνση του παραγόμενου τρισθενούς. Ειδικότερα, οι αναφορές, που υπάρχουν, αφορούν συστήματα:

- αερόβια, αναερόβια, ανοξικά ακόμα και συνδυαστικά
- συνεχούς - διακοπτόμενης λειτουργίας,
- με διαφορετικά υποστρώματα,
- με διαφορετικές συγκεντρώσεις ιλύος,
- σε διαφορετικές συνθήκες περιβάλλοντος.

Για να γίνει καλύτερη η κατανόηση της βιολογικής αναγωγής, η παρουσίαση των αποτελεσμάτων θα γίνει με βάση τους παράγοντες, που την επηρεάζουν, όπως είναι:

- το υπόστρωμα
- οι περιβαλλοντικές συνθήκες
- το διαλυμένο οξυγόνο (DO)
- η θερμοκρασία (T)
- το pH
- η συγκέντρωση ενεργού ιλύος (MLSS)
- η αρχική συγκέντρωση Cr^{+6}

2.5.1 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

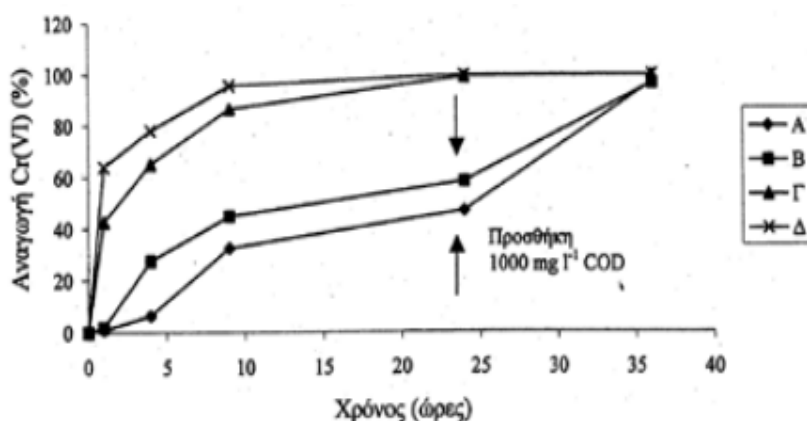
Η δυνατότητα επιλογής υποστρώματος μπορεί να παίζει καθοριστικό ρόλο στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Η παρουσία υποστρώματος εκτός από πηγή άνθρακα μπορεί να αποτελέσει και τον δότη ηλεκτρονίων για την αναγωγή του χρωμίου. Στη συνέχεια παρουσιάζονται, με χρονολογική σειρά, διάφορες μελέτες που εφαρμόστηκαν και επιβεβαιώνουν τη παραπάνω διαπίστωση.

Οι Stasinakis *et al.*, το 2002, απέδειξαν ότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι δυνατόν να περιοριστεί από το δότη ηλεκτρονίων. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποίησαν πειράματα σε αντιδραστήρα που περιείχε βιομάζα και εξασθενές

χρώμιο, αλλά δε διέθετε υπόστρωμα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε αυτόν τον αντιδραστήρα δεν πραγματοποιήθηκε αναγωγή του χρωμίου. Κατόπιν, πραγματοποίησαν πειράματα batch με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις οξικού οξέος (COD), χρησιμοποιώντας αερόβια μη εγκλιματισμένη (όχι μόνιμες συνθήκες) ενεργό ιλύ. Οι αρχικές συγκεντρώσεις του οξικού οξέος ήταν οι εξής:

- A = 100 mg/L
- B = 500 mg/L
- Γ = 1000 mg/L
- Δ = 2000 mg/L

Τα πειράματα έγιναν με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 5 mg/L και MLSS = 4000 mg/L. Στόχος ήταν η διερεύνηση της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση της αναγωγής.



Διάγραμμα 2.1: Η επί της εκατό αναγωγή του Cr⁺⁶ σε αρχικές συγκεντρώσεις COD: 100 mg/L (A), 500 mg/L (B), 1000 mg/L (Γ) και 2000 mg/L (Δ) (Stasinakis *et al.*, 2002)

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι τα χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης παρουσιάστηκαν όταν η αρχική συγκέντρωση ήταν 100 mg/L και 500 mg/L, ενώ όταν στους αντιδραστήρες αυτούς προστέθηκε 24 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος, συγκέντρωση COD = 1000 mg/L διαπιστώθηκε η πλήρης αναγωγή του υπολειμματικού χρωμίου.

Το 2005, οι Chen *et al.*, πραγματοποίησαν πειράματα με υπόστρωμα γλυκόζης σε αερόβια (DO = 8 mg/L) και αναερόβια (DO = 0 mg/L) ενεργό ιλύ. Πιο συγκεκριμένα, έλεγξαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις γλυκόζης 281,3 mg/L, 562,5 mg/L και 1125,0 mg/L. Οι αντιδραστήρες, που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μικρής διάρκειας λειτουργίας, ενώ η συγκέντρωση ιλύος ισούταν με MLSS = 9600 mg/L και του εξασθενούς χρωμίου, που προστίθετο, ισούταν με Cr(VI) = 9,81 mg/L. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η απομάκρυνση του χρωμίου υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες και για τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις γλυκόζης.

Πίνακας 2.2: Επίδραση συγκέντρωσης γλυκόζης στην ειδική απόδοση απομάκρυνσης του χρωμίου (Πηγή: Y. Chen *et al.*, 2005a)

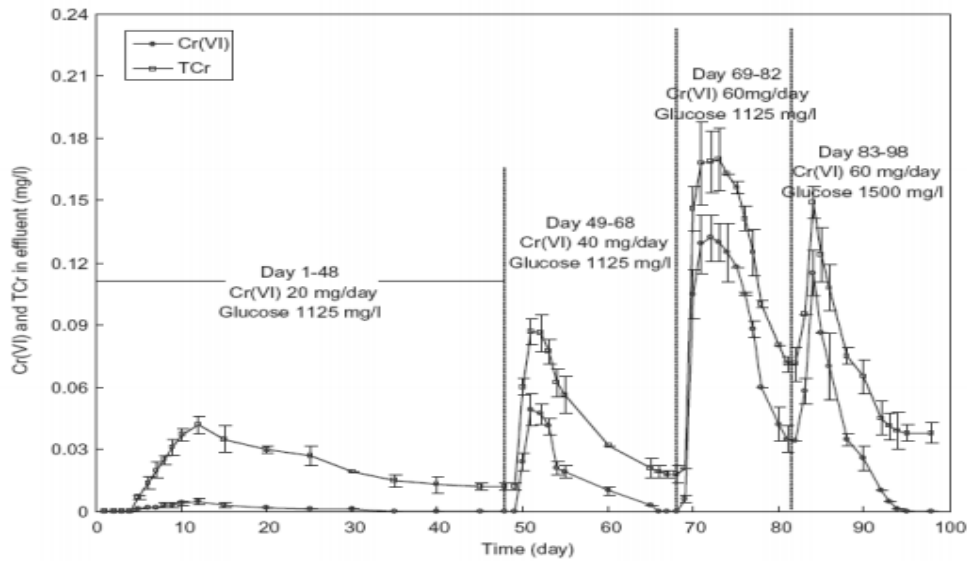
Glucose concentration (mg/l)	Time (h)	DO (mg/l)	Chromium removal efficiency (%)		
			Cr(VI)	TCr	
281.3	1	0	Average	14.11	9.15
			STDEV ^a	0.74	0.61
	8	Average	8.13	4.20	
		STDEV	0.67	0.55	
	24	0	Average	74.23	70.12
			STDEV	0.56	0.67
8	Average	67.76	61.49		
	STDEV	0.78	0.74		
562.5	1	0	Average	10.33	6.18
			STDEV	0.59	0.86
	8	Average	3.75	1.46	
		STDEV	0.31	0.11	
	24	0	Average	60.45	55.27
			STDEV	0.85	0.91
8	Average	53.39	48.65		
	STDEV	0.79	0.48		
1125.0	1	0	Average	7.87	4.04
			STDEV	0.31	0.26
	8	Average	1.79	0.75	
		STDEV	0.16	0.08	
	24	0	Average	49.48	43.34
			STDEV	0.73	0.22
8	Average	42.07	37.56		
	STDEV	0.54	0.17		

^a Abbreviation STDEV: standard deviation.

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα διαπιστώνεται ότι τόσο σε αερόβιες όσο και σε αναερόβιες συνθήκες, η αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης είχε σαν αποτέλεσμα να μειωθεί το ποσοστό απομάκρυνσης του χρωμίου. Και αυτό, γιατί σύμφωνα με τους ερευνητές, σε υψηλά αποθέματα γλυκόζης, η μη εγκλιματισμένη βιομάζα λύος προτιμά να χρησιμοποιεί τη γλυκόζη στις μεταβολικές της δραστηριότητες παρά να ανάγει το εξασθενές χρώμιο. Ωστόσο, οι ερευνητές αναφέρουν χαρακτηριστικά ότι, η συγκέντρωση της γλυκόζης δεν θα πρέπει να περιοριστεί σε τέτοιο βαθμό ώστε να αποτελέσει περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

Ένα άλλο συμπέρασμα, που μπορεί να προκύψει παρατηρώντας τον πίνακα, είναι ότι το αερόβιο σύστημα, καθώς αυξανόταν η δόση της γλυκόζης, παρουσίασε μεγαλύτερη επίδραση στο ποσοστό απομάκρυνσης από την πρώτη κιόλας ώρα εφαρμογής. Τέλος, διαπιστώνεται ότι η μέση απόδοση της απομάκρυνσης του χρωμίου σε αναερόβιες συνθήκες ήταν μεγαλύτερη από την αερόβια σε οποιαδήποτε συγκέντρωση γλυκόζης (Chen *et al.*, 2005).

Οι Chen *et al.*, πραγματοποίησαν κι άλλη έρευνα, κατά την οποία μελέτησαν την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου σε συνεχές αναερόβιο - αερόβιο σύστημα ενεργού λύος, θεωρώντας ως βασικό παράγοντα την συγκέντρωση του υποστρώματος γλυκόζης. Πιο συγκεκριμένα, στο συνεχές σύστημα, το οποίο λειτούργησε 100 ημέρες, η συγκέντρωση της λύος ισούταν με MLSS = 3500 mg/L, το COD ισούταν με 1125 mg/L και το εξασθενές χρώμιο κυμαινόταν από 20 έως 60 mg/L. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η συγκέντρωση του ολικού και του εξασθενούς χρωμίου σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας του συνεχούς συστήματος.



Διάγραμμα 2.2: Επίδραση της αύξησης του Cr^{+6} στις συγκεντρώσεις του χρωμίου στην εκροή του συστήματος (Chen *et al.*, 2005)

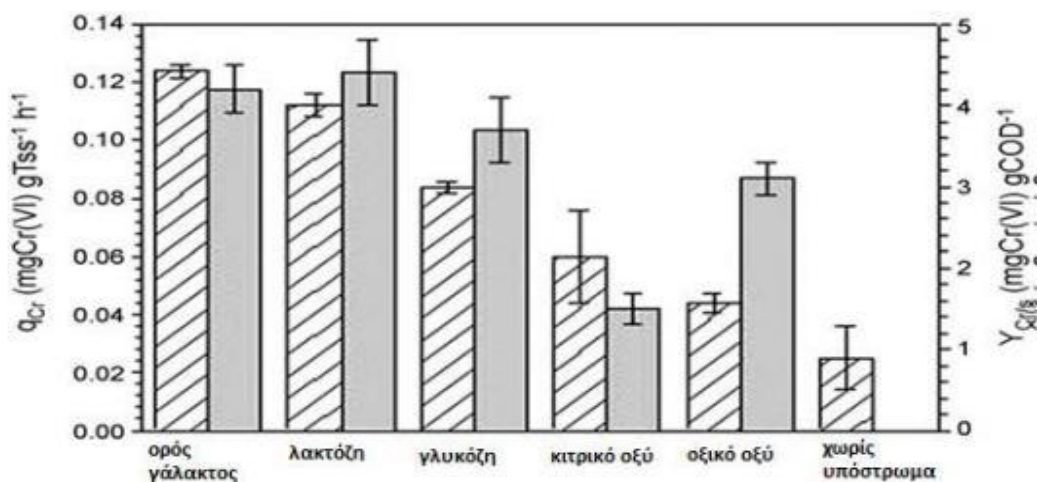
Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνεται ότι την τελευταία περίοδο λειτουργίας και συγκεκριμένα μετά την 83^η ημέρα, χωρίς να αυξηθεί επιπλέον η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο (60 mg/d) παρατηρήθηκε μια αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης στην είσοδο, από 1125 mg/L σε 1500 mg/L. Το γεγονός αυτό είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των τιμών του εξασθενούς και του ολικού χρωμίου στην έξοδο. Παρόλα αυτά, μετά από δύο μέρες παρατηρείται μια σταδιακή μείωση των συγκεντρώσεων μέχρι την 95^η ημέρα λειτουργίας όπου και σταθεροποιούνται οι τιμές.

Και από το συνεχές αναερόβιο - αερόβιο πείραμα προέκυψε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης μειώνει την απομάκρυνση του χρωμίου. Παρόλα αυτά, λόγω της εγκλιματισμένης βιομάζας που διαθέτει ο συνεχής αντιδραστήρας παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις του χρωμίου επανέρχονται στα προηγούμενα επίπεδα κάτι που δε συμβαίνει με τα ασυνεχή συστήματα. Τελικά, σύμφωνα με τους ερευνητές η αύξηση της γλυκόζης επέφερε αύξηση της απόδοσης απομάκρυνσης του χρωμίου.

Οι Orozco *et al.*, το 2009, πραγματοποίησαν μελέτη στην οποία ανέλυσαν το πώς επηρεάζεται η ικανότητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου της ενεργού ιλύος από πηγές αζώτου και άνθρακα. Η βιομάζα συλλέχθηκε και αναπτύχθηκε σε ένα συνθετικό μέσο, ενώ χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικά υποστρώματα ως δότες ηλεκτρονίων, τα οποία ήταν ο ορός γάλακτος, η λακτόζη, η γλυκόζη, το κιτρικό οξύ και το οξικό οξύ. Σκοπός ήταν να ελεγχτεί ποιο από τα πέντε υποστρώματα μπορεί να απομακρύνει καλύτερα τα 25 mg/L εξασθενούς χρωμίου από αερόβια ενεργό ιλύ.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η επίδραση του οργανικού υποστρώματος στην ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου που απομακρύνεται ανά

μονάδα καταναλισκόμενου οργανικού υποστρώματος ($Y_{Cr/S}$, $\text{mgCr(VI) gCOD}^{-1}$) και στον ειδικό ρυθμό απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου (q_{Cr} , $\text{mgCr(VI) gTSS}^{-1} \text{h}^{-1}$).



Διάγραμμα 2.3: Επίδραση του υποστρώματος στο ειδικό ρυθμό Cr(VI) q_{Cr} (διαγραμμισμένοι ράβδοι) και στο ποσοστό απομάκρυνσης ανά μονάδα καταναλισκόμενου οργανικού υποστρώματος $Y_{Cr/S}$ (πλήρεις ράβδοι) (Orozco *et al.*, 2009)

Από το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνεται ότι το μεγαλύτερο ειδικό ρυθμό απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, ή αλλιώς τη μεγαλύτερη ειδική ταχύτητα αναγωγής (q_{Cr}) την έχει ο ορός γάλακτος, ενώ ακολουθεί με πολύ μικρή διαφορά η λακτόζη και στη συνέχεια η γλυκόζη, το κιτρικό οξύ και τελευταίο το οξικό οξύ. Κατά συνέπεια, η μεγαλύτερη απόδοση απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου έλαβε χώρα στην περίπτωση ζυμώσιμων υποστρωμάτων, όπως είναι ο ορός γάλακτος, η λακτόζη και η γλυκόζη.

Επιπλέον, από το διάγραμμα διαπιστώνεται ότι η ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου που ανάγεται ανά μονάδα καταναλισκόμενου οργανικού υποστρώματος COD ($Y_{Cr(VI)/S}$) είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση της λακτόζης και ακολουθούν οι περιπτώσεις του ορού γάλακτος, της γλυκόζης, του οξικού οξέος και του κιτρικού οξέος.

Τέλος, σύμφωνα με τους μελετητές, το 99,8% του συνόλου των ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται για τη σύνθεση της βιομάζας και την παραγωγή ενέργειας, ανάγοντας το μοριακό οξυγόνο, ενώ το 0,2% για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Ακόμη από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην ίδια μελέτη, σχετικά με διαφορετικούς λόγους αρχικού αζώτου προς αρχικό άνθρακα, διαπιστώθηκε ότι η μέγιστη ταχύτητα απομάκρυνσης χρωμίου εμφανίζεται όταν δεν υπάρχει περιορισμός σε πηγές άνθρακα ή αζώτου.

Οι Tekerliοroulou *et al.*, το 2010, πραγματοποίησαν μελέτη σε batch αντιδραστήρες με βιομηχανική ιλύ μονάδος επιμεταλλώσεων, με σκοπό να εξετάσουν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα

το οξικό νάτριο και τη ζάχαρη (δισακχαρίτη γλυκόζης). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η γλυκόζη έχει μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης απ' ό τι το οξικό άλας. Οι ερευνητές αναφέρουν ότι η αλλαγή του υποστρώματος είχε ως συνέπεια την αλλαγή της μικροβιακής κοινότητας που επικρατούσε και συγκεκριμένα από βακτήρια σε μύκητες, γι' αυτό και το οξικό νάτριο δεν είχε τόσο καλές αποδόσεις ως προς την απομάκρυνση.

Οι Singh *et al.*, το 2011, πραγματοποίησαν μελέτη με σκοπό να προσδιοριστεί η επίδραση των διάφορων πηγών άνθρακα στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου υπό αναερόβιες συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν θειογενή βακτήρια, τα οποία προέρχονταν από αναερόβιο χωνευτή από μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων. Αρχικά, η βιομάζα διατηρήθηκε υπό αναερόβιες συνθήκες για 7 ημέρες στους 37°C, έτσι ώστε να αναπτυχθούν αναερόβια βακτήρια. Στη συνέχεια μεταφέρθηκαν 100 mL και 400 mL αποστειρωμένου μέσου ανάπτυξης σε αντιδραστήρα συνολικού όγκου 500 mL. Η σύνθεση του μέσου ανάπτυξης αποτελούνταν από:

- 0,5 mg/L KH_2PO_4
- 1,0 mg/L Na_2SO_4
- 2,0 mg/L NH_4Cl
- 0,06 mg/L CaCl_2
- 0,005 mg/L FeSO_4
- 0,3 mg/L κιτρικό νάτριο
- 0,1 mg/L εκχύλισμα ζύμης
- 15,0 mL γαλακτικό νάτριο

Η επίδραση των διαφόρων πηγών άνθρακα μελετήθηκε χρησιμοποιώντας το μέσο ανάπτυξης, αλλά κάθε φορά ήταν τροποποιημένο με διάφορες πηγές άνθρακα, όπως είναι το γαλακτικό νάτριο, η γλυκόζη, η σακχαρόζη και η φρουκτόζη. Οι συγκεντρώσεις των πηγών άνθρακα, που προστέθηκαν, ήταν οι εξής:

- 5,0 mg/L γλυκόζη
- 5,0 mg/L φρουκτόζη
- 5,9 g/L σακχαρόζη
- 15,0 mg/L γαλακτικό νάτριο

Οι διάφορες πηγές άνθρακα τροποποιήθηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε η συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα να είναι περίπου 2,58%.

Το αποτέλεσμα που προέκυψε από τη συγκεκριμένη μελέτη ήταν ότι η μέγιστη απομάκρυνση χρωμίου της τάξης του 96,7% προήλθε από τα γαλακτικά ιόντα, που χρησιμοποιήθηκαν ως πηγή άνθρακα. Το γεγονός αυτό οφείλεται πιθανώς στις υψηλότερες τιμές του pH που επικρατούσαν. Τέλος, τα χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου παρουσιάστηκαν όταν χρησιμοποιήθηκε η φρουκτόζη και η γλυκόζη (58,4% και 68,2% αντίστοιχα).

2.5.2 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ

2.5.2.1 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (DO)

Οι Komori *et al.*, το 1990 για πρώτη φορά μελέτησαν την επίδραση του διαλυμένου οξυγόνου στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα, διαπίστωσαν ότι η παρουσία οξυγόνου δεν ευνοεί την βιολογική αναγωγή. Μάλιστα, σε πειράματα που πραγματοποίησαν σε καθαρή καλλιέργεια *E. cloacae* HO1, διαπίστωσαν ότι όταν το DO ήταν μεγαλύτερο από 4,5 mg/L, υπήρχε αναστολή της απομάκρυνση του χρωμίου, ενώ όταν μεγαλύτερο από 6 mg/L δεν γινόταν καθόλου αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Κατά συνέπεια, συνιστούν το διαλυμένο οξυγόνο να κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα έτσι ώστε να υπάρχει ικανοποιητική απομάκρυνση.

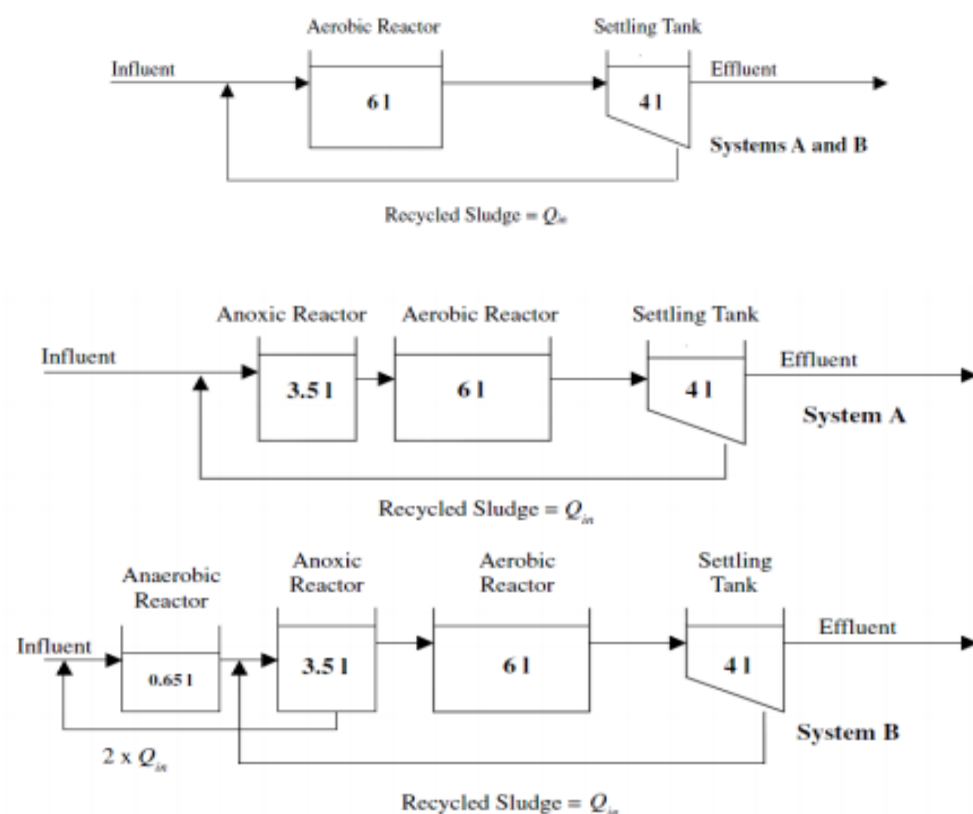
Τον ίδιο χρόνο, οι Imai and Gloyna, σε μελέτη τους αναφέρουν ότι η αύξηση του DO σε συστήματα ενεργού ιλύος μειώνει την προσροφητική ικανότητα που έχει το χρώμιο. Πιο συγκεκριμένα, μειώνει την ικανότητά τους να κολλάει πάνω στην επιφάνεια των μικροοργανισμών και από εκεί να ανάγεται στις βιοκροκίδες της ενεργού ιλύος.

Οι Shen και Wang, το 1993, κάνοντας πειράματα υπό αερόβιες και αναερόβιες καλλιέργειες χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *E. Coli*, διαπίστωσαν και αυτοί με τη σειρά τους ότι η παρουσία οξυγόνου μείωσε την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Μάλιστα, σύμφωνα με τους ερευνητές το DO επηρέασε και το ρυθμό αναγωγής του χρωμίου, ο οποίος ήταν αυξημένος υπό αναερόβιες συνθήκες.

Οι Stasinakis *et al.*, το 2002, πραγματοποίησαν πειράματα με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης του διαλυμένου οξυγόνου στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου σε μονάδες ενεργού ιλύος συνεχούς ροής. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε τρία διαφορετικά συστήματα, τα οποία αποτελούνταν από:

- Αερόβιο αντιδραστήρα και δεξαμενή καθίζησης
- Ανοξικό - αερόβιο αντιδραστήρα και δεξαμενή καθίζησης
- Αναερόβιο - ανοξικό - αερόβιο αντιδραστήρα και δεξαμενή καθίζησης

Στα συστήματα γινόταν προσθήκη εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 1 mg/L, ενώ το διαλυμένο οξυγόνο στον αερόβιο αντιδραστήρα ισούταν με 5 mg/L, στον ανοξικό κυμαινόταν από 0,2 έως 2,3 mg/L και στον αναερόβιο ήταν 0 mg/L. Ο χρόνος παραμονής των στερεών (θ_c) ήταν 20 ημέρες. Επιπλέον, η συγκέντρωση των στερεών (MLSS) κυμαίνονταν από 1500 mg/L έως 1700 mg/L ενώ το COD ισούταν με 300 mg/L.



Σχήμα 2.3: Συστήματα συνεχούς ροής ενεργού υλίου που χρησιμοποιήθηκαν για την διερεύνηση της επίδρασης του DO στην αναγωγή του Cr^{+6} (Stasinakis *et al.*, 2002)

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται και για τα τρία συστήματα, τα αποτελέσματα της απομάκρυνση του $Cr(VI)$ και ο ρυθμός αναγωγής του και διαπιστώνεται ότι υπερέχει το σύστημα ανοξικού – αερόβιου αντιδραστήρα, ενώ ακολουθεί με μικρή διαφορά ο αναερόβιος – ανοξικός - αερόβιος.

Πίνακας 2.3: Η επί της % αναγωγή του Cr^{+6} και ο ειδικός ρυθμός αναγωγής του και για τα τρία συστήματα (Stasinakis *et al.*, 2002)

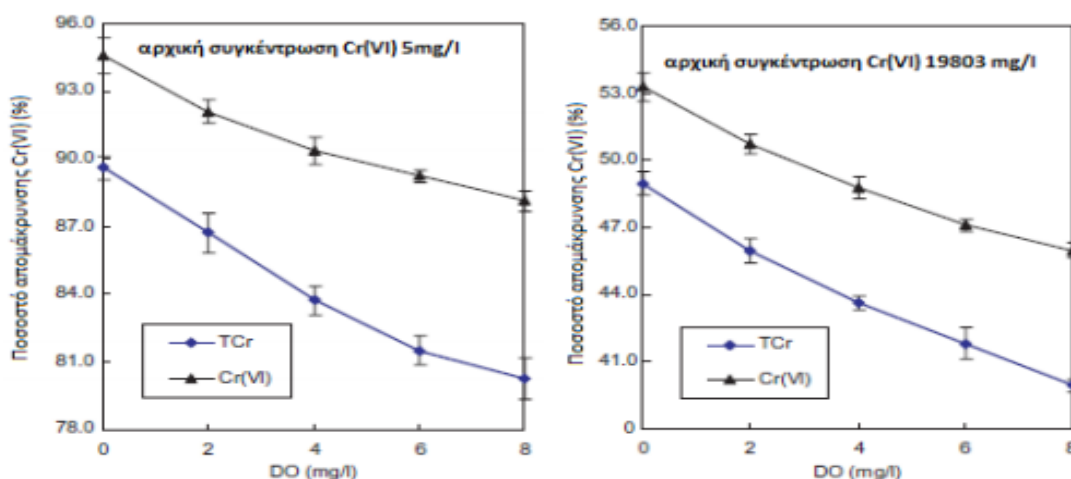
ΣΥΣΤΗΜΑ	ΕΙΔΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ($mgCr(VI)/g MLSS/h$)	ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΑ ΑΝΑΓΩΓΗ $Cr(VI)$ (%)
ΑΕΡΟΒΙΟ	0.014 ± 0.005	42 ± 11
ΑΝΟΞΙΚΟ – ΑΕΡΟΒΙΟ	0.027 ± 0.003	84 ± 9
ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ – ΑΝΟΞΙΚΟ - ΑΕΡΟΒΙΟ	0.025 ± 0.004	80 ± 11

Οι Chen *et al.*, το 2005, πραγματοποίησαν μελέτη που διερευνούσε κατά πόσο οι περιβαλλοντικές συνθήκες μπορούν να επηρεάσουν την απομάκρυνση του χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα, η διερεύνηση έγινε μέσω πέντε πειραμάτων batch τα

οποία περιείχαν συνθετικά λύματα. Οι 5 batch αντιδραστήρες λειτούργησαν ταυτόχρονα σε διαφορετικά επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου. Η συγκέντρωση υλός ισούταν με MLSS = 9600 mg/L, ενώ ο χρόνος παραμονής για όλα τα πειράματα ήταν 24 ώρες. Η ενεργός υλός, που χρησιμοποιήθηκε, προερχόταν από μια ενδιάμεση ζώνη μεταξύ αερόβιας δεξαμενής και καθίζησης. Η σύνθεση του συνθετικού μέσου τροφοδοσίας ήταν η εξής:

- 281,3 mg/L γλυκόζη ($C_6H_{12}O_6$)
- 100 mg/L NH_4SO_4
- 29,2 mg/L NaCl
- 10 mg/L $FeSO_4$
- 2,5 mg/L $ZnSO_4$
- 2,5 mg/L $MnSO_4$
- 4 mg/L $CuSO_4$
- 1 mg/L $CoCl_2$
- 2 mg/L H_2MoO_4
- 33,3 mg/L KH_2PO_4
- 4 mg/L $CaCl_2$
- 16,2 mg/L $MgSO_4$

Τα πειράματα batch εφαρμόστηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεκριμένα σε $T = 10^\circ C$ και $20^\circ C$, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου, δηλαδή $DO = 8$ mg/L (αερόβιες συνθήκες) και $DO = 0$ mg/L (αναερόβιες συνθήκες) και σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, οι οποίες ήταν 5 mg/L και 19,80 mg/L. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η μείωση της απόδοσης απομάκρυνσης του Cr(VI) με την αύξηση του διαλυμένου οξυγόνου και για τις δύο αρχικές συγκεντρώσεις χρωμίου.

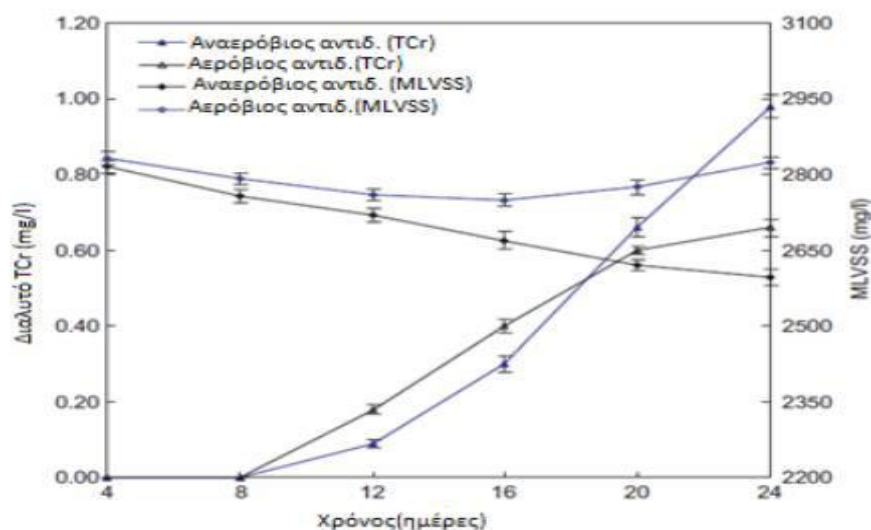


Διαγράμματα 2.4: Επίδραση συγκέντρωσης DO στο ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) και TCr (Chen *et al.*, 2005a)

Οι ερευνητές διαπιστώνοντας ότι η αύξηση διαλυμένου οξυγόνου παρεμποδίζει την ενζυμική αναγωγή του χρωμίου, τονίζουν ότι σε σύστημα ενεργού ιλύος προτιμότερο είναι το DO να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα έτσι ώστε να προκύψουν υψηλότερες αποδόσεις ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

Όσον αφορά τις διαπιστώσεις των ερευνητών από τα πειράματα batch σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, αυτές παραθέτονται αναλυτικά στην επόμενη υποενότητα 2.5.2.2.

Σε μια άλλη έρευνά τους, οι Chen *et al.*, μελέτησαν την μακροπρόθεσμη απομάκρυνση χρωμίου από συνθετικά υγρά λύματα χρησιμοποιώντας υπόστρωμα γλυκόζης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δύο αντιδραστήρες, οι οποίοι λειτουργούσαν υπό αερόβιες συνθήκες με το διαλυμένο οξυγόνο να κυμαίνεται από 6,2 έως 6,6 mg/L και υπό αναερόβιες συνθήκες, χωρίς οξυγόνο, νιτρικά και νιτρώδη. Οι αντιδραστήρες τροφοδοτήθηκαν μια φορά στην αρχή της λειτουργίας τους και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο επόμενο διάγραμμα και αποδίδονται χρονικά μαζί με την αντίστοιχη εξέλιξη των μικροοργανισμών (MLVSS).



Διάγραμμα 2.5: Μεταβολή ολικού Cr και MLVSS συναρτήσει του χρόνου για τον αναερόβιο και αερόβιο αντιδραστήρα (Chen *et al.*, 2005b)

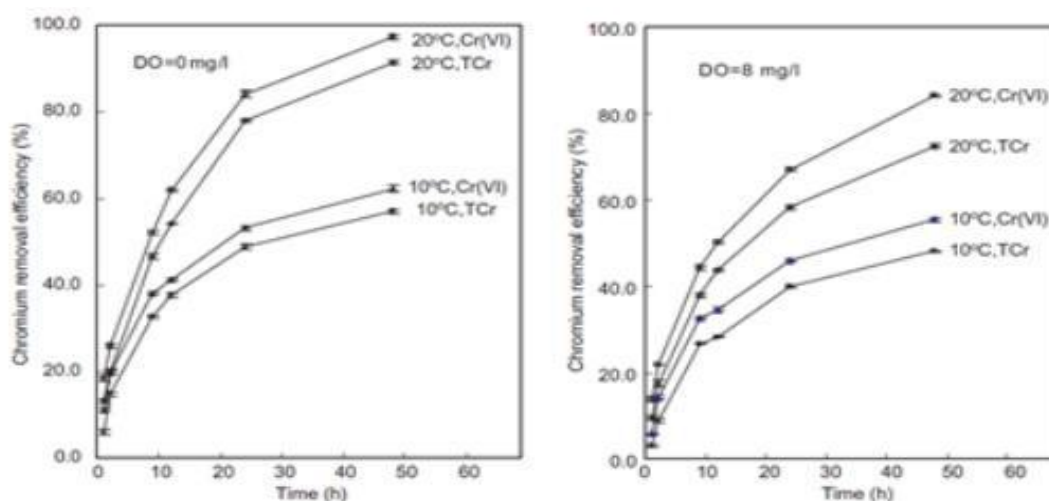
Από το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνεται ότι μέχρι τη 16^η ημέρα η αναερόβια απομάκρυνση χρωμίου ήταν μεγαλύτερη από την αερόβια, ενώ μετά τη 16^η ημέρα παρατηρείται το αντίθετο αποτέλεσμα. Η αλλαγή αυτή, σύμφωνα με τους ερευνητές, μπορεί να προκλήθηκε από τη διαφορετική εξέλιξη της βιομάζας στους δύο αντιδραστήρες. Πιο συγκεκριμένα, με εξαίρεση τις τέσσερις πρώτες ημέρες, η συγκέντρωση των στερεών (MLVSS) και για τα δύο συστήματα μέχρι την 16^η ημέρα φαίνεται να μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Ωστόσο, μετά την 16^η ημέρα στον αερόβιο αντιδραστήρα η συγκέντρωση των στερεών άρχισε να αυξάνεται, ενώ στον αναερόβιο συνέχισε να μειώνεται. Κατά συνέπεια, χωρίς την

ανατροφοδότηση της βιομάζας δεν είναι δυνατή η ανάπτυξη μικροοργανισμών υπό αναερόβιες συνθήκες και άρα η απομάκρυνση του χρωμίου χαρακτηρίζεται ως μειωμένη και δύσκολη.

2.5.2.2 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (T)

Το 1990 οι Ohtake *et al.*, και οι Wang το 1994 ανέφεραν ότι η θερμοκρασία αποτελεί βασικό παράγοντα στην απομάκρυνση του χρωμίου, ενώ η απόδοση αυτής ακολουθεί εξίσωση τύπου Arrhenius για το εύρος 10 -30°C. Το 1995, οι Wang and Xiao παρατήρησαν ότι σε θερμοκρασίες κάτω των 30°C, η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου βελτιώθηκε αισθητά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε ανάλογη μελέτη το 1997, οι Chen and Hao, ανέφεραν ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας αυξάνεται και η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

Το 2005, οι Chen *et al.*, στα πειράματα batch που πραγματοποίησαν (υποενότητα 2.5.2.1), εξέτασαν και την επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση του χρωμίου. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



Διαγράμματα 2.6: Επίδραση της θερμοκρασίας (T) στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου (Chen *et al.*, 2005)

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα διαπιστώνεται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 10 στους 20°C αυξήθηκε και η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Επιπλέον, από την κλίση των καμπυλών συμπεραίνεται ότι η αναερόβια απομάκρυνση του χρωμίου είναι περισσότερο ευαίσθητη στις μεταβολές της θερμοκρασίας από ότι η αερόβια. Τέλος, από τα διαγράμματα μπορεί να διαπιστωθεί ότι ένας ακόμη παράγοντας που επιδρά στην απομάκρυνση του χρωμίου είναι ο χρόνος, καθώς με την πάροδο αυτού αυξάνεται η απομάκρυνση.

Οι Sadettin & Donmez, το 2007, πειραματιζόμενοι με το κυανοβακτήριο *Thermophil Phormidium* sp., με σκοπό την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου διαπίστωσαν ότι η αύξηση ή η μείωση της θερμοκρασίας έπαιζε σημαντικό ρόλο στην μετατροπή του εξασθενούς σε τρισθενές.

2.5.2.3 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ pH

Οι Shen and Wang, το 1995, διερεύνησαν την επίδραση του pH στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου και διαπίστωσαν ότι η βέλτιστη τιμή του είναι το 7. Ακόμη, οι Quilntana *et al.*, το 2001, μελέτησαν το αυτοτροφικό βακτήριο gram-, *Thiobacillus ferrooxidans*, το οποίο κάτω από αναερόβιες ή / και αερόβιες συνθήκες έχοντας ως πηγή ενέργειας το θείο μπορεί και μειώνει το χρώμιο. Από τα αποτελέσματα της εργασίας, προέκυψε ότι το pH έπαιξε πολύ σημαντικό ρόλο, αφού όσο πιο πολύ μειωνόταν η τιμή του, τόσο πιο μεγάλη ήταν η αφομοίωση του εξασθενούς χρωμίου.

Οι Zhu *et al.*, το 2008, μελέτησαν το βακτηριακό στέλεχος *Achromobacter* sp. Ch1 ως προς την ικανότητά του να ανάγει το εξασθενές χρώμιο. Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου διεξάγεται υπό αναερόβιες συνθήκες εντός των κυττάρων του μικροοργανισμού. Σύμφωνα με τους ερευνητές η αρχική τιμή του pH και του γαλακτικού οξέος (δότης ηλεκτρονίων) επηρέασαν τη βιοαποδόμηση του εξασθενούς χρωμίου. Μάλιστα, οι βέλτιστες συνθήκες εμφανίστηκαν όταν το pH ήταν 9 και η συγκέντρωση του γαλακτικού οξέος ισούταν με 40ml.

Τέλος, οι Singh *et al.*, το 2010, πραγματοποίησαν πειράματα με θειογενή βακτήρια σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων αναερόβιας χώνευσης και διαπίστωσαν ότι το pH του υποστρώματος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, στην αναγωγή των θειικών ιόντων (SO_4^{2-}), σε σουλφίδια (S^{2-} ή HS^-). Σε ουδέτερες συνθήκες και σε τιμές $pH < 7$ η κύρια μορφή υδρόθειου είναι η αδιάστατη μορφή H_2S (Perry and Green, 1984) και μόνο όταν αυξηθεί η τιμή του pH (με χρήση γαλακτικών ιόντων ως πηγή άνθρακα), το υδρόθειο διασπάται μέσω των θειογενών βακτηρίων, σε S^{2-} ή HS^- , οπότε και ευνοείται η αναγωγή των χρωμικών ιόντων.

2.5.3 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ (MLSS)

Το 1994, οι Shen and Wang πραγματοποίησαν μελέτη σε καλλιέργεια στελέχους *E. coli* ATCC 33456 με σκοπό να προσδιορίσουν την επίδραση των στερεών στην απομάκρυνση του χρωμίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αύξηση των στερεών ευνόησε την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, καθώς μόνο όταν υπήρξε υψηλή συγκέντρωση στερεών παρατηρήθηκε η πλήρης απομάκρυνσή του. Ωστόσο, ο ειδικός ρυθμός απομάκρυνση μειώθηκε με την αύξηση των MLSS.

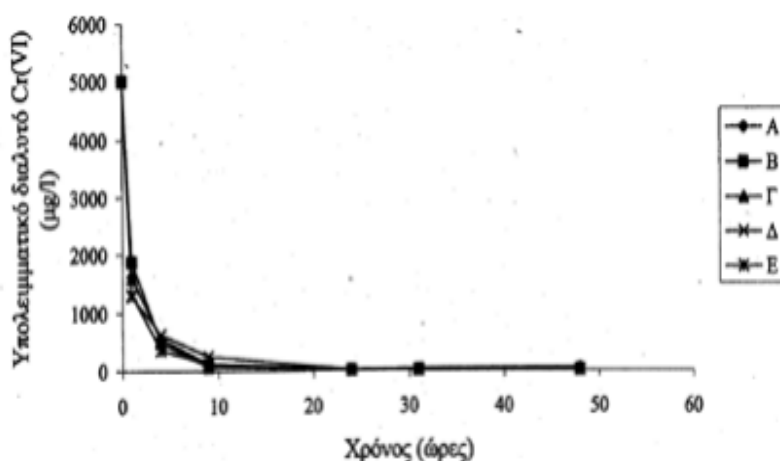
Οι Philip *et al.*, το 1998, προσπάθησαν να βρουν το μέγιστο ποσοστό χρωμίου που μπορούν να απομακρύνουν οι μικροοργανισμοί χωρίς να επηρεάζονται από την τοξικότητα του. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι σε κύτταρα συγκέντρωσης 500 mg/L παρουσιάστηκε μειωμένη ικανότητα αναγωγής (φαινόμενα

κορεσμού) ύστερα από αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου της τάξης των 50 - 250 mg/L. Η οριακή αναγωγική ικανότητα των μικροοργανισμών για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου κυμάνθηκε από 0,10 έως 0,50 mgCr(VI) / gMLSS.

Το 2002, οι Stasinakis *et al.*, μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης της ενεργού ιλύος χρησιμοποιώντας πέντε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής με τις εξής αρχικές συγκεντρώσεις MLSS:

- A= 10000 mg/L
- B= 5600 mg/L
- Γ= 3400 mg/L
- Δ= 1720 mg/L
- E= 1180 mg/L

Η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ισούταν με 5 mg/L, ενώ γινόταν και προσθήκη COD συγκέντρωσης 1000 mg/L. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του διαλυτού εξασθενούς χρωμίου στην έξοδο και για τους πέντε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής.

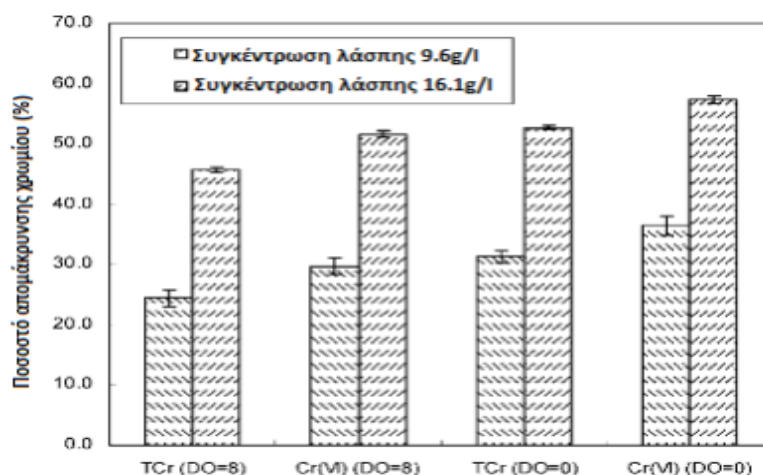


Διάγραμμα 2.7: Η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων MLSS στην απομάκρυνση του Cr⁺⁶ για αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής (Stasinakis *et al.*, 2002)

Από το διάγραμμα διαπιστώνεται ότι η απομάκρυνση του χρωμίου και η μέση ταχύτητα αναγωγής δεν επηρεάστηκαν από τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών. Σύμφωνα με τους ερευνητές η πλήρης αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου εντός των 24 ωρών, οφείλεται στην μικρή αρχική συγκέντρωση του χρωμίου και στην υψηλή συγκέντρωση των στερεών.

Οι Chen *et al.*, το 2005, για να διαπιστώσουν πώς επηρεάζουν τα στερεά την απομάκρυνση του χρωμίου, μελέτησαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις ιλύος, οι οποίες ήταν 9,6 mg/L και 16,1 mg/L, υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες με DO ίσο με 0 και 8 mg/L αντίστοιχα. Στα συστήματα γινόταν προσθήκη εξασθενούς

χρωμίου αρχικής συγκέντρωσης 40,52 mg/L. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Διάγραμμα 2.8: Επίδραση της συγκέντρωσης ενεργού λύος στην απομάκρυνση χρωμίου (Chen *et al.*, 2005a)

Από το διάγραμμα πρόκυψε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της βιομάζας βελτίωσε την απόδοση απομάκρυνσης του χρωμίου. Οι ερευνητές θέλοντας να δώσουν μια πιθανή εξήγηση για τη διαπίστωση που προέκυψε κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι όταν υπάρχουν περισσότερα MLSS υπάρχουν και περισσότερες διαθέσιμες περιοχές προσρόφησης. Αφού το χρώμιο προσροφηθεί πάνω στα στερεά μπορεί μετά να αναχθεί.

Πίνακας 2.4: Επίδραση συγκέντρωσης λύος στην ειδική απόδοση απομάκρυνσης χρωμίου (Πηγή: Chen *et al.*, 2005a)

Activated sludge MLSS (g/l)	Time (h)	DO (mg/l)	Chromium removed (mg/g, MLSS)	Chromium removed (mg/g, MLSS)	
				Cr(VI)	TCr
9.6	24	0	Average	1.54	1.32
			STDEV ^a	0.07	0.04
	8	Average	1.26	1.03	
		STDEV	0.06	0.06	
	48	0	Average	1.87	1.69
			STDEV	0.07	0.06
	8	Average	1.60	1.27	
		STDEV	0.06	0.04	
16.1	24	0	Average	1.44	1.32
			STDEV	0.02	0.03
	8	Average	1.30	1.15	
		STDEV	0.01	0.01	
	48	0	Average	1.76	1.62
			STDEV	0.04	0.03
	8	Average	1.67	1.51	
		STDEV	0.03	0.03	

^a Abbreviation STDEV: standard deviation.

Ωστόσο, παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα προκύπτει το συμπέρασμα ότι η επίδραση της αύξησης των MLSS, στην ειδική απομάκρυνση του χρωμίου ανά μονάδα μικροοργανισμού, ήταν λιγότερο σημαντική σε συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου 8 mg/L. Οι ερευνητές κατέληξαν στο ότι για να βελτιωθεί η ειδική ταχύτητα αναγωγής θα πρέπει να αυξηθούν πάρα πολύ τα στερεά, γεγονός που κρίνεται οικονομικά ασύμφορο.

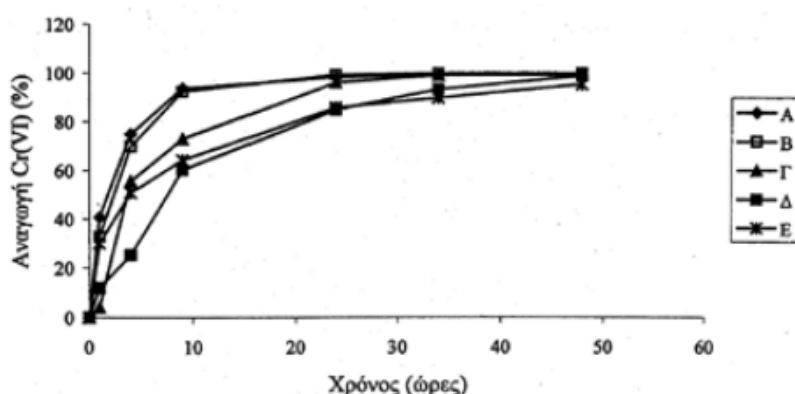
2.5.4 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ (Cr(VI))

Οι Chirva and Wang, το 2000, μελέτησαν το κατά πόσο η αρχική συγκέντρωση χρωμίου μπορεί να επηρεάσει τη συνολική απομάκρυνσή του. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι καθώς αυξανόταν η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, μέχρι την τιμή των 20 mg/L, αυξήθηκε και η μέση απόδοση αναγωγής του.

Το 2002, οι Stasinakis *et al.*, διερεύνησαν τη δυνατότητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε batch πειράματα με αερόβια μη εγκλιματισμένη ενεργό λύ. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικούς αντιδραστήρες στους οποίους προστέθηκε διαδοχικά διαφορετική αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου. Οι αρχικές αυτές συγκεντρώσεις ήταν οι εξής:

- A = 0,5 mg/L
- B = 1,0 mg/L
- Γ = 3,0 mg/L
- Δ = 5,0 mg/L
- E = 10,0 mg/L

Η συγκέντρωση της λύος ισούταν με MLSS = 4000 mg/L, ενώ η συγκέντρωση του οργανικού υποστρώματος με 1000 mg/L. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης του χρωμίου και για τους πέντε αντιδραστήρες.



Διάγραμμα 2.9: Η ποσοστιαία αναγωγή του Cr⁺⁶ σε πείραμα με διαφορετική αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου (Stasinakis *et al.*, 2002)

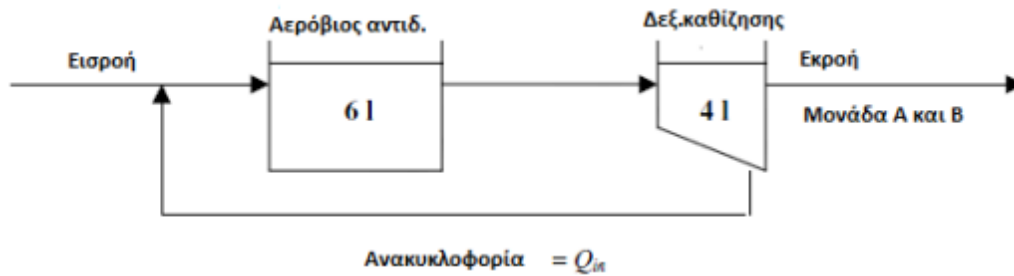
Από το διάγραμμα φαίνεται ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης επηρέασε το χρόνο που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση του χρωμίου. Πιο συγκεκριμένα, καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης παρουσίασαν οι αντιδραστήρες Α και Β, αφού μετά τις πρώτες 9 ώρες λειτουργίας είχαν απομακρύνει το 90% της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου. Οι άλλοι τρεις αντιδραστήρες Γ, Δ και Ε κατάφεραν να φτάσουν τα ίδια ποσοστά απομάκρυνσης μετά από 24, 34 και 48 ώρες λειτουργίας αντίστοιχα.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μέσων ρυθμών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου μετά τις 9 πρώτες ώρες λειτουργίας των αντιδραστήρων. Αυτό που διαπιστώνεται είναι ότι η μέση ταχύτητα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου αυξάνεται αυξανόμενης της συγκέντρωσης του Cr(VI) στην είσοδο του συστήματος.

Πίνακας 2.5: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr+6 στο μέσο ρυθμό αναγωγής του Cr⁺⁶ (Stasinakis *et al.*, 2002)

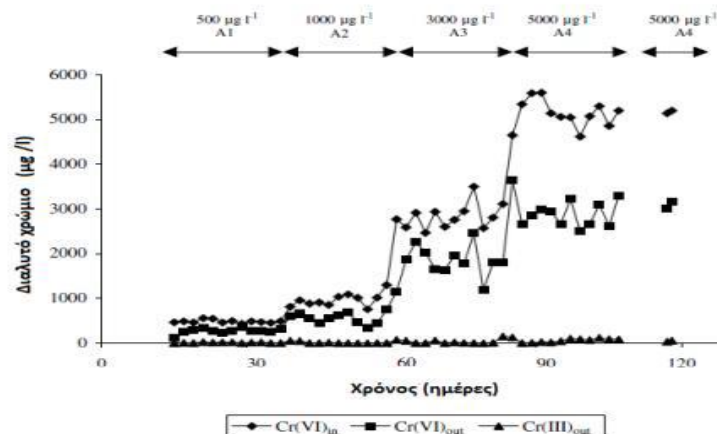
Initial Cr(VI) (mg * l ⁻¹)	Average rate of Cr(VI) reduction (mg * l ⁻¹ * h ⁻¹)
0,5	0,052
1	0,103
3	0,24
5	0,33
10	0,71

Οι ίδιοι ερευνητές το 2004 πραγματοποίησαν πειράματα για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε μονάδες συνεχούς ροής. Συνολικά λειτούργησαν δύο όμοιες μονάδες επεξεργασίας, οι οποίες αποτελούνταν από μια μονάδα αερισμού και μια δεξαμενή καθίζησης. Από τις δύο μονάδες, η πρώτη (μονάδα Α) λειτούργησε ως ομάδα έλεγχου, δηλαδή δε γινότανε προσθήκη εξασθενούς χρωμίου, ενώ η δεύτερη (ομάδα Β) λειτούργησε προσθέτοντας διαδοχικά τέσσερις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, οι οποίες ήταν 0,5, 1, 3 και 5 mg/L. Η συγκέντρωση της ιλύος κυμάνθηκε από 1500 mg/L έως 2900 mg/L, ενώ ο χρόνος παραμονής της λάσπης ήταν 8 ημέρες Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται το σύστημα συνεχούς ροής, που χρησιμοποιήθηκε.



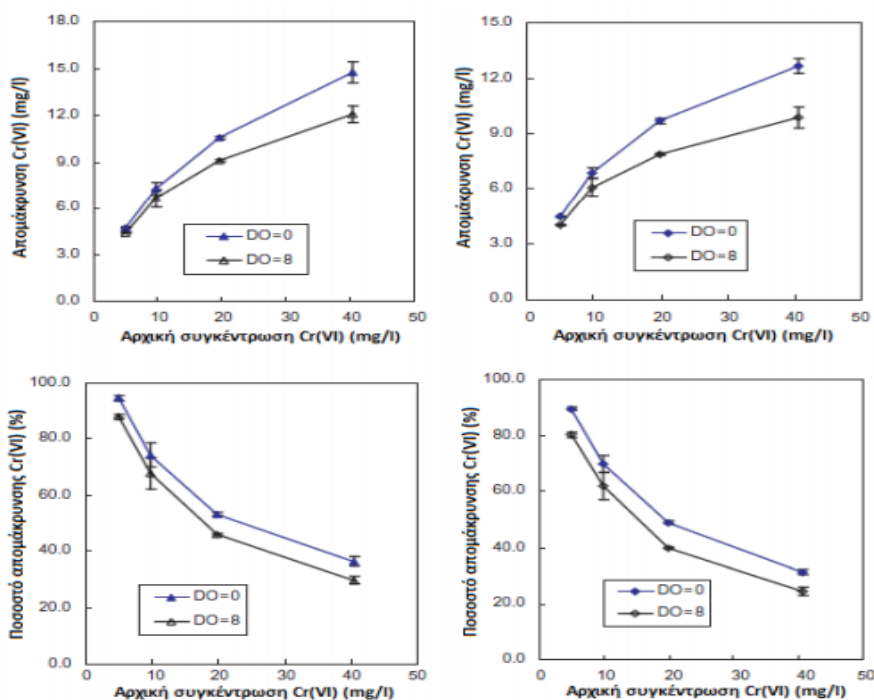
Σχήμα 2.4: Διάγραμμα ροής των αερόβιων πιλοτικών μονάδων ενεργού ιλύος Α και Β για την απομάκρυνση Cr(VI) (Statinakis *et al.*, 2004)

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η αρχική συγκέντρωση του χρωμίου και η διαλυτή του έξοδος (τρισθενές και εξασθενές) και διαπιστώνεται ότι η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου για τις τέσσερις διαφορετικές τιμές εισόδου που μελετήθηκαν ισούταν με $41,5\% \pm 11\%$, ενώ βρέθηκε ανεξάρτητη της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς.



Διάγραμμα 2.10: Συγκέντρωση των μορφών του διαλυτού χρωμίου στην εισροή και την εκροή του συστήματος Β (Statinakis *et al.*, 2004)

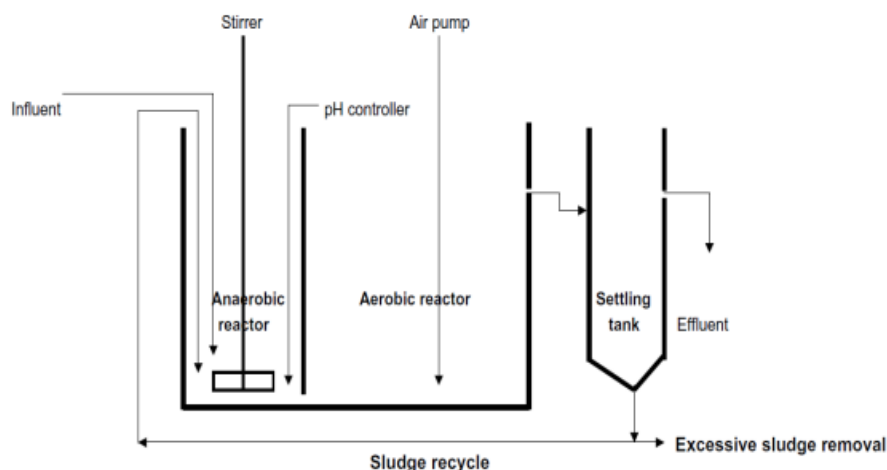
Οι Chen *et al.*, το 2005, πραγματοποίησαν batch πειράματα στα οποία μελέτησαν και τη συσχέτιση της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου με την αναγωγή του εξασθενούς. Τα πειράματα τροφοδοτήθηκαν με τις εξής αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου: 5 mg/L, 9,81 mg/L, 19,80 mg/L και 40,52 mg/L και διεξήχθησαν υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Η συγκέντρωση της ιλύος ισούταν με MLSS = 9600 mg/L. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα επόμενα διαγράμματα.



Διαγράμματα 2.11: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην απομάκρυνση χρωμίου (Chen *et al.*, 2005a)

Από τα παραπάνω διαγράμματα προέκυψε ότι η απομάκρυνση του χρωμίου αυξήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσής του στην είσοδο. Σε αντίθεση, η επί τοις εκατό απομάκρυνση του ολικού και του εξασθενούς χρωμίου παρουσίασε μείωση. Σύμφωνα με τους ερευνητές, το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην τοξική δράση του Cr(VI) που σε υψηλές συγκεντρώσεις αναστέλλει τη βιολογική δραστηριότητα.

Οι ίδιοι ερευνητές, σε μια άλλη μελέτη τους, πάλι το 2005, θέλοντας να καταφέρουν τη μακροπρόθεσμη και αποτελεσματική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, χωρίς επανατροφοδότηση της βιομάζας, κατασκεύασαν ένα αναερόβιο - αερόβιο συνεχές σύστημα ενεργού λύου για την επεξεργασία λυμάτων ρυπασμένων από εξασθενές χρώμιο. Στο σύστημα αυτό η αερόβια βιομάζα επανακυκλοφορεί έτσι ώστε να χρησιμοποιείται κατά την αναερόβια διεργασία με σκοπό την καλύτερη απομάκρυνση του χρωμίου. Το σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζει τη διάταξη αυτού του συνεχούς συστήματος.



Σχήμα 2.5: Διάταξη συνεχούς αναερόβιου - αερόβιου συστήματος ενεργού ιλύος για απομάκρυνση Cr⁶⁺ (Chen *et al.*, 2005b)

Σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, οι αρχικές συγκεντρώσεις χρωμίου που πρόσθεταν στο σύστημα ήταν: 20 mg/L, 40 mg/L και 60 mg/L. Το διάγραμμα στο οποίο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα έχει παρουσιαστεί ήδη στην ενότητα 2.5.1 (διάγραμμα 2.2). Αυτό που προέκυψε ήταν ότι με την αύξηση των συγκεντρώσεων του χρωμίου στην είσοδο (από 20 σε 40 mg/L και από 40 σε 60 mg/L) η απομάκρυνση του ολικού και του εξασθενούς χρωμίου μειωνόταν τις πρώτες μέρες επαφής, ενώ στη συνέχεια αυξανόταν. Κατά συνέπεια, η αύξηση της συγκέντρωσης χρωμίου στην είσοδο επηρεάζει αρνητικά την απόδοση μόνο κατά τις πρώτες ημέρες λειτουργίας.

Οι Quan *et al.*, το 2006, μελετώντας τη μείωση του Cr(VI) σε 3 στελέχη του γένους *Bacillus*, διαπίστωσαν ότι η επιπρόσθετη συγκέντρωση χρωμίου δεν επηρεάζει αρνητικά την ανάπτυξη της κοινότητας. Ακόμη, οι Caravelli *et al.*, το 2007, μελέτησαν την αναγωγική ικανότητα του *Sphaerotilus natans* (νηματοειδής μικροοργανισμός), ο οποίος χρησιμοποιώντας τη γλυκόζη ως πηγή άνθρακα υπό αερόβιες συνθήκες απομάκρυνε το εξασθενές χρώμιο, που εμφανιζόταν σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις από 4,5 έως 80 mg/L. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου και της βιομάζας, αυξήθηκαν και τα ποσοστά απομάκρυνσης του Cr(VI).

Τέλος, το 2009 οι Orozco *et al.*, πραγματοποίησαν πειράματα με αερόβια ενεργό ιλύ συγκέντρωσης που διατηρήθηκε στα 700 ± 50 mg/L, και έλεγξαν διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου, οι οποίες ήταν: 25 mg/L, 50 mg/L και 100 mg/L. Η συγκέντρωση του COD ισούταν με 5000 mg/L από τα οποία τα 1500 mg/L προέρχονταν από ορό γάλατος. Από τα αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο μειώθηκε η απόδοση της αναγωγής.

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με βάση τις παραπάνω βιβλιογραφικές αναφορές, μελετώντας τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων που έχουν εφαρμοστεί ως τώρα για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου οι βιολογικές μέθοδοι φαίνεται να κερδίζουν συνεχώς έδαφος λόγω του χαμηλού κόστους τους (κατασκευαστικού και λειτουργικού), την εύκολη συντήρηση και λειτουργία, τα υψηλά ποσοστά απόδοσης και τη μη παραγωγή τοξικών αποβλήτων. Ωστόσο οι περισσότερες μελέτες εφαρμόστηκαν σε λύματα ή βιομηχανικά απόβλητα, ενώ τα τελευταία χρόνια έχει κριθεί αναγκαία η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου και από τα υπόγεια νερά. Ειδικότερα, στην Ελλάδα λόγω της έκτασης που έχει λάβει το πρόβλημα στο ποταμό του Ασωπού η έρευνα εστιάστηκε στην βιολογική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από το υπόγειο νερό συνδυάζοντας πειράματα διακοπτόμενης ροής με διαφορετικές οξειδοαναγωγικές συνθήκες (αναερόβιες και ανοξικές). Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκε η μελέτη δύο συστημάτων ενεργού ιλύος και συγκεκριμένα ενός αναερόβιου και ενός ανοξικού – αναερόβιου, με χαμηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών, καθώς πρόκειται για νερό κι όχι για απόβλητο. Επίσης, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο θα είναι σαφώς χαμηλότερη από τις αντίστοιχες της βιβλιογραφίας, για να αντιστοιχεί στα επίπεδα που συναντώνται στο ρυπασμένο πεδίο.

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται οι διατάξεις των αντιδραστήρων που χρησιμοποιήθηκαν, το πειραματικό πρωτόκολλο, καθώς και οι μέθοδοι προσδιορισμού των λειτουργικών παραμέτρων τους.

3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ

Τα συστήματα επεξεργασίας ρυπασμένου υπογείου νερού σε εξασθενές χρώμιο λειτούργησαν στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ) της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου από τις 26 Ιουνίου του 2014 έως τις 26 Σεπτεμβρίου του ίδιου έτους και περιλαμβάνουν τη μελέτη δύο κύριων αντιδραστήρων.

3.2.1 ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ

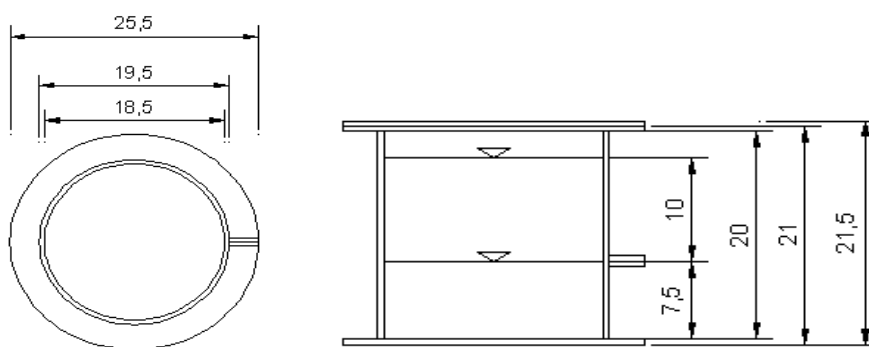
Ως αναερόβιος αντιδραστήρας διακοπτόμενης λειτουργίας (SBR) χρησιμοποιήθηκε μια κυλινδρική διαφανή plexiglass δεξαμενή χωρητικότητας 5 L, η οποία παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.1, ενώ σε κάτοψη και όψη στην Εικόνα 3.2. Ο λειτουργικός όγκος του συστήματος ήταν $Q = 3L$, το οποίο ήταν νερό βρύσης με προστιθέμενη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου και τροφοδοσία που παρουσιάζεται παρακάτω. Στη δεξαμενή προσαρμοζόταν ειδικά σχεδιασμένο άνω

κάλυπτρο και parafilm για την εξασφάλιση των αναερόβιων συνθηκών, ενώ καλύπτονταν από φύλλα αλουμινίου (αλουμινόχαρτα) για την αποφυγή του φαινομένου της φωτοσύνθεσης, κατά το οποίο είναι δυνατή η διάχυση ποσοτήτων οξυγόνου στο διάλυμα του αντιδραστήρα. Για να επικρατήσουν ομοιόμορφες συνθήκες στο εσωτερικό του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε σύστημα ανάμιξης βιομάζας Velp ARE (Εικόνα 3.3).

Για τον αντιδραστήρα ίσχυε ότι ο κύκλος λειτουργίας του ήταν 24 ώρες και περιελάμβανε 22 ώρες λειτουργίας υπό ανάδευση, 1 ώρα καθίζηση και 1 ώρα άδειασμα και τροφοδοσία.



Εικόνα 3.1: Αναερόβιος αντιδραστήρας



Εικόνα 3.2: Κάτοψη και όψη αναερόβιου αντιδραστήρα

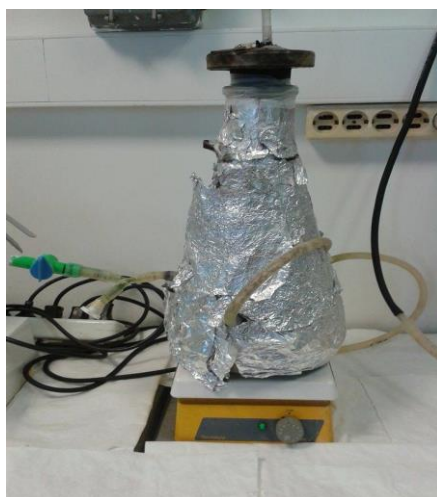


Εικόνα 3.3: Αναδευτήρας Velp ARE

3.2.2 ΑΝΟΞΙΚΟΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ

Ως ανοξικός αναερόβιος αντιδραστήρας διακοπτόμενης λειτουργίας (SBR) χρησιμοποιήθηκε μια γυάλινη διαφανή κωνική φιάλη (Εικόνα 3.4), στην οποία έγινε βαθμονόμηση και υπολογίστηκε ότι η κατώτερη στάθμη για την έξοδο της λάσπης ήταν στα 3 L. Κατά συνέπεια, με όγκο νερού στην είσοδο 2 L, ο συνολικός όγκος προέκυψε 5 L. Κατά τη λειτουργία του ο αντιδραστήρας ήταν καλυμμένος με φύλλα από αλουμίνιο (αλουμινόχαρτα) για την προστασία του από την ηλιακή ακτινοβολία. Επιπλέον, στον αντιδραστήρα προσαρμοζόταν ειδικά σχεδιασμένο άνω πώμα και parafilm (Εικόνα 3.6) για να εξασφαλιστούν οι αναερόβιες συνθήκες στο εσωτερικό του. Για να επικρατήσουν ομοιόμορφες συνθήκες στο εσωτερικό του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε σύστημα ανάμιξης βιομάζας με μηχανικό αναδευτήρα Thermolyne-Cimarec 2 (Εικόνα 3.5).

Για τον αντιδραστήρα ίσχυε ότι ο κύκλος λειτουργίας του ήταν 24 ώρες και περιελάμβανε 22 ώρες λειτουργίας υπό ανάδευση, 1 ώρα καθίζηση και 1 ώρα άδειασμα και τροφοδοσία.



Εικόνα 3.4: Ανοξικός αναερόβιος αντιδραστήρας



Εικόνα 3.5: Αναδευτήρας Thermolyne-Cimarec 2



Εικόνα 3.6: Αριστερά απεικονίζεται το πώμα και δεξιά το parafilm

3.3 ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ

3.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η είσοδος υπόγειου νερού από το πολυτεχνείο μαζί με εξασθενές χρώμιο δεν προσέδιδε αυτούσια κάποια πηγή άνθρακα στο σύστημα για την απαραίτητη ανάπτυξη της βιομάζας, καθιστώντας έτσι αναγκαία την εύρεση κατάλληλης τροφής για τους μικροοργανισμούς. Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση προέκυψε μεγάλο εύρος τροφών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγή COD για τα συγκεκριμένα συστήματα. Επιλέχθηκε να δοκιμαστεί το τυρόγαλο, διότι αφενός αποτελεί μία οικονομική τροφή, αφού είναι απόβλητο τυροκομείου, αφετέρου διαθέτει πολλά θρεπτικά. Για τη διασφάλιση της απαραίτητης ποσότητας αζώτου και φωσφόρου προστέθηκαν και κάποιες κατάλληλες ενώσεις ως θρεπτικά, ώστε να μην υπάρχει κάποιος περιοριστικός παράγοντας στην ανάπτυξη της βιομάζας.

3.3.2 NEPO

Επειδή δεν υπήρχε η δυνατότητα της χρησιμοποίησης φυσικά ρυπασμένου με χρώμιο νερού, τα συστήματα επεξεργασίας, τροφοδοτούνταν με νερό βρύσης στο οποίο γινότανε προσθήκη χρωμίου. Το νερό που υδροδοτεί το κτίριο Υδραυλικής, στο οποίο στεγάζεται το Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας προέρχεται από ένα αυτόνομο σύστημα υδροδότησης της Πολυτεχνειούπολης Ζωγράφου. Στην περιοχή λειτουργούν τρεις γεωτρήσεις και τροφοδοτούν μια κεντρική δεξαμενή από την οποία ξεκινά η διανομή του νερού μέσω ενός μικτού δικτύου ύδρευσης και άρδευσης σε όλες τις εγκαταστάσεις του Πολυτεχνείου.

Οι πιο πρόσφατες αναλύσεις για τον έλεγχο της ποιότητας του νερού στην Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου πραγματοποιήθηκαν από το εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών. Πιο συγκεκριμένα, στις 9/1/2007 έγιναν δειγματοληψίες σε 13 διαφορετικές τοποθεσίες εντός της Πολυτεχνειούπολης και μετρήθηκαν φυσικοχημικές και μικροβιολογικές παράμετροι, τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα φυσικοχημικών παραμέτρων ανά θέση δειγματοληψίας του δικτύου ύδρευσης της Πολυτεχνειούπολης Ζωγράφου (9/1/2007) (Δαμαλίτη, 2009)

Θέση Δειγματοληψίας		Γεώτρηση Ν° 1 Παλαιά	Δεξαμενή αποθήκευσης χλωρωμένου νερού	Γεώτρηση Ν° 2 Νέα	ΣΕΜΦΕ Αντοχή Υλικών	Εργ.Λιμεν. Εργων	Νέο Κτίριο Πολιτικών Μηχανικών	Κτίριο Διοίκησης (Κυλικείο)	ΕΥΔΑΠ Μέση Τιμή 2006 (επεξεργασμένο νερό)	Ανώτατο Επιτρεπτό Όριο (Υ2/2600 /2001)
Χαρακτηρισμός Δείγματος		01/07	02/07	03/07	04/07	05/07	06/07	07/07		
Θερμοκρασία	°C	20.4	22.1	22.8	15.8	14.2	14.1	22		25
pH		7.28	7.14	7.11	7.20	7.25	7.27	7.22	7.88	6.5<pH<9.5
Αγωγιμότητα	μS/cm	1022	868	852	839	841	831	846	283	2500
Ολική σκληρότητα	°dH	21.2	21.2	20.7	20.7	21.7	21.8	21.8	7.95	
Ολική σκληρότητα	mgCaCO ₃ /l	379	380	370	370	388	389	389	142	
Θολότητα	NTU	0.17	0.15	0.31	0.93	1.16	0.48	0.82	0.17	<1
Διαλυμένα στερεά	mg/l	614	533	511	620	545	552	507	169	1500
Υπολειμ.χλώριο	mg/l	-	0.55	-	0.40	0	0.55	0.55	0.6	≥ 0.25
Χλωριόντα	mg/l	61	62	61	61	62	61	63	4.0	250
Νιτρικά	mg/l	21	23 (30.6)	22	21	29	22	25	0.21	50
Νιτροδι	mg/l	0.03	0.02 (<0.006)	<0.02	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.005	0.5
Αμμωνία	mg/l	<0.2	<0.2 (0.11)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.02	0.5
Ψευδάργυρος	μg/l	44	164	51	350	2278	360	460	5.41	3000
Μόλυβδος	μg/l	2.8	3.5	3.5	5	4	2	2.9	<0.05	25
Χαλκός	μg/l	8	4	7	2	11	6	5	8.86	50
Νικέλιο	μg/l	12	13	11	11	12	11	11	0.12	50
Σίδηρος	μg/l	<5	<5 (3)	<5	<5 *	<5 *	<5	<5	<50	200
Κάδμιο	μg/l	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1	<0.5	<0.5	<0.03	<5

Παράμετρος	Μονάδα μέτρησης	Αποτελέσματα	ΕΥΔΑΠ Μέση Τιμή 2006 (επεξεργασμένο νερό)	Ανώτατο επιτρεπτό όριο (Υ2/2600/2001)
Αλκαλικότητα (Φαινόλοφθαλϋίνης)	mgCaCO ₃ /l	0		
Αλκαλικότητα (Ηλλανθίνης)	mgCaCO ₃ /l	333	123	
Οξειδωσιμότητα	mgO ₂ /l	0.2	0.4	5.0
Φθοριόντα	mg/l	0.25		1.5
Βρωμιόντα	mg/l	0.073	<0.006	
Φωσφορικά	mg/l	<0.01	<0.012	3
Θειικά	mg/l	28.2	23.2	250
Νάτριο	mg/l	37.8	4.4	150
Κάλιο	mg/l	1.6	1.8	12
Ασβέστιο	mg/l	98	46.7	
Μαγνήσιο	mg/l	33.4	5.4	
Μαγγάνιο	μg/l	<D.L.	0.28	50
Αργύλιο	μg/l	<14	122	200

Από τους παραπάνω πίνακες προκύπτει ότι οι τιμές όλων των παραμέτρων που εξετάστηκαν στο νερό των γεωτρήσεων, είναι σύμφωνες με την ισχύουσα νομοθεσία. Οι τιμές της σκληρότητας, της υδραυλικής αγωγιμότητας και των διαλυμένων στερεών είναι περίπου τριπλάσιες από αυτές της ΕΥΔΑΠ και υποδεικνύουν ένα σκληρό νερό, ακατάλληλο για ορισμένες χρήσεις όπως πχ. για την τροφοδότηση ορισμένων εργαστηρίων, καθώς δημιουργεί λειτουργικά προβλήματα σε εργαστηριακό εξοπλισμό όπου απαιτείται νερό υψηλής ποιότητας. Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών μετρήθηκαν συστηματικά χαμηλότερες (κατά μέσο όρο στα 31 mg/L) από την παραμετρική τιμή των 50 mg/L που ορίζει η νομοθεσία, αλλά χαρακτηρίζονται υψηλές και είναι κατά πολύ υψηλότερη των συγκεντρώσεων νιτρικών του νερού της ΕΥΔΑΠ (Δαμαλίτη, 2009).

3.3.3 ΤΥΡΟΓΑΛΟ

Το τυρόγαλο είναι το υγρό υπόλοιπο που ακολουθεί την καθίζηση και την απομάκρυνση της καζεΐνης του γάλακτος κατά τη διαδικασία παραγωγής τυριού (Εικόνα 3.7 και 3.8). Το παραπροϊόν αυτό, αντιπροσωπεύει περίπου το 85 - 95% του όγκου του γάλακτος και συγκρατεί περίπου το 55% από τα θρεπτικά του συστατικά. Από αυτά σε μεγαλύτερη αφθονία απαντάται η λακτόζη (4,5 - 5% w/v), οι διαλυτές πρωτεΐνες (0,6 - 0,8% w/v), τα λιπίδια (0,4 - 0,5% w/v) και τα μεταλλικά άλατα (8 - 10% του ξηρού εκχυλίσματος), ενώ αποτελείται κατά 93% από νερό (Mishra *et al.*, 2000). Τα μεταλλικά άλατα του τυρόγαλου είναι κυρίως χλωριούχο νάτριο και χλωριούχο κάλιο σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50% καθώς και άλατα του ασβεστίου. Στο τυρόγαλο βρίσκονται και άλλα συστατικά σε πολύ μικρότερες αναλογίες, όπως

γαλακτικό και κιτρικό οξύ, μη πρωτεϊνικές αζωτούχες ενώσεις όπως ουρία και ουρικό οξύ και βιταμίνες του συμπλέγματος Β (Venetsaneas *et al.*, 2009; González Siso, 1996).



Εικόνα 3.7: Τυρόγαλο



Εικόνα 3.8: Τυρόγαλο

Το είδος του τυρόγαλου, που προκύπτει κάθε φορά, εξαρτάται από την παραγωγική διαδικασία και την καθίζηση της καζεΐνης και διακρίνεται σε όξινο ($\text{pH} < 5$) και σε βασικό ($\text{pH} 6 - 7$). Το όξινο συνήθως περιέχει λιγότερες πρωτεΐνες και χρησιμοποιείται πολύ περιορισμένα για βρώση λόγω της όξινης γεύσης του και της υψηλής περιεκτικότητας σε άλατα (Mawson, 1994).

Το τυρόγαλο είναι υψηλής περιεκτικότητας σε οργανική ύλη. Οι τιμές του τυρόγαλου σε βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD_5) κυμαίνονται από 30000 -

50000 ppm και σε χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) από 60000 - 80000 ppm (González Siso, 1996). Τα κυριότερα συστατικά του τυρόγαλου και οι τιμές στις οποίες αυτά κυμαίνονται παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2 (González Siso, 1996; Venetsaneas *et al.*, 2009).

Πίνακας 3.2: Τα κυριότερα συστατικά του τυρόγαλου (González Siso, 1996; Venetsaneas *et al.*, 2009)

ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΥΡΟΓΑΛΟΥ		
ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	ΤΙΜΗ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Διαλυτές Πρωτεΐνες	0,6 – 0,8% w / v	Venetsaneas <i>et al.</i> , 2009; Gonzalez Siso, 1996
Λιπίδια	0,4 – 0,5% w / v	Venetsaneas <i>et al.</i> , 2009; Gonzalez Siso, 1996
Μεταλλικά Άλατα	8 – 10% του ξηρού εκχυλίσματος	Venetsaneas <i>et al.</i> , 2009; Gonzalez Siso, 1996
BOD ₅	30000 – 50000 ppm	Gonzalez Siso, 1996
COD	60000 – 80000 ppm	Gonzalez Siso, 1996

Για τον υπολογισμό της ποσότητας του τυρόγαλου που έπρεπε να προστεθεί σε κάθε αντιδραστήρα ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- **Αναερόβιος αντιδραστήρας:** Η συγκέντρωση του υποστρώματος (COD) στο διάλυμα του αντιδραστήρα έπρεπε να είναι 200 mg/L. Η ποσότητα του νερού που προστίθεντο ήταν 3 L. Κατά συνέπεια, η ποσότητα του υποστρώματος έπρεπε να είναι:

$$3L \times 200 \frac{mg}{L} = 600 mg COD$$

Το COD του τυρόγαλου, το οποίο μετριόταν κάθε βδομάδα, ήταν κατά μέσο όρο 65000 mg/L, δηλαδή 65 mg/mL. Αυτό σημαίνει ότι το 1 mL τυρόγαλου περιέχει 65 mg COD. Άρα τα 600 mg COD, που απαιτούνται στο διάλυμα του αντιδραστήρα, περιέχονται σε:

$$\frac{600 mg COD}{65 mg COD} \times 1 mL τυρόγαλου = 9,2 mL τυρόγαλου$$

Αυτή τελικά αποτελούσε περίπου και την ποσότητα του τυρόγαλου που προστίθεντο στον αναερόβιο αντιδραστήρα.

- **Ανοξικός Αναερόβιος αντιδραστήρας:** Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια με εκείνη του αναερόβιου αντιδραστήρα. Η διαφορά ήταν ότι το νερό που

προστίθεντο ήταν 2 L και άρα η ποσότητα υποστρώματος που απαιτούσε το διάλυμα του αντιδραστήρα ήταν 400 mg. Κατά συνέπεια, η ποσότητα του τυρόγαλου που έπρεπε να προστεθεί ήταν:

$$\frac{400 \text{ mg COD}}{65 \text{ mg COD}} \times 1 \text{ mL τυρόγαλου} = 6,15 \text{ mL τυρόγαλου}$$

3.3.4 ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ (Cr(VI))

Παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ με περιεκτικότητα ως προς το εξασθενές χρώμιο 1000 mg/L (Εικόνα 3.9). Από αυτό το διάλυμα γινόταν προσθήκη σε κάθε αντιδραστήρα συγκέντρωσης 200 μg/L.



Εικόνα 3.9: Αριστερά εικονίζεται το εξασθενές χρώμιο και δεξιά το διάλυμα $K_2Cr_2O_7$

Για τον υπολογισμό της ποσότητας του διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ που έπρεπε να προστεθεί σε κάθε αντιδραστήρα ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- **Αναερόβιος αντιδραστήρας:** Η συγκέντρωση του διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ στον αντιδραστήρα έπρεπε να είναι 0,2 mg/L νερού. Η ποσότητα του νερού που προστίθεντο ήταν 3 L. Κατά συνέπεια, η ποσότητα Cr(VI) έπρεπε να είναι:

$$3L \times 0,2 \frac{\text{mg}}{L} = 0,6 \text{ mg Cr(VI)}$$

Το διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ έχει περιεκτικότητα ως προς το εξασθενές χρώμιο 1000 mg/L. Αυτό σημαίνει ότι σε 1000 ml $K_2Cr_2O_7$ περιέχονται 1000 mg Cr(VI). Άρα τα 0,6 mg Cr(VI) περιέχονται σε:

$$\frac{0,6 \text{ mg Cr(VI)}}{1000 \text{ mg Cr(VI)}} \times 1000 \text{ mL } K_2Cr_2O_7 = 600 \mu\text{L } K_2Cr_2O_7$$

Αυτή αποτελεί και την ποσότητα του διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ που προστίθεντο στον αντιδραστήρα.

- **Ανοξικός Αναερόβιος αντιδραστήρας:** Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια με εκείνη του αναερόβιου αντιδραστήρα. Η διαφορά ήταν ότι το νερό που προστίθεντο ήταν 2 L και άρα η ποσότητα εξασθενούς χρωμίου που απαιτούσε το διάλυμα του αντιδραστήρα ήταν 0,4 mg και του διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 400 μ L.

3.3.5 ΘΡΕΠΤΙΚΑ (NH_4^+ , PO_4^{-3}) ΚΑΙ NO_3

Για την εξασφάλιση της σωστής λειτουργίας των συστημάτων και τη μη έλλειψη θρεπτικών, γινόταν προσθήκη αζώτου και φωσφόρου με τη μορφή διαλυμάτων NH_4Cl και K_2HPO_4 αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα NH_4Cl με περιεκτικότητα ως προς το άζωτο (N) 1000 mg/L και στους αντιδραστήρες γινόταν προσθήκη του παραπάνω διαλύματος συγκέντρωσης 6 mg/L. Αντίστοιχα, παρασκευάστηκε και πρότυπο διάλυμα K_2HPO_4 με περιεκτικότητα ως προς το φωσφόρο (P) 1000 mg/L και από αυτό γινόταν προσθήκη σε κάθε αντιδραστήρα συγκέντρωσης 2 mg/L.

Για τον υπολογισμό της ποσότητας του διαλύματος NH_4Cl που έπρεπε να προστεθεί σε κάθε αντιδραστήρα ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- **Αναερόβιος αντιδραστήρας:** Η συγκέντρωση του διαλύματος NH_4Cl στον αντιδραστήρα έπρεπε να είναι 6 mg/L νερού. Η ποσότητα του νερού που προστίθεντο ήταν 3 L. Κατά συνέπεια, η ποσότητα αζώτου έπρεπε να είναι:

$$3L \times 6 \frac{mg}{L} = 18 mg \text{ αζώτου}$$

Το διάλυμα NH_4Cl έχει περιεκτικότητα ως προς το άζωτο 1000 mg/L. Αυτό σημαίνει ότι σε 1000 mL NH_4Cl περιέχονται 1000 mg N. Άρα τα 18 mg N περιέχονται σε:

$$\frac{18 mg N}{1000 mg N} \times 1000 mL NH_4Cl = 9 mL NH_4Cl$$

Αυτή αποτελεί και την ποσότητα του διαλύματος NH_4Cl που προστίθεντο στον αντιδραστήρα.

- **Ανοξικός Αναερόβιος αντιδραστήρας:** Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια με εκείνη του αναερόβιου αντιδραστήρα. Η διαφορά ήταν ότι το νερό που προστίθεντο ήταν 2 L και άρα η ποσότητα αζώτου που απαιτούσε το διάλυμα του αντιδραστήρα ήταν 12 mg και του διαλύματος NH_4Cl 12 mL.

Για τον υπολογισμό της ποσότητας του διαλύματος K_2HPO_4 που έπρεπε να προστεθεί σε κάθε αντιδραστήρα ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- **Αναερόβιος αντιδραστήρας:** Η συγκέντρωση του διαλύματος K_2HPO_4 στον αντιδραστήρα έπρεπε να είναι 2 mg/L νερού. Η ποσότητα του νερού που προστίθεντο ήταν 3 L. Κατά συνέπεια, η ποσότητα φωσφόρου έπρεπε να είναι:

$$3L \times 2 \frac{mg}{L} = 6 mg \text{ φωσφόρου}$$

Το διάλυμα K_2HPO_4 έχει περιεκτικότητα ως προς το φώσφορο 1000 mg/L. Αυτό σημαίνει ότι σε 1000 mL K_2HPO_4 περιέχονται 1000 mg P. Άρα τα 6 mg P περιέχονται σε:

$$\frac{6 mg P}{1000 mg P} \times 1000 mL K_2HPO_4 = 6 mL K_2HPO_4$$

Αυτή αποτελεί και την ποσότητα του διαλύματος K_2HPO_4 που προστίθεντο στον αντιδραστήρα.

- **Ανοξικός Αναερόβιος αντιδραστήρας:** Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια με εκείνη του αναερόβιου αντιδραστήρα. Η διαφορά ήταν ότι το νερό που προστίθεντο ήταν 2 L και άρα η ποσότητα φωσφόρου που απαιτούσε το διάλυμα του αντιδραστήρα ήταν 4 mg και του διαλύματος K_2HPO_4 4 mL.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί μελετήθηκε και σύστημα υπό ανοξικές - αναερόβιες συνθήκες και αυτό πρακτικά σημαίνει ότι ήταν απαραίτητη η προσθήκη νιτρικών. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα NO_3-N περιεκτικότητας 1000 mg/L και από αυτό γινόταν προσθήκη σε κάθε αντιδραστήρα συγκέντρωσης 10 mg/L.

Για τον υπολογισμό της ποσότητας του διαλύματος NO_3-N που έπρεπε να προστεθεί σε κάθε αντιδραστήρα ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- **Ανοξικός Αναερόβιος αντιδραστήρας:** Η συγκέντρωση του διαλύματος NO_3-N στον αντιδραστήρα έπρεπε να είναι 10 mg/L νερού. Η ποσότητα του νερού που προστίθεντο ήταν 2 L. Κατά συνέπεια, η ποσότητα των νιτρικών έπρεπε να είναι:

$$2L \times 10 \frac{mg}{L} = 20 mg \text{ νιτρικά}$$

Το διάλυμα NO_3-N έχει περιεκτικότητα ως προς τα νιτρικά 1000 mg/L. Αυτό σημαίνει ότι σε 1000 mL NO_3-N περιέχονται 1000 mg νιτρικά. Άρα τα 20 mg νιτρικά περιέχονται σε:

$$\frac{20 mg \text{ νιτρικά}}{1000 mg \text{ νιτρικά}} \times 1000 mL NO_3 - N = 20 mL NO_3 - N$$

Αυτή αποτελεί και την ποσότητα του διαλύματος NO_3-N που προστίθεντο στον αντιδραστήρα.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται η συγκέντρωση των συστατικών τροφοδοσίας (Πίνακας 3.3) και οι ποσότητες του εισερχόμενου όγκου προς επεξεργασία του κάθε αντιδραστήρα (Πίνακας 3.4).

Πίνακας 3.3: Συγκέντρωση συστατικών τροφοδοσίας

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/L)
Cr(VI)	0,2
COD: Τυρόγαλο	200
NH ₄ -N	6
PO ₄ -P	2
NO ₃ -N	10

Πίνακας 3.4: Ποσότητες εισερχόμενου όγκου προς επεξεργασία

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΕΙΣΟΔΟΥ	ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΑΝΟΞΙΚΟΥ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ
Νερό	3 L	2 L
Τυρόγαλο	9,2 mL	6,15 mL
NH ₄ Cl	9 mL	12 mL
K ₂ HPO ₄	6 mL	4 mL
KNO ₃	-	20 mL
K ₂ Cr ₂ O ₇	600 μL	400 μL

3.3.6 ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ pH

Κατά τη λειτουργία των αντιδραστήρων όταν το pH τους έπεφτε κάτω από 6,8 γινόταν προσθήκη κατάλληλα κατασκευασμένου διαλύματος με pH ίσο με 7,2. Το διάλυμα περιείχε K₂HPO₄ και KH₂PO₄.

3.4 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

3.4.1 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Η λειτουργία των αντιδραστήρων διακοπτόμενης ροής (SBR), που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

- 1. Πλήρωση:** Καθημερινά γινόταν η τροφοδοσία των αντιδραστήρων με το προς επεξεργασία υγρό, το οποίο περιείχε νερό από το Πολυτεχνείο, εξασθενές χρώμιο, υπόστρωμα (τυρόγαλο) και θρεπτικά, δηλαδή άζωτο και φωσφόρο για τον αναερόβιο και επιπλέον νιτρικά για τον ανοξικό - αναερόβιο. Ο χρόνος ολοκλήρωσης ήταν περίπου 30 λεπτά.
- 2. Αντίδραση - ανάδευση:** Για να επικρατήσουν ομοιόμορφες συνθήκες στο εσωτερικό του αντιδραστήρα αλλά και για να έρθει η βιομάζα σε επαφή με το υγρό προς επεξεργασία και να καταναλωθεί το οργανικό υπόστρωμα χρησιμοποιούταν σύστημα ανάδευσης. Ο χρόνος ολοκλήρωσης ήταν 22 ώρες.

- 3. Αφαίρεση βιομάζας:** Γινόταν χειρονακτική αφαίρεση 500 mL ανάμικτου υγρού (W), ενώ λειτουργούσε η ανάδευση. Η αφαίρεση γινόταν από την κατώτερη σπή των αντιδραστήρων και είχε ως στόχο, να διατηρηθεί σταθερός ο χρόνος παραμονής των στερών (Θ_c). Τα συστήματα επιλέχτηκε να λειτουργούν με χρόνο παραμονής 10 ημέρες. Η ποσότητα της λάσπης, που έπρεπε να αφαιρεθεί, υπολογίστηκε λύνοντας την εξίσωση του Θ_c ως προς W:

$$\Theta_c = \frac{V * X}{W * X + (Q - W) * X_e} \Rightarrow W = \frac{V * X - Q * X_e * \Theta_c}{\Theta_c * (X - X_e)} \Rightarrow$$

$$W = \frac{V * MLSS - Q * TSS_{out} * \Theta_c}{\Theta_c * (MLSS - TSS_{out})}$$

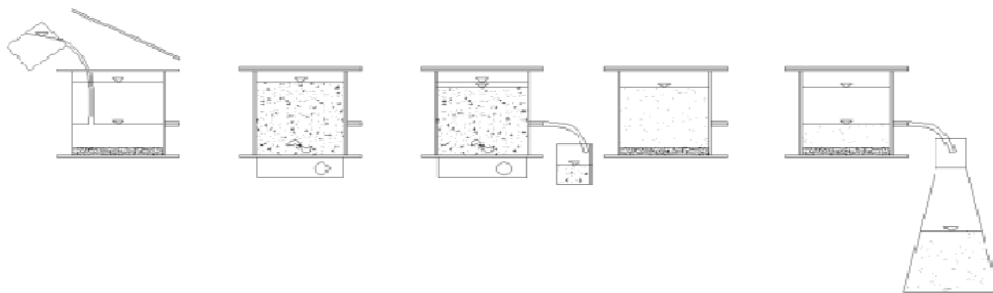
Για την αρχική ποσότητα λάσπης που αφαιρούταν, απλοποιήσαμε την παραπάνω εξίσωση με $TSS_{out} = 0$ mg/L, οπότε η τιμή της προέκυψε από τον εξής απλοποιημένο τύπο:

$$W = \frac{1}{\Theta_c} * V$$

Στη συνέχεια, με βάση τις προκύπτουσες μετρήσεις MLSS και TSS_{out} , γινόταν επαλήθευση της ποσότητας W για τη διατήρηση του επιθυμητού χρόνου παραμονής στερεών και με βάση το αποτέλεσμα γινόταν ανάλογη προσθήκη στους αντιδραστήρες από τη λάσπη που κρατήθηκε. Ο χρόνος ολοκλήρωσης ήταν περίπου 15 λεπτά.

- 4. Καθίζηση:** Γινόταν ο διαχωρισμός των στερεών από το επεξεργασμένο υγρό σε συνθήκες ηρεμίας με διακοπή της ανάδευσης. Ο χρόνος ολοκλήρωσης ήταν 1 ώρα.
- 5. Εκκένωση:** Απομακρυνόταν το παραγόμενο υπερκείμενο υγρό από τον αντιδραστήρα. Ο χρόνος ολοκλήρωσης ήταν περίπου 15 λεπτά.

Τα στάδια λειτουργίας παρουσιάζονται στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 3.1: Κύκλος πειράματος στους αντιδραστήρες SBR που χρησιμοποιήθηκαν: πλήρωση, ανάδευση, αφαίρεση βιομάζας, καθίζηση, εκκένωση

3.4.2 ΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΤΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι βασικές λειτουργικές παράμετροι που παρακολουθούνταν συστηματικά για τον χαρακτηρισμό και τον έλεγχο των συστημάτων καθώς και η συχνότητά τους.

- **TSS & VSS:** Η μέτρηση των ολικών αιρούμενων στερεών στο ανάμικτο και στο υπερκείμενο υγρό και των πτητικών στερεών στο ανάμικτο υγρό γινόταν 3 φορές την εβδομάδα, για τον υπολογισμό της αφαιρούμενης λάσπης από το σύστημα και της μελέτης της πορείας των τιμών τους, σχετικά με το αν εμφανίζουν σταθερότητα ή μεταβάλλονται.
- **Cr(VI):** Το εξασθενές χρώμιο μετριόταν στη διαλυτή φάση της εξόδου του συστήματος 2 φορές την εβδομάδα, για τον έλεγχο του ποσοστού απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου.
- **Διαλυτό και Ολικό COD (Chemical Oxygen Demand):** Το διαλυτό και ολικό COD μετριόταν 2 φορές την εβδομάδα στην έξοδο κάθε δεξαμενής, για τον έλεγχο της σωστής λειτουργίας των συστημάτων, δηλαδή την κατανάλωση του οργανικού φορτίου που μπαίνει στην είσοδο και τη μη επιβάρυνση της εξόδου από αυτό.
- **COD Τυρόγαλου:** Το COD του τυρόγαλου μετριόταν 1 φορά την εβδομάδα, για τον καθορισμό της ποσότητας του τυρόγαλου που θα προστίθετο στο διάλυμα κάθε αντιδραστήρα.
- **Redox:** Το δυναμικό οξειδοαναγωγής μετριόταν καθημερινά στο διάλυμα του ανάμικτου υγρού των αντιδραστήρων, για τον έλεγχο της οξειδωτικής ή αναγωγικής του ικανότητας.
- **DO:** Το διαλυμένο οξυγόνο μετριόταν καθημερινά στο διάλυμα του ανάμικτου υγρού των αντιδραστήρων, για να επαληθεύεται η επικράτηση των αναερόβιων συνθηκών.
- **Θερμοκρασία και pH:** Η θερμοκρασία και το pH μετριούνταν καθημερινά στο διάλυμα του ανάμικτου υγρού των αντιδραστήρων, καθώς πρόκειται για παραμέτρους που επηρεάζουν τη μικροβιακή ανάπτυξη, την απόδοση της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου και την προσρόφηση / κατακρήμνιση του τρισθενούς.
- **Διαλυτό Ολικό Χρώμιο:** Το διαλυτό ολικό χρώμιο αφορούσε το διηθημένο υπερκείμενο του συστήματος και περιείχε τη διαλυτή φάση του τρισθενούς χρωμίου που δεν είχε προσροφηθεί / κατακρημνιστεί αλλά και το εξασθενές χρώμιο που ήταν έτσι κι αλλιώς διαλυτό.
- **Ολικό Χρώμιο:** Το ολικό χρώμιο μετριόταν στο ανάμικτο υγρό και στην έξοδο του συστήματος και περιείχε τη διαλυτή φάση του εξασθενούς χρωμίου, που δεν έχει αναχθεί, τη διαλυτή φάση του τρισθενούς που δεν είχε προσροφηθεί και το σωματιδιακό χρώμιο που περιεχόταν στους μικροοργανισμούς. Με την αφαίρεση του διαλυτού χρωμίου από το ολικό προέκυπτε το σωματιδιακό

προσροφημένο χρώμιο, το οποίο ανοιγμένο ανά MLSS έδινε μια εικόνα της λάσπης που αφαιρούταν σχετικά με το αν ικανοποιούσε τα όρια αγροτικής διάθεσης ή αν έχρηζε περαιτέρω επεξεργασίας. Αποτελούσε μία ένδειξη για το ποσοστό ολικού χρωμίου που τελικά απομάκρυνε το σύστημα και συνέβαλε στην κατάστρωση ισοζυγίου χρωμίου καθώς αφορά και στις δύο δυνατές μορφές του (Cr(VI) και Cr(III)).

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η συνοπτική παρουσίαση των λειτουργικών παραμέτρων που παρακολουθούνταν καθώς και η συχνότητά τους.

Πίνακας 3.5: Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων

ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ
TSS και VSS	3 φορές / εβδομάδα
Cr ⁺⁶	2 φορές / εβδομάδα
Διαλυτό COD	2 φορές / εβδομάδα
Ολικό COD	2 φορές / εβδομάδα
COD Τυρόγαλου	1 φορά / εβδομάδα
Redox	Καθημερινά
Θερμοκρασία και pH	Καθημερινά
Ολικό Χρώμιο	1 φορά / δύο εβδομάδες

Εκτός από την καθημερινή λειτουργία των συστημάτων, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον και κάποια πειράματα ασυνεχούς τροφοδοσίας (batch), όπου οι μετρήσεις των παραμέτρων γινόταν αρχικά κάθε μία ώρα και στη συνέχεια κάθε δύο ώρες. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η μελέτη της κινητικής που ακολουθεί η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, ο προσδιορισμός του ρυθμού απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου αλλά και η λεπτομερέστερη εποπτεία των συστημάτων.

3.5 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

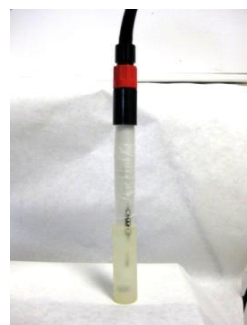
3.5.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ (REDOX)

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι ένας δείκτης του πόσο ισχυρή είναι ή οξειδωτική / αναγωγική ικανότητα ενός διαλύματος. Η τιμή του εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αντίστοιχων ενώσεων στο διάλυμα. Χαρακτηριστικές ενώσεις με οξειδωτική δράση είναι το οξυγόνο, τα νιτρικά ιόντα (NO₃⁻) και τα θειικά ιόντα (SO₄⁻²), ενώ με αναγωγική τα αμμωνιακά ιόντα (NH₄⁺), το θειικό νάτριο (Na₂SO₃) και το υδρόθειο (H₂S).

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής κυμαίνονται από -300 έως +400 mV με τις πιο αρνητικές τιμές να δηλώνουν αναγωγικό περιβάλλον. Συγκεκριμένα όσον αφορά σε συστήματα βιολογικής επεξεργασίας, στην περιοχή τιμών από +50 mV και άνω υπάρχει ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας, όπως είναι το διαλυμένο οξυγόνο. Για τιμές +50 έως -50 mV το μοριακό οξυγόνο δεν είναι διαθέσιμο, αλλά νιτρικά και νιτρώδη ιόντα δρουν ως ήπιοι οξειδωτικοί παράγοντες (ανοξικές συνθήκες), ενώ στις πιο χαμηλές τιμές επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Το Redox μετρήθηκε με συσκευή της εταιρείας WTW (Εικόνα 3.10). Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η αντιστοίχιση τιμών ORP και των συνθηκών.

Πίνακας 3.6: Αντιστοίχιση τιμών ORP με επικρατούσες συνθήκες (Gerardi M.,)

ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΙΜΩΝ ORP (mV)	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΙ / ΑΝΑΓΩΓΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ	ΕΠΙΚΡΑΤΟΥΣΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ
>+ 50	O ₂	Οξειδωτικές / Αερόβιες
+50 έως -50	NO ₃ ⁻ / NO ₂ ⁻	Ανοξικές
<-50	SO ₄ ²⁻	Αναγωγή Θεικών Ιόντων / Αναερόβιες
<-100	Οργανικές Ενώσεις	Οξυγένεση / Αναερόβιες
<-300	CO ₂	Παραγωγή Βιοαερίου / Αναερόβιες



Εικόνα 3.10: Συσκευή μέτρησης Redox της WTW

3.5.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (DO)

Η μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου γίνεται σε mg/L με το φορητό οξυγονόμετρο Oxi 3301 της εταιρείας WTW (Εικόνα 3.11). Σκοπός της μέτρησης ήταν να διαπιστωθεί αν επικρατούσαν αναερόβιες συνθήκες σε όλη τη διάρκεια του κύκλου λειτουργίας. Επιπλέον, μέσω του διαλυμένου οξυγόνου στο διάλυμα των

συστημάτων καθοριζόταν και η μικροβιακή κοινότητα που επικρατούσε εντός αυτών.



Εικόνα 3.11: Συσκευή μέτρησης DO μοντέλο Oxi 3301 της WTW

3.5.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ pH ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (T)

Το pH μετριόταν με φορητό pHμετρο τύπου 315i της WTW (Εικόνα 3.12) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο στο υδατικό σώμα του αντιδραστήρα. Το συγκεκριμένο pHμετρο περιελάμβανε και στοιχείο μέτρησης θερμοκρασίας, οπότε σε κάθε αντιδραστήρα μετριόταν ταυτόχρονα και η θερμοκρασία σε °C.



Εικόνα 3.12: Φορητό pHμετρο τύπου 315i της WTW

3.5.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ (TSS ΚΑΙ VSS)

3.5.4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Για τον υπολογισμό των ολικά αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο και στο υπερκείμενο υγρό και των οργανικά αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό των συστημάτων ακολουθήθηκε η τεχνική προσδιορισμού που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (2005) και περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

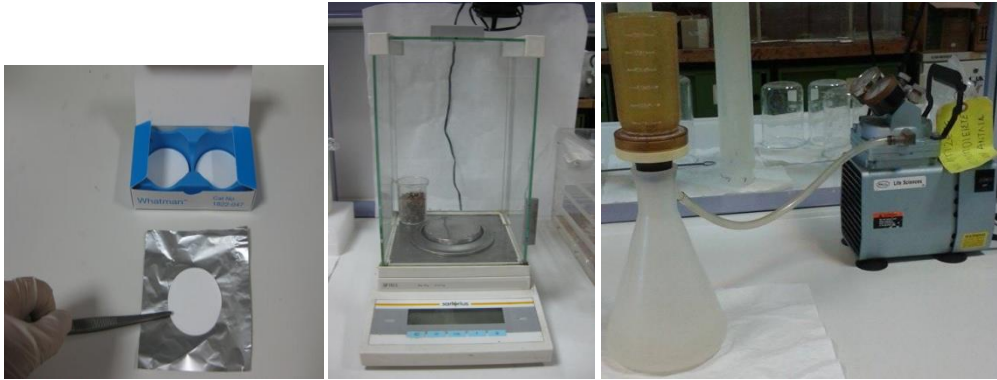
- το διαχωρισμό μέσω διήθησης
- την εξάτμιση
- την καύση
- και τη ζύγιση

Ο διαχωρισμός των στερεών σε αιωρούμενα και διαλυτά γίνεται μέσω διήθησης. Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τα φίλτρα με πόρους και τα στρωματικά φίλτρα. Τα πρώτα (π.χ. μεμβράνες) φέρουν πόρους συγκεκριμένης διαμέτρου (π.χ. 0,22, 0,45 μm) και απομακρύνουν τα σωματίδια στην επιφάνειά τους μη επιτρέποντας τη διέλευση σωματιδίων διαμέτρου μεγαλύτερης της διαμέτρου των πόρων που φέρουν. Τα δεύτερα συγκρατούν τα σωματίδια κατά μήκος του στρώματός τους, παγιδεύοντάς τα μέσα σε ένα πλέγμα από ανόργανες ίνες από τις οποίες αποτελείται το φίλτρο (πχ glass fibre filters GF/C). Τα στρωματικά φίλτρα (π.χ. GF/C φίλτρα) χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό των διαφόρων κλασμάτων των στερεών.

Η εξάτμιση του νερού γίνεται στους 103 - 105°C ή στους 179 - 181°C. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται συνήθως όταν τα δείγματα περιέχουν οργανικές ουσίες, που μπορούν να εξατμισθούν μαζί με το νερό στους 180°C. Επιπλέον, στους 103°C παρατηρείται πολύ μικρή απώλεια ανόργανων στερεών και μόνο κάποιες μικρές ποσότητες CO₂ μπορεί να εκλυθούν λόγω της μετατροπής των όξινων ανθρακικών σε ανθρακικά. Ωστόσο, σε αυτή τη θερμοκρασία είναι δυνατόν να παρουσιαστούν κάποια προβλήματα στο διαχωρισμό του νερού από τα στερεά, λόγω κάποιων ποσοτήτων νερού που δεν εξατμίζονται πλήρως λόγω παγίδευσης του νερού σε κρυστάλλους ένυδρων ανόργανων αλάτων. Κατά συνέπεια, σε αυτές τις περιπτώσεις προτιμάται η μέτρηση των στερεών στους 179 - 181°C, όπου όμως υπάρχει ο κίνδυνος απώλειας ποσοτήτων ανθρακικού αμμωνίου. Στο συγκεκριμένο όμως πείραμα, το οποίο αφορά συνθετικά λύματα προτιμάται η θερμοκρασία των 103°C.

Στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν τα εξής πειραματικά μέσα:

- αναλυτικός ζυγός ακριβείας (Εικόνα 3.13)
- φούρνος 103 °C (Εικόνα 3.14)
- φούρνος 550 °C (Εικόνα 3.15)
- ξηραντήρας (Εικόνα 3.14)
- φίλτρα GF/C με διάμετρο πόρων 1,2 μm (Εικόνα 3.13)
- μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού (Εικόνα 3.13)



Εικόνα 3.13: Αριστερά εικονίζονται τα φίλτρα GF/F, στη μέση ο αναλυτικός ζυγός ακριβείας και δεξιά η μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού



Εικόνα 3.14: Αριστερά εικονίζεται ο ξηραντήρας, στη μέση και δεξιά ο φούρνος των 103°C



Εικόνα 3.15: Ο φούρνος των 500°C

3.5.4.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TSS)

Τα βήματα που ακολουθούνται για τον προσδιορισμό των αιωρούμενων στερεών είναι τα ακόλουθα:

1. Τοποθετείται φίλτρο GF/C στο φούρνο των 550°C για 15 λεπτά για να απομακρυνθεί υγρασία που μπορεί να είχε απορροφήσει.
2. Αφήνεται να κρυώσει στο ξηραντήρα για 15 λεπτά.
3. Ζυγίζεται με χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας (1^η ζύγιση).
4. Τοποθετείται στη συσκευή διήθησης και χρησιμοποιώντας την αντλία κενού διηθείται συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος. Ειδικότερα, διηθούνται 20 ml για δείγματα ανάμικτου υγρού και υπολογισμός των MLSS και 100 ml για δείγματα εξόδου και υπολογισμός των TSS_{out}.
5. Αφαιρείται το φίλτρο με λαβίδα και τοποθετείται στο φούρνο των 103°C για 1 ώρα.
6. Τοποθετείται στο ξηραντήρα για 15 λεπτά.
7. Ζυγίζεται με χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας (2^η ζύγιση).
8. Υπολογίζεται η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών από την παρακάτω σχέση:

$$TSS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{1^{η} \text{ Ζύγιση (g)} - 2^{η} \text{ Ζύγιση (g)}}{V_{\text{δείγματος}} \text{ (mL)}} * 10^6$$

3.5.4.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (VSS)

Τα βήματα που ακολουθούνται για τον προσδιορισμό των αιωρούμενων οργανικών στερεών είναι τα ακόλουθα:

1. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία για τον υπολογισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών (1 – 7 βήματα), το ξηραμένο φίλτρο με το δείγμα τοποθετείται στο φούρνο των 550°C για 15 λεπτά με σκοπό την καύση των οργανικών στερεών.
2. Τοποθετείται στο ξηραντήρα για 15 λεπτά.
3. Ζυγίζεται με χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας (3^η ζύγιση).
4. Υπολογίζεται η συγκέντρωση των αιωρούμενων οργανικών στερεών από την παρακάτω σχέση:

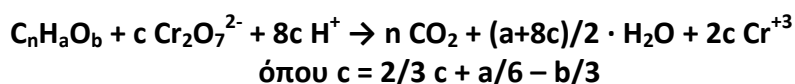
$$VSS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{2^{η} \text{ Ζύγιση (g)} - 3^{η} \text{ Ζύγιση (g)}}{V_{\text{δείγματος}} \text{ (mL)}} * 10^6$$

3.5.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (COD)

3.5.5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το COD ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα. Η μέτρησή του διαρκεί δυόμιση περίπου ώρες και γίνεται σε έντονα όξινο περιβάλλον (50% H₂SO₄), σε θερμοκρασία 150°C και παρουσία Ag₂SO₄, το οποίο προστίθεται ως καταλύτης για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων και συγκεκριμένα πτητικών οργανικών οξέων. Υπό αυτές τις συνθήκες, οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO₂, H₂O, NH₄⁺¹, PO₄⁻³ και SO₄⁻² και το διχρωμικό ανιόν Cr(VI) (πορτοκαλί) σε χρωμικό Cr(III) (πράσινο). Οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται είτε είναι βιοαποικοδομήσιμες είτε όχι με αποτέλεσμα το COD να εμφανίζεται σχεδόν πάντα μεγαλύτερο από τη μέτρηση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD), το οποίο προσδιορίζει μόνο το κλάσμα των οργανικών ενώσεων που είναι βιοδιασπάσιμο.

Η στοιχειομετρία της οξείδωσης του οργανικού άνθρακα κατά τον προσδιορισμό του COD είναι η εξής:

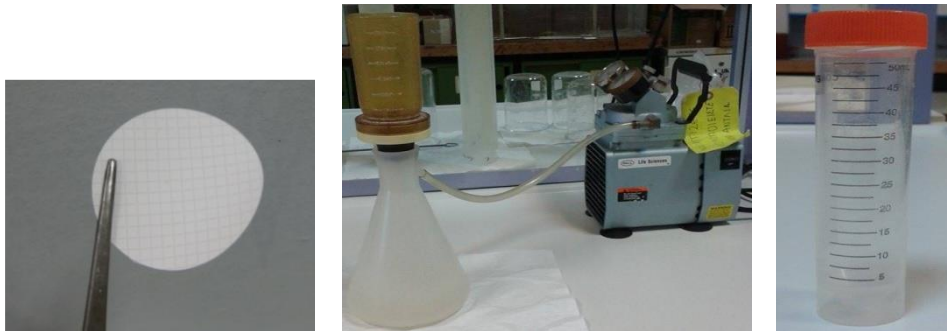


Για τον προσδιορισμό του ολικού και του διαλυτού COD εφαρμόστηκαν δύο μέθοδοι ανάλογα με τις ελλείψεις του εργαστηρίου. Η διαφορά των δύο μεθόδων έγκειται στη χρήση διαφορετικών φιαλιδίων COD, διαφορετικού φασματοφωτόμετρου καθώς και στη χρήση ή μη καμπύλης βαθμονόμησης για τον υπολογισμό.

Στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα πειραματικά μέσα:

- συσκευή χώνευσης των φιαλιδίων (Εικόνα 3.18)
- φιαλίδια COD με έτοιμα αντιδραστήρια: standard διχρωμικό κάλιο 0,1 N, πυκνό θειικό οξύ που περιέχει διαλυμένο Ag₂SO₄ και θειικό υδράργυρο HgSO₄ (Εικόνα 3.17)
- φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR/2000 (Εικόνα 3.18)
- φίλτρα με πόρους (μεμβράνη) (Εικόνα 3.16)
- μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού (Εικόνα 3.16)
- πλαστικό μπουκαλάκι των 50 ml (Εικόνα 3.16)

Τα τρία τελευταία μέσα αφορούν τη μέτρηση του διαλυτού COD.



Εικόνα 3.16: Αριστερά εικονίζονται τα φίλτρα με πόρους, στη μέση η μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού και δεξιά το πλαστικό μπουκαλάκι 50 mL



Εικόνα 3.17: Αριστερά εικονίζεται το ληγμένο αντιδραστήριο COD της Aquanal με εύρος τιμών 0 – 15000 mg/L για τη μέτρηση του COD του τυρόγαλου και δεξιά το ληγμένο αντιδραστήριο COD της Aquanal με εύρος τιμών 0 – 150 mg/L για τη μέτρηση του ολικού και διαλυτού COD



Εικόνα 3.18: Αριστερά εικονίζεται ο χωνευτής για φιαλίδια COD και δεξιά το φασματοφωτόμετρο τύπου HACH DR/2000

3.5.5.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ COD

Η μέθοδος για τον προσδιορισμό του ολικού COD περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

1. Σε ένα ληγμένο αντιδραστήριο COD της Aquanal με εύρος τιμών 0 – 150 mg/L εισάγονται 2 mL υπερκείμενου υγρού και σ' ένα άλλο 2 mL απιονισμένου νερού για τη δημιουργία ενός blank δείγματος.
2. Τα φιαλίδια κλείνονται με προσοχή, ανακινούνται καλά και τοποθετούνται στη συσκευή χώνευσης, όπου θερμαίνονται στους 150°C για 2 ώρες.
3. Αφήνονται να κρυώσουν για περίπου μία ώρα.
4. Ρυθμίζεται το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR/2000 σε μήκος κύματος ίσο με 420 nm.
5. Τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο το χωνεμένο blank και μηδενίζεται η ένδειξη.
6. Μετριέται σε mg/L η συγκέντρωση του δείγματος.

3.5.5.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ COD

Τα βήματα που ακολουθούνται για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD, σύμφωνα με την πρώτη μέθοδο, είναι τα ακόλουθα:

1. Διηθείται δείγμα των 10 mL του υπερκείμενου υγρού σε πλαστικό μπουκαλάκι, με τη βοήθεια μονής συσκευής διήθησης με χρήση αντλίας κενού, μέσα από φίλτρα με πόρους (μεμβράνη).
2. Σε ένα ληγμένο αντιδραστήριο COD της Aquanal με εύρος τιμών 0 – 150 mg/L εισάγονται 2 mL διηθημένου υπερκείμενου υγρού και σ' ένα άλλο 2 mL απιονισμένου νερού για τη δημιουργία ενός blank δείγματος.
3. Εφαρμόζονται τα βήματα 2 – 6 της μεθόδου προσδιορισμού του ολικού COD.

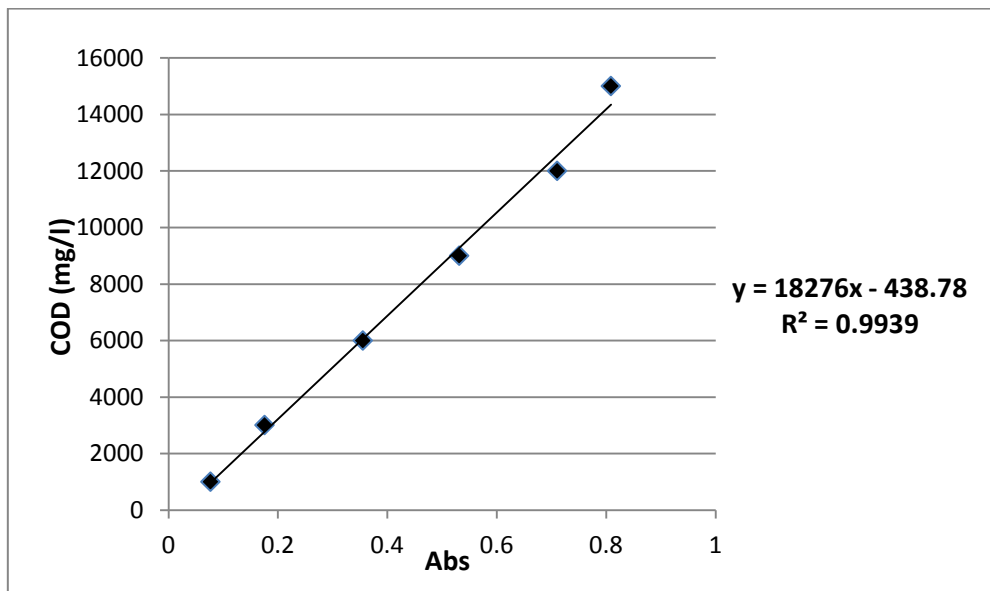
3.5.5.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ COD ΤΟΥ ΤΥΡΟΓΑΛΟΥ

Τα βήματα που ακολουθούνται για τον προσδιορισμό του COD του τυρόγαλου είναι τα ακόλουθα:

1. Επειδή το COD του τυρόγαλου είναι αρκετά υψηλό και δεν υπάρχουν φιαλίδια με εύρος τιμών που να το καλύπτουν, γίνεται αραιώση 1/10. Πιο συγκεκριμένα, σε πλαστικό μπουκαλάκι των 50 mL εισάγονται 9 mL απιονισμένου νερού και 1 mL τυρόγαλου και ανακινείται το δείγμα.

2. Σε ένα αντιδραστήριο COD της Aquanal με εύρος τιμών 0 – 15000 mg/L, εισάγονται 300 μL του παραπάνω δείγματος και σ' ένα άλλο 300 μL απιονισμένου νερού για τη δημιουργία ενός blank δείγματος.
3. Τα φιαλίδια κλείνονται με προσοχή, ανακινούνται και τοποθετούνται στη συσκευή χώνευσης, όπου θερμαίνονται στους 150°C για 2 ώρες.
4. Αφήνονται να κρυώσουν για περίπου μία ώρα.
5. Ρυθμίζεται το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR/2000 σε μήκος κύματος ίσο με 620 nm.
6. Τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο το χωνεμένο blank και μηδενίζεται η ένδειξη.
7. Μετριέται σε Abs η απορρόφηση του δείγματος.
8. Χρησιμοποιείται κατάλληλη καμπύλη βαθμονόμησης και με την εξίσωσή της υπολογίζεται η συγκέντρωση του δείγματος.

Η καμπύλη βαθμονόμησης παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 3.1: Καμπύλη βαθμονόμησης COD τυρόγαλου

Ο τύπος με τον οποίο προσδιορίζεται η συγκέντρωση είναι:

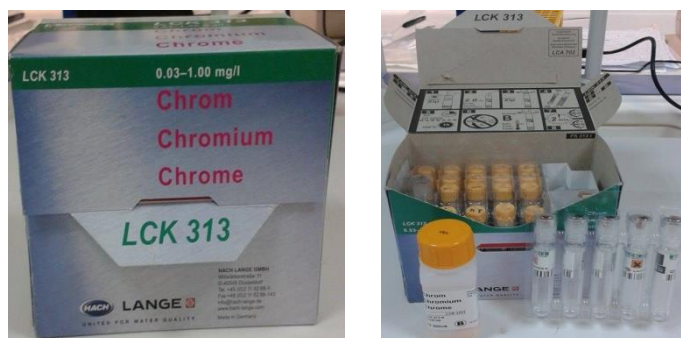
$$\text{COD} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = 18276 * \text{Abs} - 438,78$$

όπου Abs: η απορρόφηση του δείγματος.

3.5.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ (Cr(VI))

Το υπολειμματικό διαλυτό Cr(VI) στο τέλος του κύκλου είναι ο δείκτης για την εκτίμηση της αναγωγικής ικανότητας και άρα της απόδοσης του συστήματος. Στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω πειραματικά μέσα:

- αντιδραστήρια χρωμίου Hach Lange με κωδικό LCK 313 και εύρος τιμών 0,03 – 1 mg/L (Εικόνα 3.19)
- φίλτρα με πόρους (μεμβράνη) (Εικόνα 3.16)
- μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού (Εικόνα 3.16)
- φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR 2800 (Εικόνα 3.20)
- πλαστικό μπουκαλάκι των 50 ml (Εικόνα 3.16)
- ειδική κυψελίδα (Εικόνα 3.20)



Εικόνα 3.19: Αντιδραστήρια χρωμίου Hach Lange με κωδικό LCK 313 και εύρος τιμών 0,03 – 1 mg/L

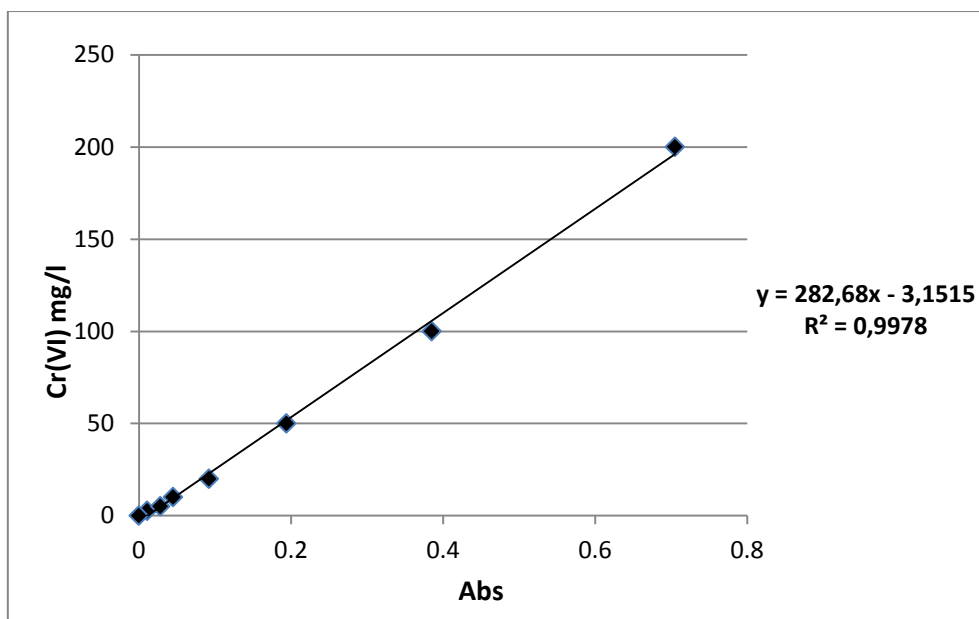


Εικόνα 3.20: Αριστερά εικονίζεται η ειδική κυψελίδα και δεξιά το φασματοφωτόμετρο τύπου HACH LANGE DR 2800

Τα βήματα που ακολουθούνται για τον προσδιορισμό του διαλυτού εξασθενούς χρωμίου είναι τα ακόλουθα:

1. Διηθείται δείγμα των 10 mL του υπερκείμενου υγρού σε πλαστικό μπουκαλάκι, με τη βοήθεια μονής συσκευής διήθησης με χρήση αντλίας κενού, μέσα από φίλτρα με πόρους (μεμβράνη).
2. Σε ένα φιαλίδιο χρωμίου της εταιρίας Hach Lange με κωδικό LCK 313 και εύρος τιμών από 0,03 – 1 mg/L εισάγονται 4 mL του παραπάνω διηθημένου υγρού και σε ένα άλλο 4 mL απιονισμένου νερού για τη δημιουργία ενός blank δείγματος.
3. Τα φιαλίδια ανακινούνται καλά και αφήνονται σε αναμονή 2 λεπτών.
4. Πραγματοποιείται αντίδραση, κατά την οποία τα ιόντα εξασθενούς χρωμίου αντιδρούν με 1,5 diphenylcabazide ($C_6H_5NHNHCONHNHC_6H_5$) και σχηματίζουν 1,5 diphenylcarbazone, το οποίο δημιουργεί ένα ροζ σύμπλεγμα με το Cr(VI).
5. Ρυθμίζεται το φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR 2800 σε μήκος κύματος ίσο με 543 nm.
6. Μεταφέρεται το σύμπλεγμα σε ειδική κυψελίδα για να διευρυνθεί το κάτω όριο απορρόφησης.
7. Η κυψελίδα καθαρίζεται με διηθητικό χαρτί για την αποφυγή υπολειμμάτων σκόνης, νερού ή άλλων ουσιών, τα οποία μπορούν να επηρεάσουν την μέτρηση.
8. Τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο η κυψελίδα με το απιονισμένο νερό (blank) και μηδενίζεται η ένδειξη.
9. Τοποθετείται το άλλο δείγμα και μετριέται η απορρόφηση του.
10. Χρησιμοποιείται κατάλληλη καμπύλη βαθμονόμησης και με την εξίσωσή της υπολογίζεται η συγκέντρωση του δείγματος.

Η καμπύλη βαθμονόμησης παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 3.2: Καμπύλη βαθμονόμησης εξασθενούς χρωμίου

Ο τύπος με τον οποίο προσδιορίζεται η συγκέντρωση είναι:

$$\text{Cr(VI)} \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right) = 282,68 * \text{Abs} - 3,1515$$

όπου Abs: η απορρόφηση του δείγματος.

3.5.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

Στη μέτρηση του ολικού χρωμίου χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω πειραματικά μέσα:

- φίλτρα με πόρους (μεμβράνη) (Εικόνα 3.16)
- μονή συσκευή διήθησης (γυάλινη) με χρήση αντλίας κενού (Εικόνα 3.21)
- ογκομετρικός σωλήνας των 50 mL (Εικόνα 3.21)
- κωνικές φιάλες των 100 mL (Εικόνα 3.22)
- θερμαντική πλάκα της Cimarec 3 (Εικόνα 3.22)
- πλαστικό μπουκαλάκι (Εικόνα 3.21)
- διάλυμα πυκνού νιτρικού οξέος HNO₃ (Εικόνα 3.22)



Εικόνα 3.21: Αριστερά εικονίζεται η γυάλινη μονή συσκευή διήθησης με χρήση αντλίας κενού, στη μέση ο ογκομετρικός σωλήνας 50 mL και δεξιά το πλαστικό μπουκαλάκι



Εικόνα 3.22: Αριστερά εικονίζεται η θερμαντική πλάκα της Cimarec 3, στη μέση οι κωνικές των 100 mL και δεξιά το διάλυμα πυκνού νιτρικού οξέος HNO_3

Τα βήματα που ακολουθούνται για τον προσδιορισμό του ολικού χρωμίου για κάθε αντιδραστήρα είναι τα ακόλουθα:

1. Διηθείται μέσα από μεμβράνη δείγμα 50 mL υπερκείμενου υγρού με τη βοήθεια μονής συσκευής διήθησης με χρήση αντλίας κενού και συλλέγεται σε κωνική φιάλη των 100 mL.
2. Συλλέγεται δείγμα 10 mL ανάμεικτου υγρού, το οποίο συμπληρώνεται με 40 mL υπερκάθαρου νερού, δείγμα 50 mL υπερκείμενου υγρού αδιήθητου και δείγμα 50 mL υπερκάθαρου νερού (blank) σε κωνικές των 100 mL.
3. Προθερμαίνεται για περίπου 20 λεπτά η θερμαντική πλάκα της Cimarec 3.
4. Γίνεται προσθήκη 5 mL πυκνού νιτρικού οξέος HNO_3 σε κάθε δείγμα, δηλαδή 1 mL HNO_3 ανά 10 mL δείγματος.

5. Τα δείγματα ανακινούνται και τοποθετούνται σε θερμαντική πλάκα για δυόμιση ώρες και ακολουθεί όξινη χώνευση των δειγμάτων σε ήπια θερμοκρασία στους 90°C.
6. Στη διάρκεια των δυόμιση ωρών ελέγχεται τακτικά αν η στάθμη των δειγμάτων είναι πάνω από 20 mL. Σε περίπτωση που δεν συμβαίνει αυτό προστίθεται στα δείγματα υπερκάθαρο νερό.
7. Αφού ολοκληρωθεί η χώνευση, τα δείγματα αφήνονται για μία ώρα περίπου να κρυσώσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
8. Τα δείγματα διηθούνται μέσα από μεμβράνες με τη βοήθεια μονής συσκευής διήθησης με χρήση αντλίας κενού και συλλέγονται σε πλαστικά μπουκαλάκια, στα οποία αναγράφεται το είδος του διηθήματος και ο αύξων αριθμός του και η ημερομηνία μέτρησης.
9. Τα δείγματα μετρώνται με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης. Ειδικότερα, χρησιμοποιείται φασματόμετρο Perkin Elmer 3110 εξοπλισμένο με φούρνο γραφίτη Perkin Elmer HGA – 600 με σύστημα διόρθωσης υποβάθρου λυχνία δευτερίου. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται στα 357,9 nm, χρησιμοποιώντας λυχνία κοίλης καθόδου Varian, που δέχεται ρεύμα έντασης 20 mA. Όγκος 20 μL δειγμάτων εισάγεται στο φούρνο γραφίτη με τη βοήθεια αυτόματου δειγματολήπτη Perkin Elmer AS – 60. Η ατομοποίηση του δείγματος πραγματοποιείται εντός λεμβιδίου από γραφίτη, που βρίσκεται ακριβώς κάτω από τον οπτικό άξονα της ακτινοβολίας. Διαβιβάζεται ρεύμα υψηλής έντασης οπότε αυξάνει απότομα η θερμοκρασία και ατομοποιείται το δείγμα. Στην πράξη, η όλη διαδικασία πραγματοποιείται σε στάδια, ώστε πρώτα να εξατμισθεί ο διαλύτης, στη συνέχεια να καταστραφεί τυχόν υπάρχουσα οργανική ύλη και τέλος να ατομοποιηθούν τα επιθυμητά μέταλλα. Τα στάδια αυτά παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3.7: Περιγραφή σταδίων Λειτουργίας Φασματόμετρου ατομικής Απορρόφησης

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ				ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΤΗΣ
Στάδιο	T (°C)	Χρόνος μέχρι σταθεροποίηση θερμοκρασίας (s)	Χρόνος θέρμανσης (s)	0,05 mg Mg(NO ₃) ₂
Ξήρανση	120	10	60	
Προεπεξεργασία	1650	20	30	
Ατομοποίηση	2500	0	4	
Καθαρισμός	2600	1	3	

3.5.8 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ BATCH ΜΕ ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Cr⁺⁶ = 200 μg/L

Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η εποπτεία των συστημάτων, αλλά και η μελέτη της κινητικής που ακολουθεί η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, του διαλυτού COD και διάφορων άλλων λειτουργικών παραμέτρων.

Τα βήματα που ακολουθούνταν κατά την διεξαγωγή αυτών των πειραμάτων είναι τα ακόλουθα:

1. Οι αντιδραστήρες τροφοδοτούνταν με νερό, εξασθενές χρώμιο με συγκέντρωση 200 µg/L, τυρόγαλο με συγκέντρωση 200 mg/L COD και θρεπτικά ίδιας συγκέντρωσης με την καθημερινή τροφοδοσία (ο ανοξικός τροφοδοτούταν και με νιτρικά) και ξεκινούσε η ανάδευση.
2. Μια ώρα αργότερα λαμβανόταν δείγμα υγρού, το οποίο διηθούνταν μέσα από φίλτρο με πόρους (μεμβράνη), χρησιμοποιώντας μονή συσκευή διήθηση με χρήση αντλίας κενού.
3. Το διηθημένο δείγμα χρησιμοποιούταν για τη μέτρηση της τιμής εξασθενούς χρωμίου και του διαλυτού COD.
4. Παράλληλα με το δεύτερο και τρίτο βήμα, στον αντιδραστήρα μετριόταν η τιμή του pH, της θερμοκρασίας, του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox) και του διαλυτού οξυγόνου (DO).
5. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνονταν αρχικά κάθε μία ώρα, στη συνέχεια κάθε δύο ώρες και τελικά στο τέλος του 24ώρου κύκλου (δηλαδή το πρωί της επόμενης ημέρας).

3.5.9 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ BATCH ΜΕ ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ $Cr^{+6} = 1 \text{ mg/L}$

Σκοπός και αυτών των πειραμάτων ήταν η μελέτη της κινητικής που ακολουθεί η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, του διαλυτού COD και διάφορων άλλων λειτουργικών παραμέτρων, όταν η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς είναι ίση με 1 mg/L.

Τα βήματα που ακολουθούνταν κατά την διεξαγωγή αυτών των πειραμάτων είναι τα ακόλουθα:

1. Οι αντιδραστήρες τροφοδοτούνταν με νερό, εξασθενές χρώμιο με συγκέντρωση 1 mg/L, τυρόγαλο με συγκέντρωση 200 mg/L COD και θρεπτικά ίδιας συγκέντρωσης με την καθημερινή τροφοδοσία (ο ανοξικός τροφοδοτούταν και με νιτρικά) και ξεκινούσε η ανάδευση.
2. Επαναλαμβάνονται τα βήματα 2 – 6, που εφαρμόζονται και στα πειράματα batch με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 200 µg/L.

Κεφάλαιο 4^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πειράματα της παρούσας εργασίας άρχισαν στις 26 Ιουνίου 2014 και ολοκληρώθηκαν στις 26 Σεπτεμβρίου 2014. Οι δύο εργαστηριακοί αντιδραστήρες δούλεψαν συνολικά, δηλαδή 93 ημέρες. Το ερευνητικό αντικείμενο αφορούσε τον έλεγχο της διεργασίας του αερόβιου και ανοξικού – αναερόβιου συστήματος και την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από ρυπασμένα με αυτό νερά. Η σταθερότητα της λειτουργίας των συστημάτων παρακολουθούνταν καθημερινά μέσω της μέτρησης της θερμοκρασίας, του pH, του Redox και του DO. Επιπλέον, μελετήθηκε η χρονική διακύμανση των βασικών παραμέτρων λειτουργίας των συστημάτων, όπως για παράδειγμα της συγκέντρωσης των στερεών, της κατανάλωση του ολικού και διαλυτού COD, της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου κ.ά. Η απόδοση των συστημάτων αξιολογήθηκε με βάση τα πειράματα του ολικού χρωμίου. Παράλληλα έγινε και ποσοτικοποίηση των μορφών χρωμίου σε κάθε σύστημα, ενώ υπολογίστηκαν μέσω πειραμάτων batch και οι ρυθμοί απομάκρυνσης του. Παρακάτω παρουσιάζονται τα δύο συστήματα, καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την πειραματική τους λειτουργία.

4.2 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

4.2.1 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Ο αναερόβιος αντιδραστήρας, που χρησιμοποιήθηκε, ήταν μια κυλινδρική διαφανής plexiglass δεξαμενή χωρητικότητας $V = 5$ L. Τροφοδοτούνταν καθημερινά με 3 L νερό βρύσης και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 200 $\mu\text{g/L}$ και COD 200 mg/L . Η κατώτερη στάθμη της δεξαμενής για την έξοδο της λάσπης βρισκόταν στα $V = 2$ L. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε υπό συνήθεις θερμοκρασίες με τιμές διαλυμένου οξυγόνου μικρότερες από $\text{DO} = 0,1$ mg/L , ενώ το Redox κυμαινόταν σε αρνητικές τιμές. Ο χρόνος παραμονής των στερεών ήταν 10 ημέρες και ο κύκλος λειτουργίας του αντιδραστήρα 24 ώρες, από τις οποίες τις 22 βρισκόταν υπό ανάδευση, 1 ώρα διαρκούσε η καθίζηση και 1 ώρα γινόταν το άδειασμα και η τροφοδοσία. Ο χρόνος εγκλιματισμού της βιομάζας, δηλαδή η περίοδος εκείνη κατά την οποία το σύστημα λειτουργεί σε σταθερές συνθήκες (steady state), θεωρείται ότι ήταν 30 ημέρες ($3 \cdot \theta_c$). Στον Πίνακα 4.1 εμφανίζονται τα χαρακτηριστικά του συστήματος, ενώ στον Πίνακα 4.2 η τροφοδοσία.

Πίνακας 4.1: Λειτουργικά Χαρακτηριστικά Αναερόβιου Συστήματος

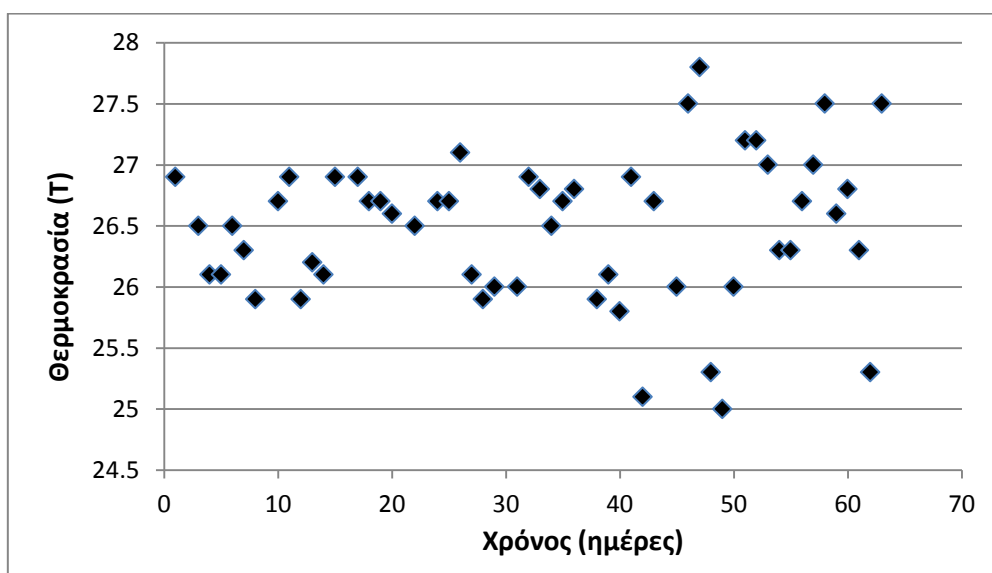
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	ΤΙΜΗ
Χρόνος παραμονής στερεών (θ_c)	10 d
Υδραυλικός χρόνος παραμονής	24 h
$Q_{\text{υπερκείμενου}}$	3 L
V_{total}	5 L

Πίνακας 4.2: Τροφοδοσία Συστήματος

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΕΙΣΟΔΟΥ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ
Νερό	3 L
Τυρόγαλο	9,2 mL
NH_4Cl	18 mL
K_2HPO_4	6 mL
KNO_3	-
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	600 μL

4.2.1.1 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (T)

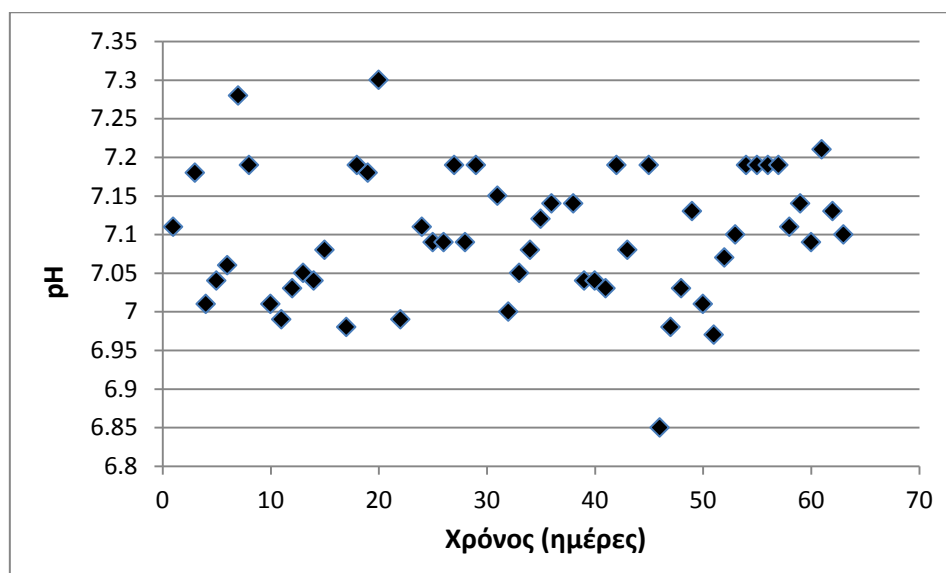
Σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων οι τιμές της θερμοκρασίας κυμαίνονταν από 25 °C έως 28 °C, ενώ η μέση θερμοκρασία λειτουργίας ήταν 26,5 °C. Στο διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζεται η θερμοκρασιακή λειτουργία του συστήματος συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 4.1: Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας

4.2.1.2 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ pH

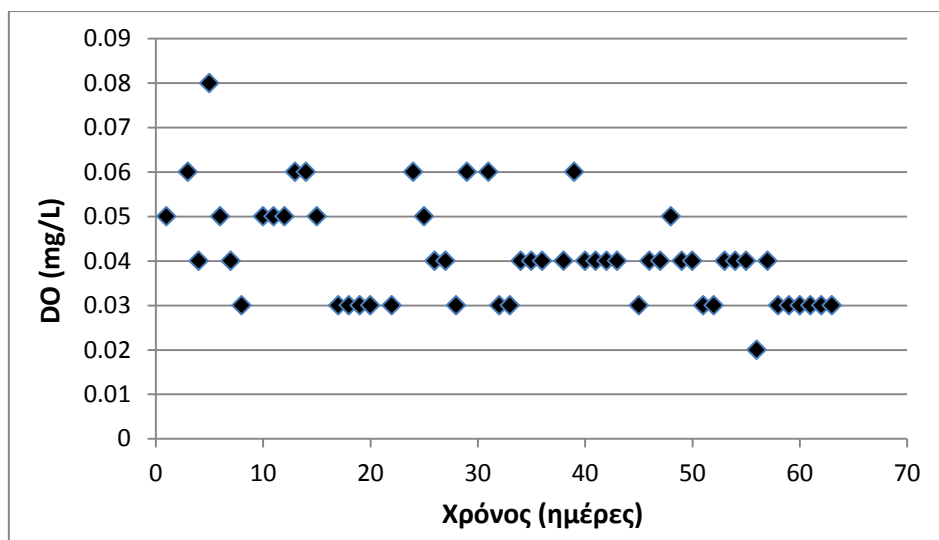
Οι τιμές του pH κυμαίνονταν από 6,85 έως 7,30, με μέση τιμή 7,10. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του pH.



Διάγραμμα 4.2: Η χρονική διακύμανση του pH

4.2.1.3 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (DO)

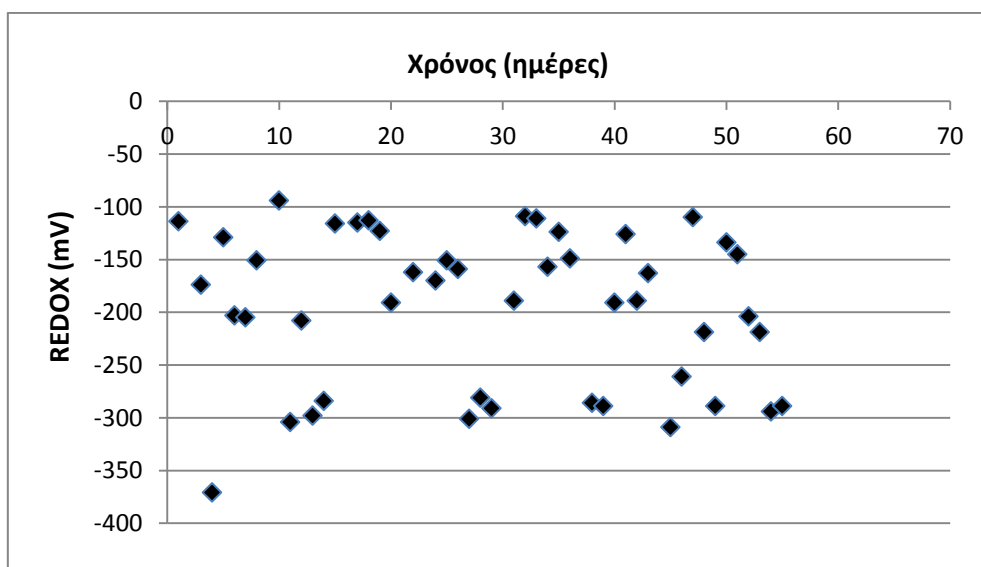
Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, καθ' όλη τη λειτουργία του, ο αντιδραστήρας ήταν καλυμμένος με αλουμινόχαρτο για προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία. Το αλουμινόχαρτο εμπόδιζε την ανάπτυξη αλγών εντός της δεξαμενής, τα οποία ήταν δυνατόν να διαχέουν ποσότητες οξυγόνου στο διάλυμα του αντιδραστήρα. Από τις καθημερινές μετρήσεις του διαλυμένου οξυγόνου προέκυψε ότι η τιμή του κυμαινόταν από 0,02 mg/L έως 0,08 mg/L με μέση τιμή 0,04 mg/L. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου σε συνάρτηση με το χρόνο.



Διάγραμμα 4.3: Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου

4.2.1.4 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ (REDOX)

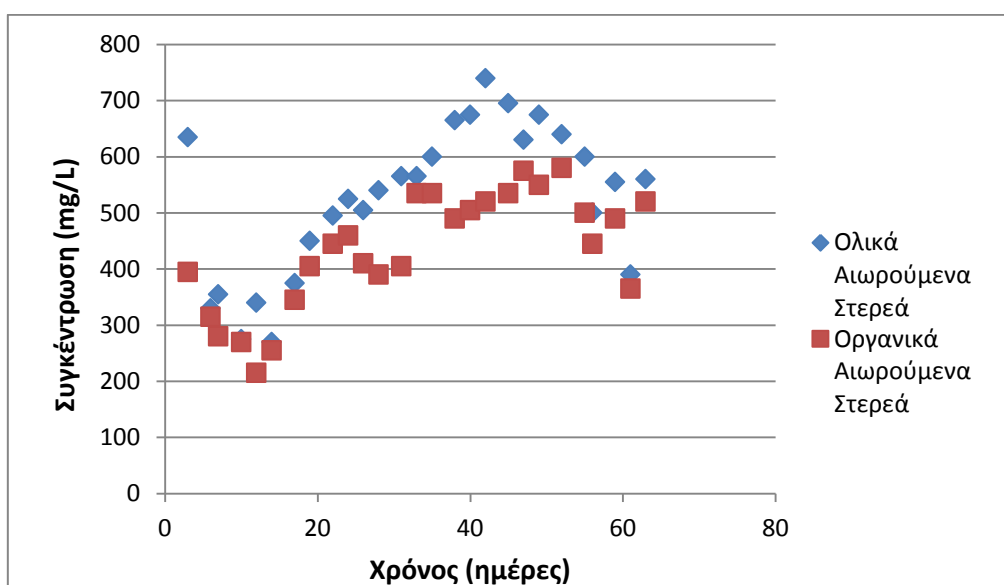
Σύμφωνα με τον Πίνακα 3.6, οι τιμές Redox που κυμαίνονται από -50 mV έως -300 mV υποδηλώνουν την επικράτηση αναερόβιων συνθηκών στο σύστημα. Από τις καθημερινές μετρήσεις προέκυψε ότι το δυναμικό οξειδοαναγωγής λάμβανε αρνητικές τιμές, οι οποίες κυμαίνονταν από -94 mV έως -371 mV. Στο διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζεται η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Ωστόσο, στο διάγραμμα αυτό δεν υπάρχουν μετρήσεις τις τελευταίες 8 ημέρες της πειραματικής λειτουργίας, καθώς υπήρξε πρόβλημα με το ηλεκτρόδιο της συσκευής μέτρησης του Redox.



Διάγραμμα 4.4: Η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής

4.2.1.5 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΟΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ

Με την καθημερινή μέτρηση των ολικών αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό (MLSS) εκτιμάται η πυκνότητα των μικροοργανισμών και των αδρανών στερεών του αντιδραστήρα, η οποία επιδρά και στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Οι τιμές της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών είχαν μέση τιμή τα 524 mg/L. Τα οργανικά αιωρούμενα στερεά, τα οποία αντιπροσωπεύουν την οργανική ύλη που περιέχεται στον αντιδραστήρα είχαν μέση τιμή τα 435 mg/L. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καθημερινές μετρήσεις των ολικών αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό και των οργανικών αιωρούμενων στερεών.



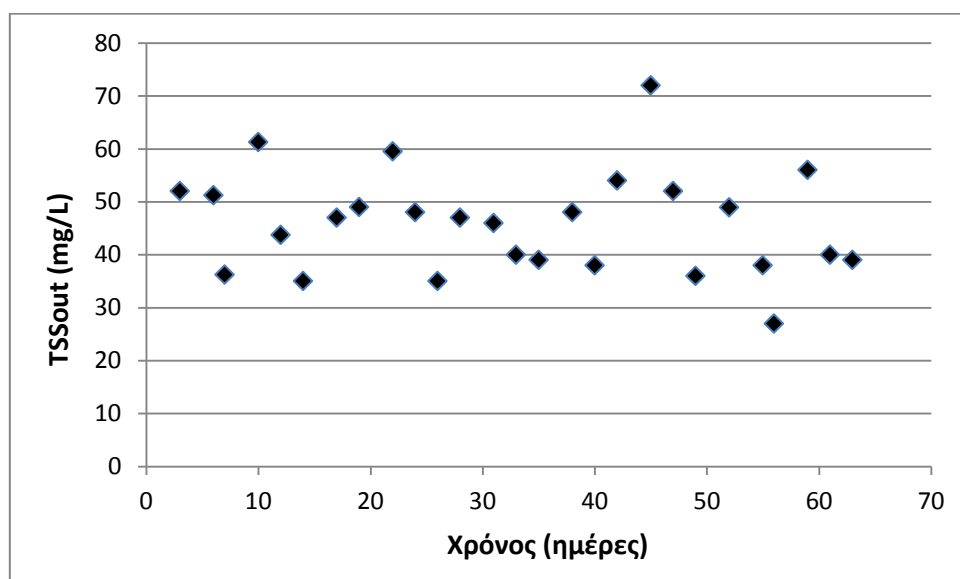
Διάγραμμα 4.5: Η χρονική διακύμανση των ολικών και οργανικών αιωρούμενων στερεών

Παρατηρώντας το διάγραμμα, διαπιστώνεται ότι η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών παρουσιάζει μια συνεχή αύξηση μέχρι τη τεσσαρακοστή δεύτερη ημέρα, ενώ στη συνέχεια ακολουθεί μια καθοδική πορεία. Εξαιρεση αποτελεί η πρώτη τιμή της συγκέντρωσής τους, η οποία είναι ιδιαίτερα υψηλή. Αντίθετα, η συγκέντρωση των οργανικών αιωρούμενων στερεών παρουσιάζει μια συνεχή αυξομείωση στις τιμές της.

4.2.1.6 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΤΗΝ ΕΞΟΔΟ

Τα στερεά εξόδου μετριοούνται μετά την ολοκλήρωση της καθίζησης για την εκτίμηση της ποιότητάς της. Επιπλέον, επειδή περιέχονται στον επεξεργασμένο όγκο νερού, το επιβαρύνουν με σωματιδιακό χρώμιο, που ενδεχομένως έχει κατακρημνιστεί ή προσροφηθεί στη βιομάζα και διαφεύγει με την εκροή. Από τις καθημερινές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, προέκυψε ότι τα στερεά στην

έξοδο είχαν μέση τιμή τα 46 mg/L. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των στερεών στην έξοδο.

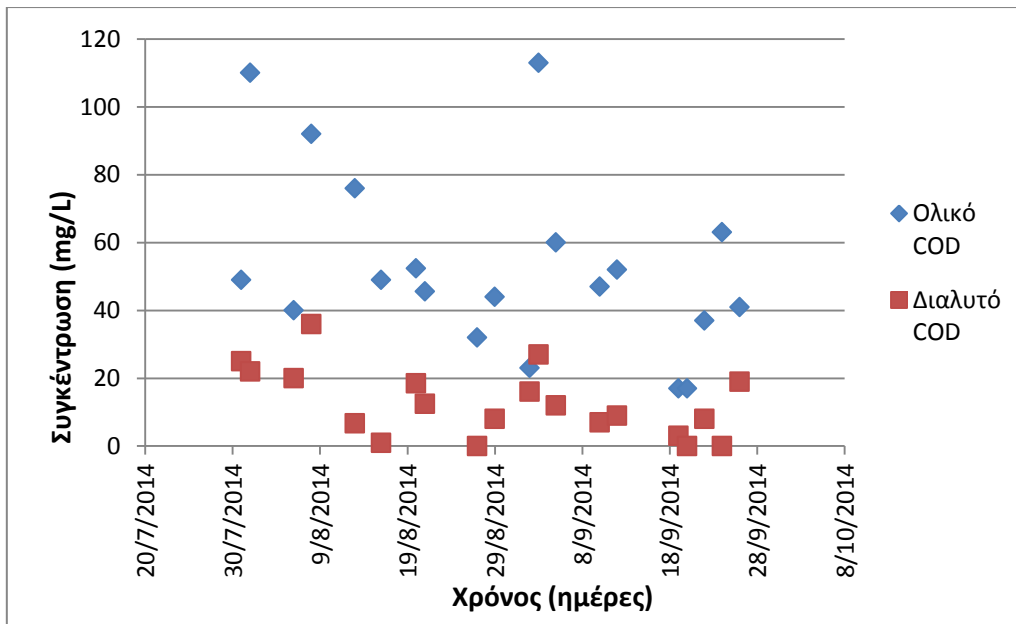


Διάγραμμα 4.6: Η χρονική διακύμανση των στερεών εξόδου

Παρατηρώντας το διάγραμμα διαπιστώνεται ότι οι περισσότερες τιμές των στερεών στην έξοδο είναι μικρότερες από 50 mg/L, γεγονός που σημαίνει ότι η λάσπη δεν καθιζάνει τόσο καλά, σε σχέση με άλλα συστήματα που έχουν μελετηθεί.

4.2.1.7 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΟΥ COD

Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση του ολικού COD παρουσίαζε έντονη διακύμανση σε σχέση με τη συγκέντρωση του διαλυτού. Πιο συγκεκριμένα, το ολικό COD είχε μέση τιμή τα 53 mg/L, ενώ το διαλυτό τα 12,5 mg/L. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του ολικού και διαλυτού COD.



Διάγραμμα 4.7: Η χρονική διακύμανση του ολικού και διαλυτού COD

Τέλος, η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση:

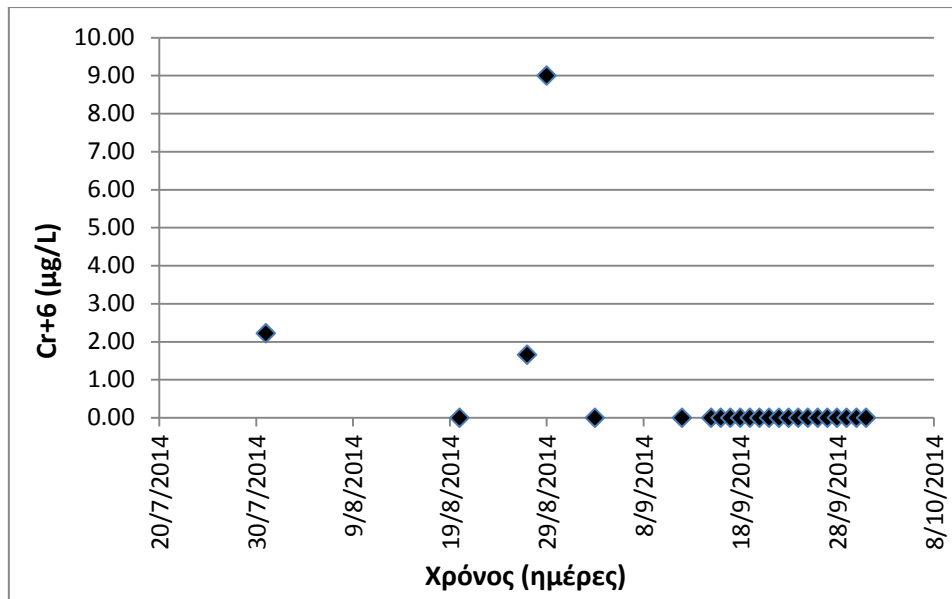
$$E = \frac{200 - 12,5}{200} = 93,7\%$$

4.2.1.8 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Οι τιμές του εξασθενούς χρωμίου που μετρήθηκαν, κυμαίνονταν από 0 μg/L έως 9 μg/L, με μέση τιμή τα 0,56 μg/L. Κατά συνέπεια, η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να προσδιοριστεί από τη σχέση:

$$E = \frac{200 - 0,56}{200} = 99,7\%$$

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου.



Διάγραμμα 4.8: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου

4.2.1.9 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ Y

Σ' αυτή την υποενότητα θα υπολογιστεί ο μέσος συντελεστής μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα (Y), ο οποίος διακρίνεται σε παρατηρούμενο ($Y_{\text{παρ}}$ ή Y_{obs}) και σε πραγματικό ($Y_{\text{πραγμ}}$ ή Y_{act}) συντελεστή. Πιο συγκεκριμένα, ο παρατηρούμενος συντελεστής προσδιορίζεται πειραματικά, ενώ ο πραγματικός συνδέεται με τον πρώτο, μέσω του συντελεστή θανάτου των μικροοργανισμών, b. Με βάση το ισοζύγιο μαζών των πειραματικών μετρήσεων και διαιρώντας την παραγόμενη βιομάζα με την καταναλισκόμενη τροφή (COD), προσδιορίζεται ο παρατηρούμενος συντελεστής βιομάζας από τον ακόλουθο τύπο:

$$Y_{\text{παρατηρούμενο}} = \frac{(W * MLVSS) + [(Q - W) * TSS_{\text{out}} * \frac{MLVSS}{MLSS}]}{Q * (COD_{\text{tot(in)}} - COD_{\text{sol(out)}})}$$

Ο πραγματικός συντελεστής βιομάζας υπολογίζεται από τη σχέση:

$$Y_{\text{παρατηρούμενο}} = \frac{Y_{\text{πραγματικό}}}{1 + b * \theta_c} \Rightarrow$$

$$Y_{\text{πραγματικό}} = Y_{\text{παρατηρούμενο}} * (1 + b * \theta_c)$$

Για τον προσδιορισμό του συντελεστή θανάτου b υπό αναερόβιες συνθήκες, χρησιμοποιείται από τη βιβλιογραφία ο παρακάτω τύπος:

$$b = 0,03d^{-1} * 1,035^{(T-35)}$$

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι τα ακόλουθα:

- $Y_{\text{παρ}} = 0,48 \text{ mg VSS / mg COD}$
- $b = 0,022 \text{ d}^{-1}$
- $Y_{\text{πραγμ}} = 0,58 \text{ mg VSS / mg COD}$

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι μέσες τιμές των λειτουργικών παραμέτρων που εξετάστηκαν στο αναερόβιο σύστημα.

Πίνακας 4.3: Παράμετροι Λειτουργίας Αναερόβιου Συστήματος

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ
T	26,5°C
pH	7,10
DO	0,04 mg/L
REDOX	-197 mV
ΟΛΙΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ (MLSS)	524 mg/L
ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ (MLVSS)	435 mg/L
MLVSS / MLSS	0,84
ΣΤΕΡΕΑ ΕΞΟΔΟΥ (TSS _{out})	46 mg/L
ΟΛΙΚΟ COD	53 mg/L
ΔΙΑΛΥΤΟ COD	12,5 mg/L
% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΔΙΑΛΥΤΟΥ COD	93,7%
ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ (Cr ⁺⁶)	0,56 µg/L
% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ Cr ⁺⁶	99,7%
W	384 mL
$Y_{\text{παρατηρούμενο}}$	0,48 mg VSS / mg COD
$Y_{\text{πραγματικό}}$	0,58 mg VSS / mg COD

4.2.2 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΑΝΟΞΙΚΟΥ - ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Ο ανοξικός – αναερόβιος αντιδραστήρας, που χρησιμοποιήθηκε, ήταν μια γυάλινη διαφανής κωνική φιάλη χωρητικότητας $V = 5 \text{ L}$. Τροφοδοτούνταν καθημερινά με 2 L νερό βρύσης και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 200 µg/L και COD 200 mg/L. Η κατώτερη στάθμη της δεξαμενής, μετά από βαθμονόμησή της, για την έξοδο της λάσπης βρισκόταν στα $V = 3 \text{ L}$. Ο αντιδραστήρας λειτούργησε υπό συνθήκες θερμοκρασίες με τιμές διαλυμένου οξυγόνου μικρότερες από $\text{DO} = 0,1 \text{ mg/L}$, ενώ το Redox κυμαινόταν σε αρνητικές τιμές. Ο χρόνος παραμονής των στερεών ήταν 10 ημέρες και ο κύκλος λειτουργίας του αντιδραστήρα 24 ώρες, από τις οποίες τις 22 βρισκόταν υπό ανάδευση, 1 ώρα διαρκούσε η καθίζηση και 1 ώρα γινόταν το άδειασμα και η τροφοδοσία. Ο χρόνος εγκλιματισμού της βιομάζας, δηλαδή η περίοδος εκείνη κατά την οποία το σύστημα λειτουργεί σε σταθερές συνθήκες (steady state), θεωρείται ότι ήταν 30 ημέρες ($3 \cdot \theta_c$). Στον Πίνακα 4.4

εμφανίζονται τα χαρακτηριστικά του συστήματος, ενώ στον Πίνακα 4.5 η τροφοδοσία.

Πίνακας 4.4: Λειτουργικά Χαρακτηριστικά Ανοξικού – Αναερόβιου Συστήματος

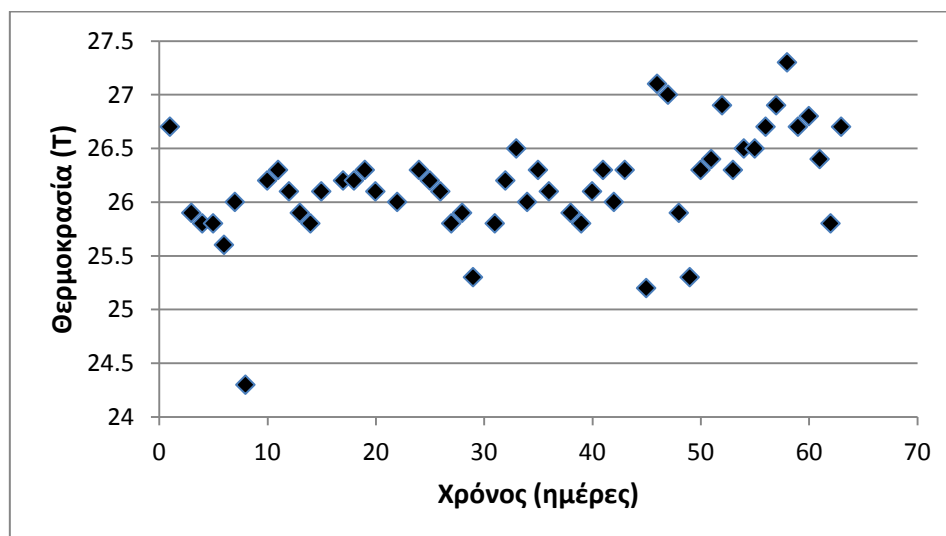
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	ΤΙΜΗ
Χρόνος παραμονής στερεών (θ_c)	10 d
Υδραυλικός χρόνος παραμονής	24 h
$Q_{\text{υπερκείμενου}}$	2 L
V_{total}	5 L

Πίνακας 4.5: Τροφοδοσία Συστήματος

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΕΙΣΟΔΟΥ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ
Νερό	2 L
Τυρόγαλο	6,15 mL
NH_4Cl	12 mL
K_2HPO_4	4 mL
KNO_3	20 mL
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	400 μL

4.2.2.1 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (T)

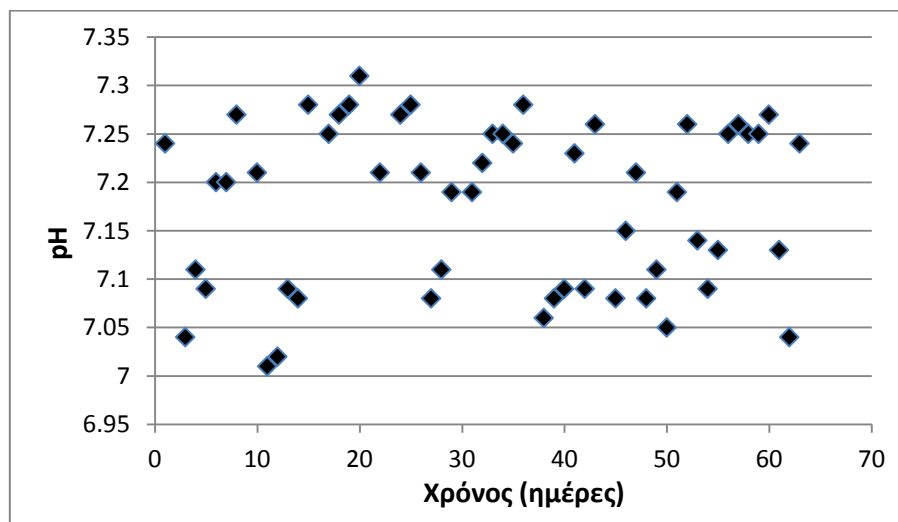
Η θερμοκρασία του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα, σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, κυμαινόταν από 24 °C έως 27 °C, ενώ η μέση θερμοκρασία λειτουργίας ήταν 26,2 °C. Στο διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζεται η θερμοκρασιακή λειτουργία του συστήματος συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 4.9: Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας

4.2.2.2 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ pH

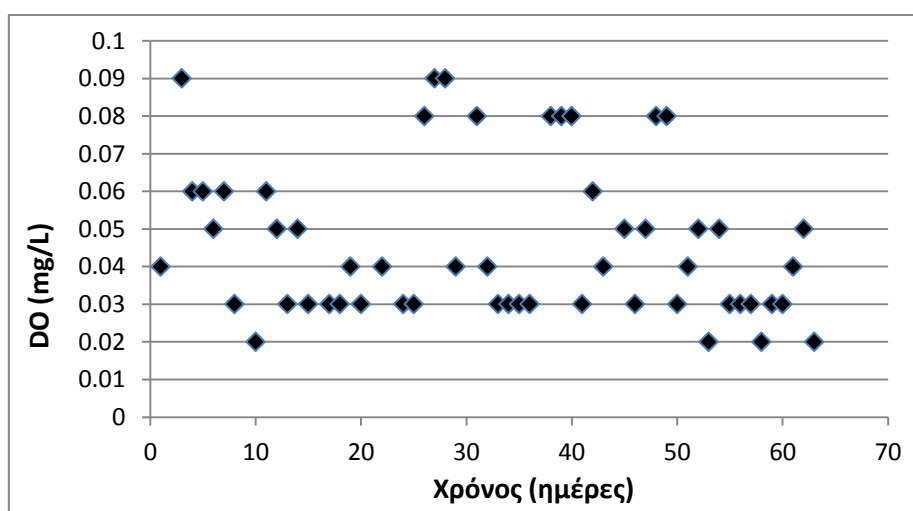
Οι τιμές του pH κυμαίνονταν από 7,01 έως 7,31, με μέση τιμή 7,18. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του pH.



Διάγραμμα 4.10: Η χρονική διακύμανση του pH

4.2.2.3 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (DO)

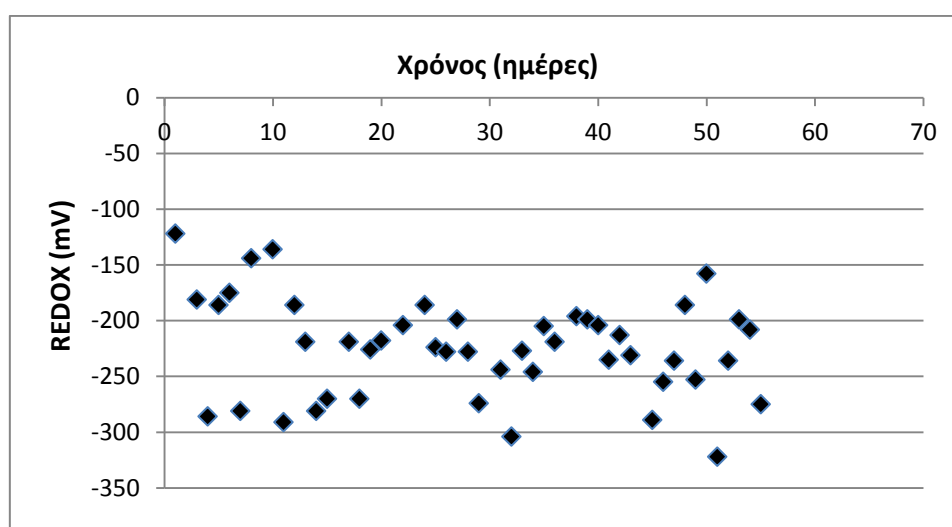
Όπως ο αναερόβιος αντιδραστήρας, έτσι και ο ανοξικός – αναερόβιος ήταν καλυμμένος με αλουμινόχαρτο καθ' όλη τη λειτουργία του για προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία και την ανάπτυξη αλγών εντός της δεξαμενής, τα οποία ήταν δυνατόν να απελευθερώνουν ποσότητες οξυγόνου. Από τις καθημερινές μετρήσεις προέκυψε ότι το διαλυμένο οξυγόνο κυμαινόταν από 0,02 mg/L έως 0,09 mg/L, με μέση τιμή 0,05 mg/L. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου σε συνάρτηση με το χρόνο.



Διάγραμμα 4.11: Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου

4.2.2.4 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ (REDOX)

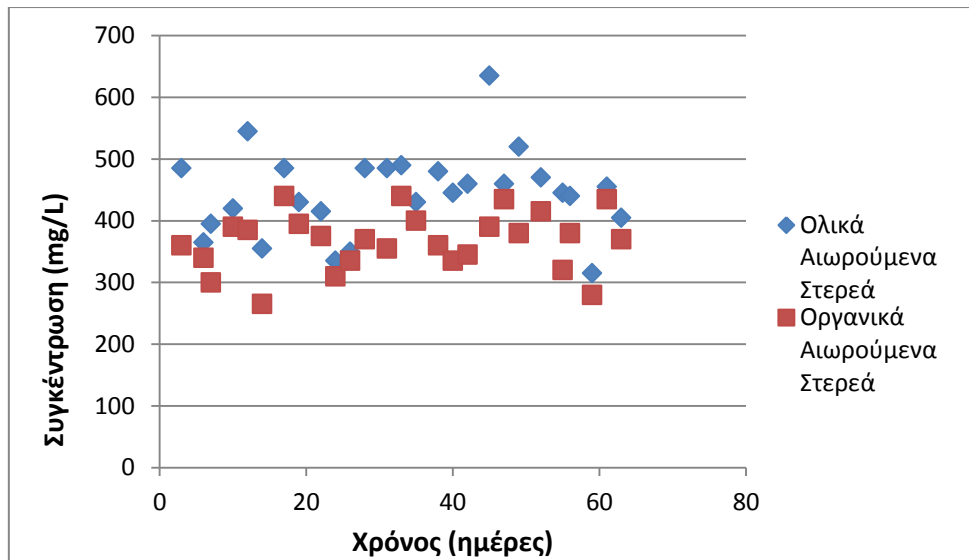
Σύμφωνα με τον Πίνακα 3.6, οι τιμές Redox που κυμαίνονται από +50 mV έως -50 mV υποδηλώνουν την επικράτηση ανοξικών συνθηκών στο σύστημα. Από τις καθημερινές μετρήσεις προέκυψε ότι το δυναμικό οξειδοαναγωγής λάμβανε αρνητικές τιμές, οι οποίες κυμαίνονταν από -122 mV έως -322 mV, δηλαδή μικρότερες από -50 mV, γεγονός που σημαίνει ότι είχαν καταναλωθεί τα νιτρικά και επικρατούσαν αναερόβιες συνθήκες στον αντιδραστήρα. Στο διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζεται η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Ωστόσο, στο διάγραμμα αυτό δεν υπάρχουν μετρήσεις τις τελευταίες 8 ημέρες της πειραματικής λειτουργίας, καθώς υπήρξε πρόβλημα με το ηλεκτρόδιο της συσκευής μέτρησης του Redox.



Διάγραμμα 4.12: Η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής

4.2.2.5 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΟΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ

Οι τιμές της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών είχαν μέση τιμή τα 444 mg/L, ενώ των οργανικών αιωρούμενων στερεών η μέση τιμή ήταν τα 367 mg/L. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καθημερινές μετρήσεις των ολικών αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό και των οργανικών αιωρούμενων στερεών.

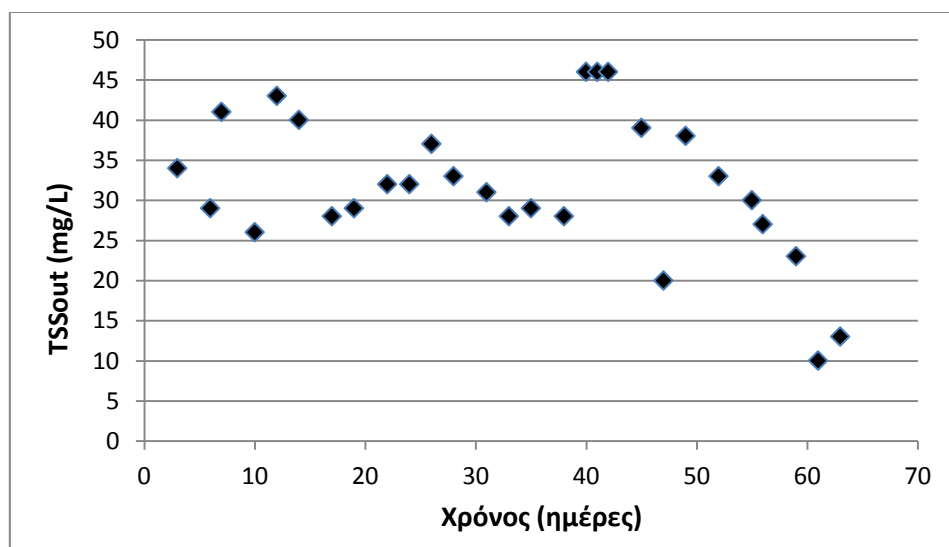


Διάγραμμα 4.13: Η χρονική διακύμανση των ολικών και οργανικών αιωρούμενων στερεών

Παρατηρώντας το διάγραμμα, διαπιστώνεται ότι η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών παρουσιάζει κατά τις πρώτες 26 ημέρες μια συνεχή αυξομείωση, ενώ την επόμενη περίοδο μια σταθεροποίηση γύρω από τη μέση τιμή, με εξαίρεση μόνο δύο ακραίες τιμές. Αντίθετα, η συγκέντρωση των οργανικών αιωρούμενων στερεών παρουσιάζει μια συνεχή αυξομείωση στις τιμές της.

4.2.2.6 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΤΗΝ ΕΞΟΔΟ

Από τις καθημερινές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, προέκυψε ότι τα στερεά στην έξοδο είχαν μέση τιμή τα 32 mg/L. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση των στερεών στην έξοδο.

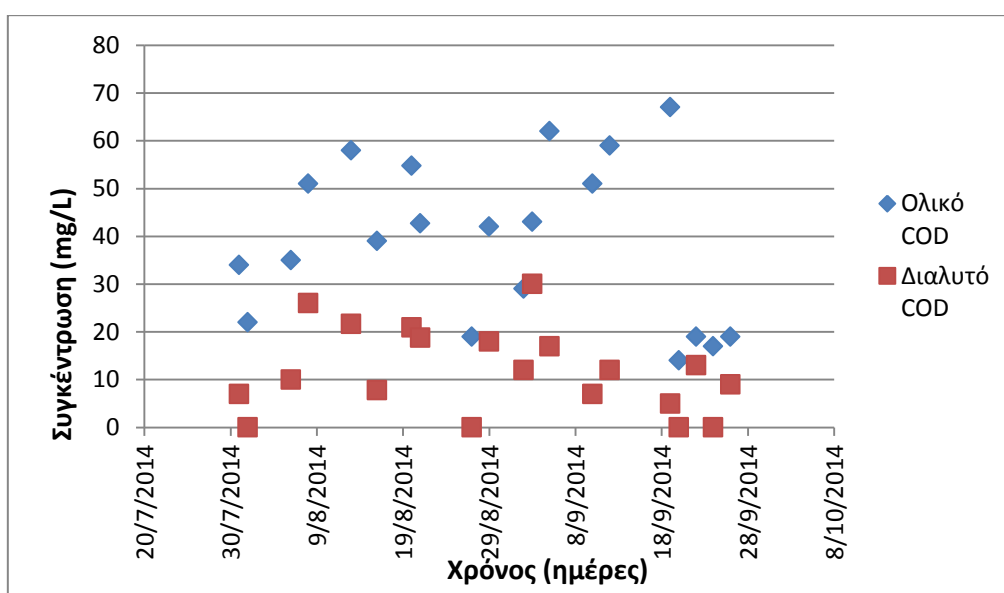


Διάγραμμα 4.14: Η χρονική διακύμανση των στερεών εξόδου

Παρατηρώντας το διάγραμμα διαπιστώνεται ότι οι περισσότερες τιμές των στερεών στην έξοδο είναι μικρότερες από 40 mg/L. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η λάσπη καθιζάνει σχετικά καλά.

4.2.2.7 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΟΥ COD

Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση του ολικού COD παρουσίαζε λίγο πιο έντονη διακύμανση σε σχέση με τη συγκέντρωση του διαλυτού. Πιο συγκεκριμένα, το ολικό COD είχε μέση τιμή τα 38,9 mg/L, ενώ το διαλυτό τα 11,8 mg/L. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του ολικού και διαλυτού COD.



Διάγραμμα 4.15: Η χρονική διακύμανση του ολικού και διαλυτού COD

Τέλος, η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση:

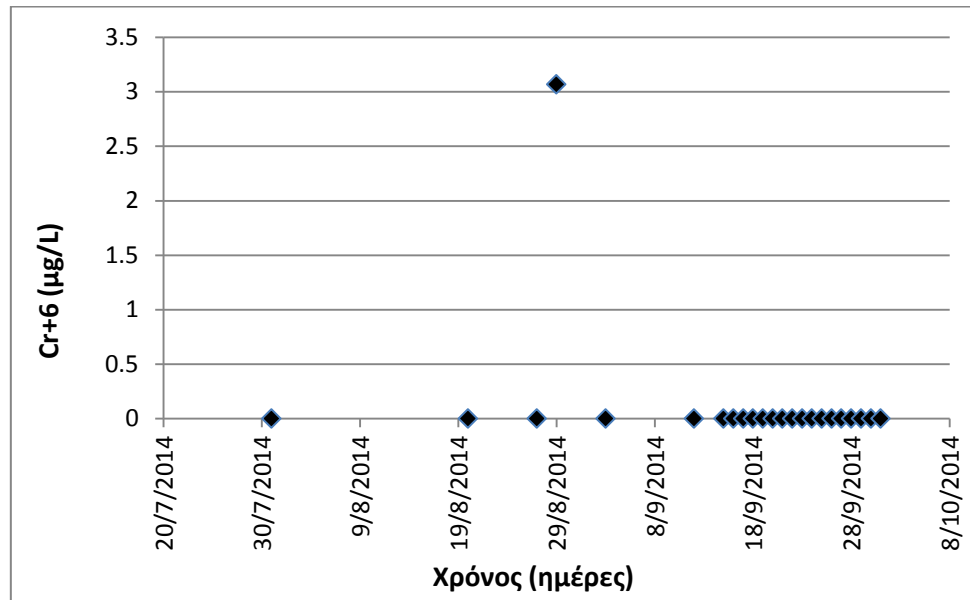
$$E = \frac{200 - 11,8}{200} = 94,1\%$$

4.2.2.8 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Οι τιμές του εξασθενούς χρωμίου που μετρήθηκαν, κυμαίνονταν από 0 mg/L έως 3,07 mg/L, με μέση τιμή τα 0,13 mg/L. Κατά συνέπεια, η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να προσδιοριστεί από τη σχέση:

$$E = \frac{200 - 0,13}{200} = 99,9\%$$

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου.



Διάγραμμα 4.16: Η χρονική διακύμανση του εξασθενούς χρωμίου

4.2.2.9 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ Y

Εφαρμόζοντας τους τύπους του υποκεφαλαίου 4.2.1.9, προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα για τον παρατηρούμενο και τον πραγματικό συντελεστή βιομάζας και το συντελεστή θανάτου:

- $Y_{\text{παρ}} = 0,25 \text{ mg VSS / mg COD}$
- $b = 0,022 \text{ d}^{-1}$
- $Y_{\text{πραγμ}} = 0,30 \text{ mg VSS / mg COD}$

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι μέσες τιμές των λειτουργικών παραμέτρων που εξετάστηκαν στο αναερόβιο σύστημα.

Πίνακας 4.6: Παράμετροι Λειτουργίας Ανοξικού – Αναερόβιου Συστήματος

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ
T	26,2°C
pH	7,18
DO	0,05 mg/L
REDOX	-225 Mv
ΟΛΙΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ (MLSS)	444 mg/L
ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΤΕΡΕΑ (MLVSS)	367 mg/L
MLVSS / MLSS	0,83
ΣΤΕΡΕΑ ΕΞΟΔΟΥ (TSS _{out})	32 mg/L
ΟΛΙΚΟ COD	38,9 mg/L
ΔΙΑΛΥΤΟ COD	11,8 mg/L
% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΔΙΑΛΥΤΟΥ COD	94,1%
ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ (Cr ⁺⁶)	0,13 µg/L
% ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ Cr ⁺⁶	99,9%
W	118 mL
Y _{παρατηρούμενο}	0,25 mg VSS / mg COD
Y _{πραγματικό}	0,30 mg VSS / mg COD

4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΕΓΙΣΤΩΝ ΡΥΘΜΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ (BATCHES)

Στο πλαίσιο της παρακολούθησης της λειτουργίας των συστημάτων, πραγματοποιήθηκαν έξι πειράματα batch για κάθε αντιδραστήρα, με σκοπό τον προσδιορισμό του ρυθμού απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, του διαλυτού COD, αλλά και διάφορων άλλων λειτουργικών παραμέτρων. Στα τρία πρώτα πειράματα του κάθε αντιδραστήρα, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, που προστίθεντο, ήταν 200 µg/l, ενώ στα τρία επόμενα 1 mg/l. Το κάθε πείραμα άρχιζε με την τροφοδοσία του συστήματος και την έναρξη της ανάδευσής του (χρόνος μηδέν). Το πρώτο δείγμα λαμβανόταν τη χρονική στιγμή μηδέν, ενώ τα επόμενα δείγματα λαμβάνονταν κάθε μία ώρα για τις πρώτες τρεις ώρες μετά την τροφοδότηση του συστήματος και στη συνέχεια κάθε δύο ώρες και ένα στο τέλος του 24ώρου κύκλου, δηλαδή το πρωί της επόμενης ημέρας. Για να γίνουν αντιληπτές οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα συνολικά δώδεκα πειράματα batch μετρήθηκε η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας του pH του Redox και του DO. Ωστόσο, για τα έξι τελευταία πειράματα batch, η μέτρηση της χρονικής διακύμανσης του Redox ήταν αδύνατη, λόγω του προβλήματος που προέκυψε με το ηλεκτρόδιο της συσκευής μέτρησής του. Στα επόμενα υποκεφάλαια παρουσιάζεται αναλυτικά το κάθε πείραμα.

4.3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΕΓΙΣΤΩΝ ΡΥΘΜΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕ ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Cr⁺⁶ = 200 µg/L

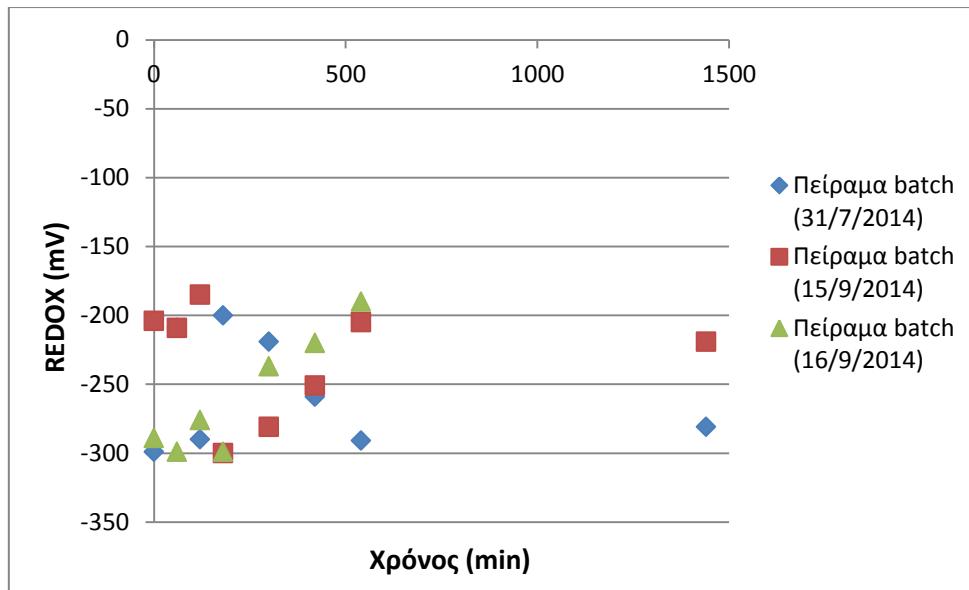
Για τον προσδιορισμό των μέγιστων ρυθμών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα batch με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς τα 200 µg/L. Πιο συγκεκριμένα, στον αντιδραστήρα προστίθεντο 3 L νερό βρύσης, 600 µL εξασθενούς χρωμίου και περίπου 9,2 mL τυρόγαλου. Είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι σε κάθε πείραμα batch, η τιμή του εξασθενούς χρωμίου είχε μηδενιστεί από τις πρώτες 3 ώρες μετά την έναρξη της ανάδευσης.

4.3.1.1 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ, ΤΟΥ pH, ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

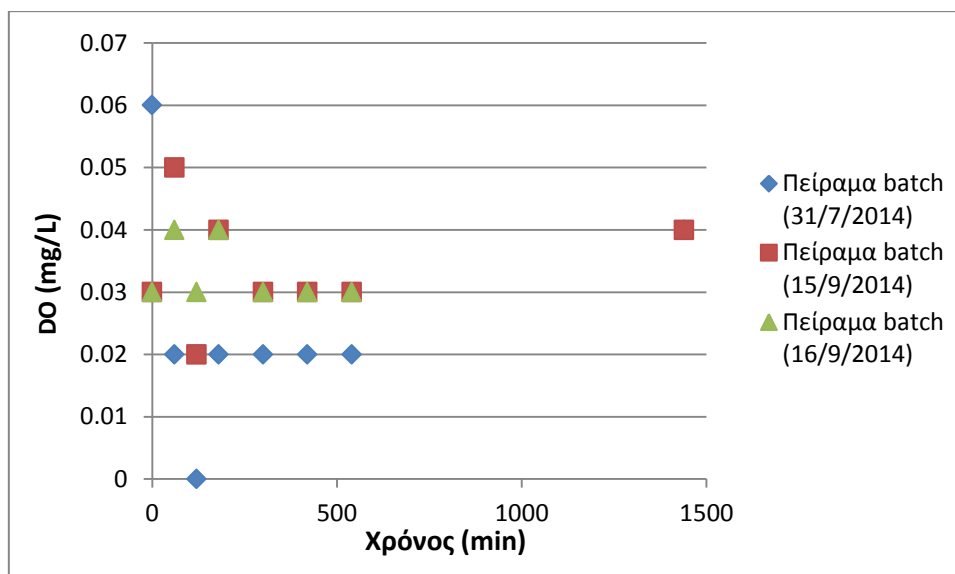
Στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζονται και για τα τρία πειράματα η διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH, ενώ στα Διαγράμματα 4.17 και 4.18 η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής και του διαλυμένου οξυγόνου αντίστοιχα.

Πίνακας 4.7: Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH και για τα τρία πειράματα batch του αναερόβιου αντιδραστήρα

ΧΡΟΝΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ (min)	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)			Ph		
	31/7/14	15/9/14	16/9/14	31/7/14	15/9/14	16/9/14
0	27,1	27,2	26,8	7,2	7,07	7,24
60	26,7	25,5	26,4	7,27	7,3	7,23
120	26,5	25,3	25,9	7,23	7,29	7,2
180	26,4	25,1	25,5	7,3	7,3	7,19
300	26,5	25,3	26,1	7,33	7,27	7,37
420	26,4	25,5	26,2	7,39	7,33	7,4
540	26,5	25,7	26,2	7,4	7,37	7,44
1440	26,3	27	-	7,28	7,1	-
Μέσος Όρος	26,6	25,8	26,2	7,30	7,25	7,30



Διάγραμμα 4.17: Η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch



Διάγραμμα 4.18: Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου σε συνάρτηση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch

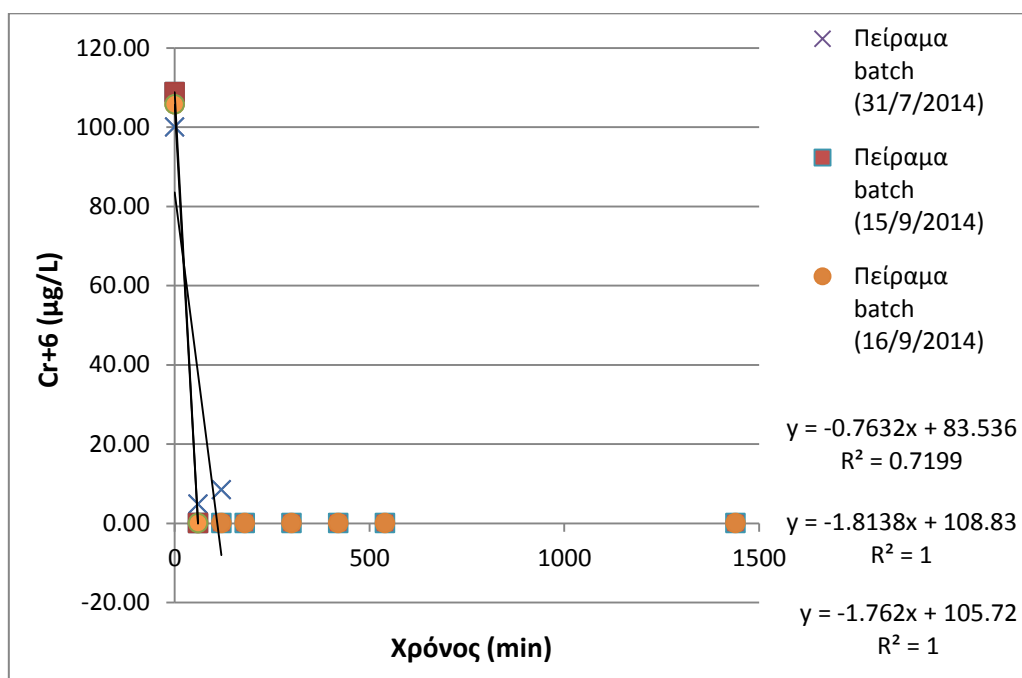
Από τα παραπάνω διαγράμματα διαπιστώνεται ότι κατά την εφαρμογή των πειραμάτων εξασφαλιζονταν αναερόβιες συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, το γεγονός αυτό αποδεικνύεται από τη μέση τιμή του διαλυμένου οξυγόνου, η οποία ήταν ίση με 0,03 mg/L και για τα τρία πειράματα και από τη μέση τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής, που ήταν ίση με -256 mV στο πρώτα πείραμα, με -232 mV στο δεύτερο και με -259 mV στο τρίτο.

4.3.1.2 Ο ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί και στην αρχή της ενότητας, η συγκέντρωση του χρωμίου, που προστίθεντο ήταν 200 $\mu\text{g/L}$. Όμως, όταν το εξασθενές χρώμιο εισέρχεται στον αντιδραστήρα, υφίσταται κάποια αραίωση. Κατά συνέπεια, είναι απαραίτητο να υπολογιστεί η αρχική συγκέντρωση του χρωμίου λόγω της αραίωσης. Ο υπολογισμός αυτός γίνεται πολλαπλασιάζοντας τη συγκέντρωση του χρωμίου με την παροχή και στη συνέχεια διαιρώντας με το συνολικό όγκο του αντιδραστήρα:

$$\text{Αραίωση} = \frac{200 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{Cr}^{+6} * Q}{V} = \frac{200 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{Cr}^{+6} * 3 \text{ L}}{5 \text{ L}} = 120 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{Cr}^{+6}$$

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η μείωση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη χρονική διάρκεια των τριών batch πειραμάτων.



Διάγραμμα 4.19: Η μείωση του εξασθενούς χρωμίου σε σχέση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει το συμπέρασμα ότι και στα τρία batch η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ήταν πλήρης, δηλαδή οι τελικές τιμές της συγκέντρωσής του ήταν μηδενικές. Πιο συγκεκριμένα, στο πρώτο batch η συγκέντρωση τείνει στο μηδέν από την 3^η ώρα λειτουργίας του συστήματος, ενώ στα δύο επόμενα από την 1^η κιάλας ώρα.

Στη συνέχεια, υπολογίζεται ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου ανοιγμένος ανά g VSS για κάθε batch, χρησιμοποιώντας την κλίση της αντίστοιχης κάθε φορά ευθείας (γ_1 , γ_2 , γ_3) από το Διάγραμμα 4.19.

- Πείραμα batch 31/7/2014:

$$\frac{0,7632 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{298 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 153,92 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

- Πείραμα batch 15/9/2014:

$$\frac{1,8138 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{580 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 187,63 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

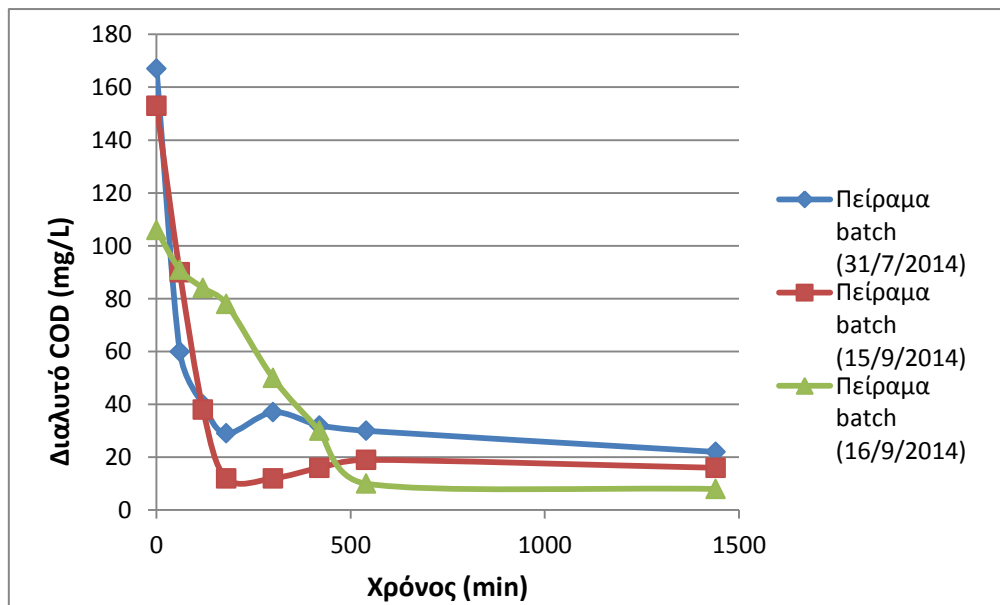
- Πείραμα batch 16/9/2014:

$$\frac{1,762 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{540 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 195,78 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

Ο μέσος όρος των μέγιστων ρυθμών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου των τριών πειραμάτων batch είναι ίσος με 179,11 $\mu\text{g Cr}^{+6} / \text{g VSS} * \text{h}$.

4.3.1.3 Ο ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ COD

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD κατά τη διάρκεια των τριών πειραμάτων batch.



Διάγραμμα 4.20: Η χρονική διακύμανση του διαλυτού COD και για τα τρία πειράματα batch

Παρατηρώντας το διάγραμμα διαπιστώνεται μία αρχική απότομη πτώση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD στα δύο πρώτα πειράματα batch, ενώ στο τρίτο η μείωση είναι σταδιακή. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι στο πείραμα της 31^{ης} Ιουλίου και της 15^{ης} Σεπτεμβρίου το διαλυτό COD καταναλώθηκε κυρίως μέσα στις 3 πρώτες ώρες από την τροφοδότηση και την έναρξη της λειτουργίας του αντιδραστήρα, ενώ στο πείραμα της 16^{ης} Σεπτεμβρίου καταναλώθηκε μέσα στις 7 πρώτες ώρες. Οι τελικές τιμές του διαλυτού COD στο τέλος του 24ωρου κύκλου για το πρώτο πειράματα ήταν ίση με 22 mg/L, για το δεύτερο ίση με 16 mg/L και για το τρίτο ίση με 8 mg/L.

Στη συνέχεια, υπολογίζεται ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του διαλυτού COD ανοιγμένος ανά g VSS για κάθε batch.

- Πείραμα batch 31/7/2014:

$$\frac{0,0486 \frac{\text{mg COD}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{298 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 9,80 \frac{\text{mg COD}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

- Πείραμα batch 15/9/2014:

$$\frac{0,0532 \frac{\text{mg COD}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{580 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 5,50 \frac{\text{mg COD}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

- Πείραμα batch 16/9/2014:

$$\frac{0,0666 \frac{\text{mg COD}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{540 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 7,40 \frac{\text{mg COD}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των τριών πειραμάτων batch του αναερόβιου αντιδραστήρα.

Πίνακας 4.8: Τα αποτελέσματα των τριών πειραμάτων batch του αερόβιου αντιδραστήρα

	ΠΕΙΡΑΜΑ BATCΗ 31/7/2014	ΠΕΙΡΑΜΑ BATCΗ 15/9/2014	ΠΕΙΡΑΜΑ BATCΗ 16/9/2014
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	26,6	25,8	26,2
pH	7,30	7,25	7,30
DO (mg/L)	0,03	0,03	0,03
REDOX (mV)	-256	-232	-259
MLSS (mg/L)	343	640	620
MLVSS (mg/L)	298	580	540
ΜΕΓΙΣΤΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Cr⁺⁶ (μg Cr⁺⁶ / g VSS * h)	153,92	187,63	195,78
ΜΕΓΙΣΤΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ COD (mg COD / g VSS * h)	9,80	5,50	7,40

4.3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΕΓΙΣΤΩΝ ΡΥΘΜΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΟΞΙΚΟ – ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕ ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Cr⁺⁶ = 200 μg/L

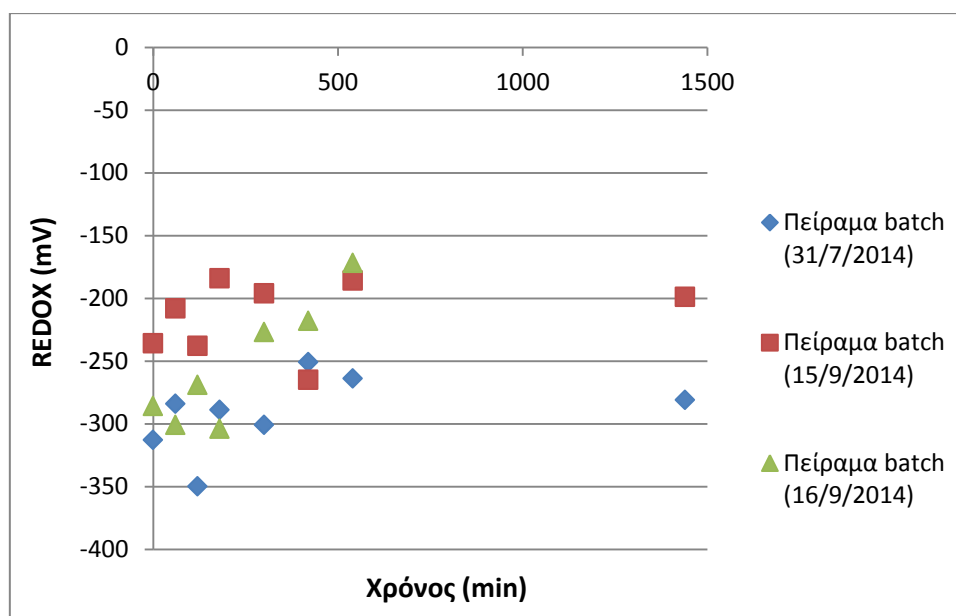
Για τον προσδιορισμό των μέγιστων ρυθμών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα batch με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς τα 200 μg/L. Πιο συγκεκριμένα, στον αντιδραστήρα προστίθεντο 2 L νερό βρύσης, 400 mL εξασθενούς χρωμίου και περίπου 6,15 mL τυρόγαλου.

4.3.2.1 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ, ΤΟΥ pH, ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

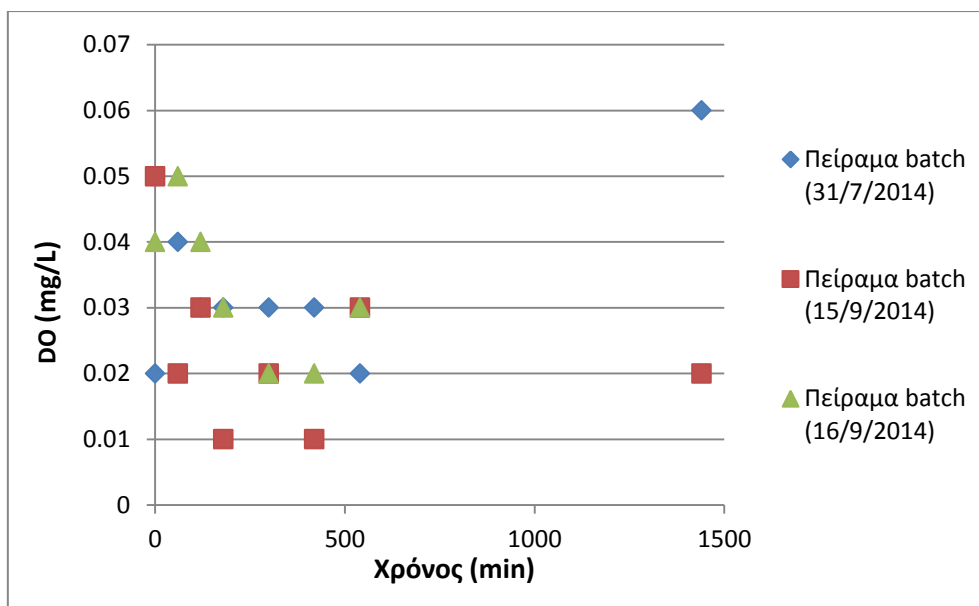
Στον Πίνακα 4.9 παρουσιάζονται και για τα τρία πειράματα η διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH, ενώ στα Διαγράμματα 4.21 και 4.22 η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής και του διαλυμένου οξυγόνου αντίστοιχα.

Πίνακας 4.9: Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH και για τα τρία πειράματα batch του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα

ΧΡΟΝΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ (min)	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)			pH		
	31/7/14	15/9/14	16/9/14	31/7/14	15/9/14	16/9/14
0	26,1	26,9	26,4	7,23	7,26	7,28
60	26,2	25,3	26,3	7,22	7,29	7,13
120	25,9	25,3	25,8	7,23	7,28	7,15
180	25,8	25,3	26	7,27	7,33	7,2
300	26	25,5	26	7,29	7,31	7,32
420	25,8	25,6	25,9	7,33	7,32	7,36
540	26	25,6	25,7	7,35	7,34	7,38
1440	26	26,3	-	7,2	7,14	-
Μέσος Όρος	26	25,7	26	7,27	7,28	7,26



Διάγραμμα 4.21: Η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch



Διάγραμμα 4.22: Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου σε συνάρτηση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch

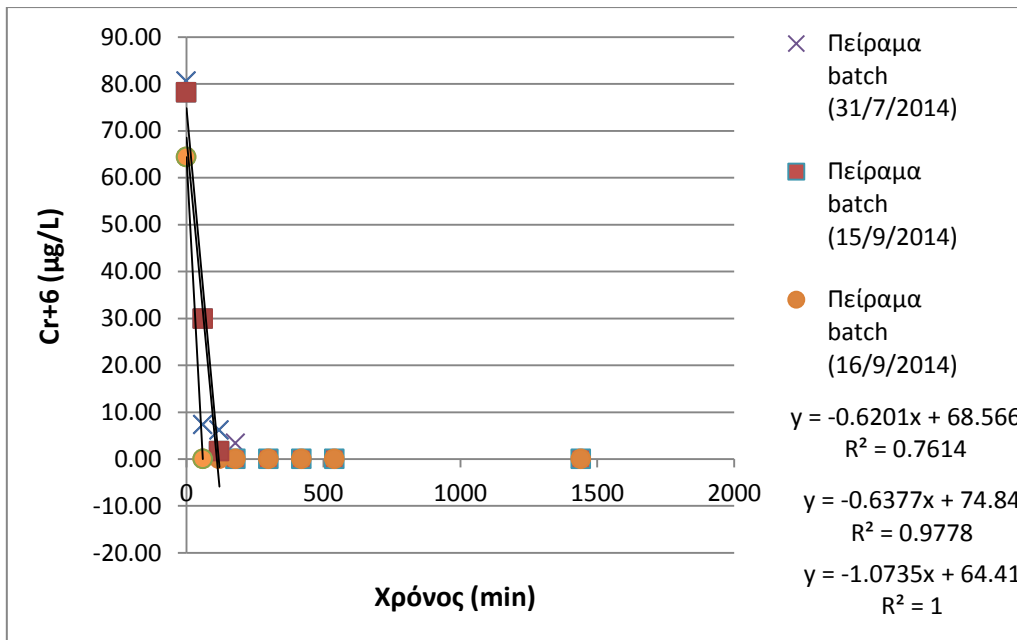
Από τον Πίνακα 3.6, προέκυψε ότι οι τιμές του Redox που κυμαίνονται από +50 mV έως -50 mV υποδηλώνουν την επικράτηση ανοξικών συνθηκών στο σύστημα. Ωστόσο, παρατηρώντας το Διάγραμμα 4.21 διαπιστώθηκε ότι οι τιμές Redox που μετρήθηκαν ήταν μικρότερες από -50 mV, γεγονός που σημαίνει ότι είχαν καταναλωθεί τα νιτρικά και επικρατούσαν αναερόβιες συνθήκες στον αντιδραστήρα. Πιο συγκεκριμένα, η μέση τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής για το κάθε πείραμα ήταν ίση με -292 mV, με -214 mV και με -254 mV αντίστοιχα. Τέλος, από το Διάγραμμα 4.22 προέκυψε ότι η μέση τιμή του διαλυμένου οξυγόνου για το πρώτο και το τρίτο πείραμα ήταν ίση με 0,03 mg/L, ενώ για το δεύτερο ίση με 0,02 mg/L.

4.3.2.2 Ο ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, που προστίθεντο ήταν 200 μg/L. Ωστόσο, λόγω της αραιώσης που πραγματοποιούνταν κατά την είσοδό του, η συγκέντρωσή του ήταν διαφορετική. Ο υπολογισμός της γίνεται ως εξής:

$$\text{Αραιώση} = \frac{200 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{Cr}^{+6} * Q}{V} = \frac{200 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{Cr}^{+6} * 2 \text{ L}}{5 \text{ L}} = 80 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{Cr}^{+6}$$

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η μείωση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη χρονική διάρκεια των τριών batch πειραμάτων.



Διάγραμμα 4.23: Η μείωση του εξασθενούς χρωμίου σε σχέση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει το συμπέρασμα ότι και στα τρία batch η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ήταν πλήρης, δηλαδή οι τελικές τιμές της συγκέντρωσής του ήταν μηδενικές. Πιο συγκεκριμένα, στο πρώτο batch η συγκέντρωση τείνει στο μηδέν από την 5^η ώρα λειτουργίας του συστήματος, στο δεύτερο από την 3^η ώρα και τέλος στο τρίτο από την 1^η κιόλας ώρα.

Στη συνέχεια, υπολογίζεται ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου ανοιγμένος ανά g VSS για κάθε batch, χρησιμοποιώντας την κλίση της αντίστοιχης κάθε φορά ευθείας ($\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$) από το Διάγραμμα 4.23.

- Πείραμα batch 31/7/2014:

$$\frac{0,6201 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{L} \cdot \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{320 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 116,27 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

- Πείραμα batch 15/9/2014:

$$\frac{0,6377 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{L} \cdot \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{415 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 92,20 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

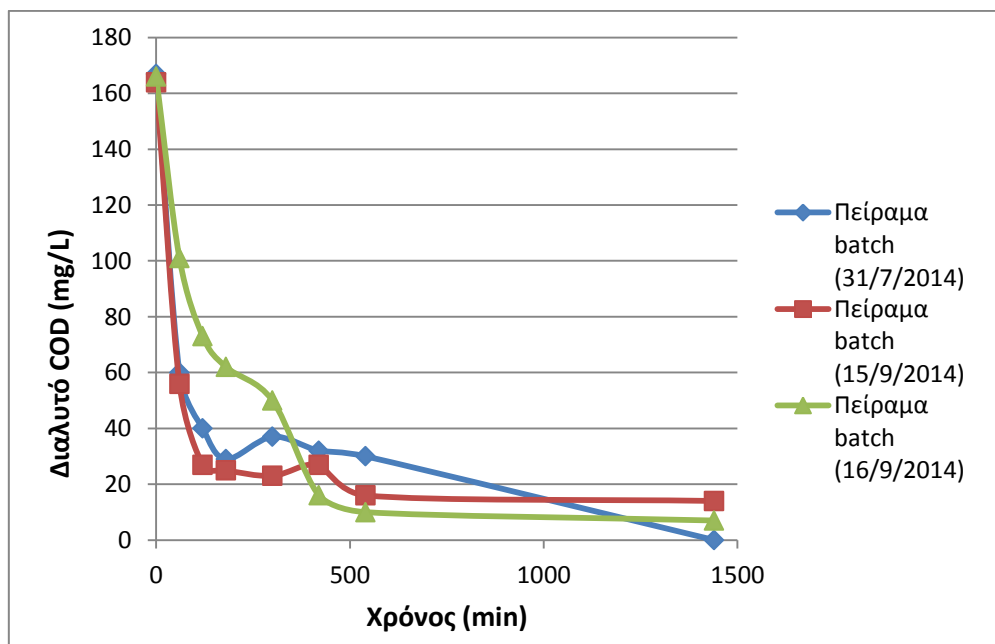
- Πείραμα batch 16/9/2014:

$$\frac{1,0735 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{L} \cdot \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{368 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 175,27 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

Ο μέσος όρος των μέγιστων ρυθμών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου των τριών πειραμάτων batch είναι ίσος με $127,91 \mu\text{g Cr}^{+6} / \text{g VSS} \cdot \text{h}$.

4.3.2.3 Ο ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ COD

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD κατά τη διάρκεια των τριών πειραμάτων batch.



Διάγραμμα 4.24: Η χρονική διακύμανση του διαλυτού COD και για τα τρία πειράματα batch

Παρατηρώντας το διάγραμμα διαπιστώνεται μία αρχική απότομη πτώση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD στα δύο πρώτα πειράματα batch, ενώ στο τρίτο η μείωση είναι σταδιακή. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι στο πείραμα της 31^{ης} Ιουλίου και της 15^{ης} Σεπτεμβρίου το διαλυτό COD καταναλώθηκε κυρίως μέσα στις 3 πρώτες ώρες από την τροφοδότηση και την έναρξη της λειτουργίας του αντιδραστήρα, ενώ στο πείραμα της 16^{ης} Σεπτεμβρίου καταναλώθηκε μέσα στις 5 πρώτες ώρες. Η τελική τιμή του διαλυτού COD στο τέλος του 24ωρου κύκλου για το πρώτο πείραμα ήταν ίση με 0 mg/L, γεγονός που αποδεικνύει ότι είχε καταναλωθεί πλήρως, στο δεύτερο πείραμα ήταν 14 mg/L και στο τρίτο ήταν 7 mg/L.

Στη συνέχεια, υπολογίζεται ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του διαλυτού COD ανοιγμένος ανά g VSS για κάθε batch.

- Πείραμα batch 31/7/2014:

$$\frac{0,0640 \frac{\text{mg COD}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{320 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 12,00 \frac{\text{mg COD}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

- Πείραμα batch 15/9/2014:

$$\frac{0,0506 \frac{\text{mg COD}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{415 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 7,32 \frac{\text{mg COD}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

- Πείραμα batch 16/9/2014:

$$\frac{0,0809 \frac{\text{mg COD}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{368 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 13,21 \frac{\text{mg COD}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των τριών πειραμάτων batch του αναερόβιου αντιδραστήρα.

Πίνακας 4.10: Τα αποτελέσματα των τριών πειραμάτων batch του ανοξικού – αερόβιου αντιδραστήρα

	ΠΕΙΡΑΜΑ BATCΗ 31/7/2014	ΠΕΙΡΑΜΑ BATCΗ 15/9/2014	ΠΕΙΡΑΜΑ BATCΗ 16/9/2014
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	26	25,7	26
pH	7,27	7,28	7,26
DO (mg/L)	0,03	0,02	0,03
REDOX (mV)	-292	-214	-254
MLSS (mg/L)	380	470	458
MLVSS (mg/L)	320	415	368
ΜΕΓΙΣΤΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Cr ⁺⁶ (μg Cr ⁺⁶ / g VSS * h)	116,27	92,20	175,27
ΜΕΓΙΣΤΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ COD (mg COD / g VSS * h)	12,00	7,32	13,21

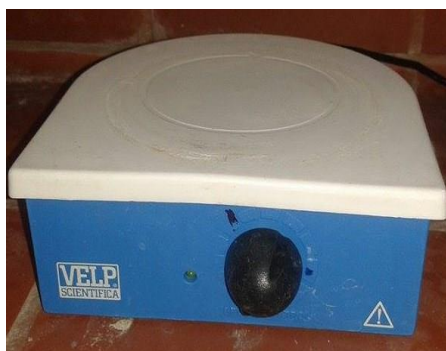
4.3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΕΓΙΣΤΩΝ ΡΥΘΜΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕ ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Cr⁺⁶ = 1 mg/L

Εκτός από τα πρώτα τρία πειράματα batch με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 200 μg/L, πραγματοποιήθηκαν και άλλα τρία με αρχική όμως συγκέντρωση αυτή τη φορά 1 mg/L. Σκοπός και αυτών των πειραμάτων ήταν ο προσδιορισμός

των μέγιστων ρυθμών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Για τη διεξαγωγή τους χρησιμοποιήθηκε μια γυάλινη κωνική φιάλη χωρητικότητας $V = 1 \text{ L}$ (Εικόνα 4.1) και σύστημα ανάμιξης βιομάζας Velp ARE (Εικόνα 4.2). Πιο συγκεκριμένα, ο αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν με 300 mL νερού βρύσης, 200 mL βιομάζας, 920 μL τυρόγαλο, 1,8 mL NH_4Cl , 600 μL K_2HPO_4 και 300 μL εξασθενούς χρωμίου.



Εικόνα 4.1: Αναερόβιος αντιδραστήρας με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 1 mg/L



Εικόνα 4.2: Σύστημα ανάμιξης βιομάζας Velp ARE

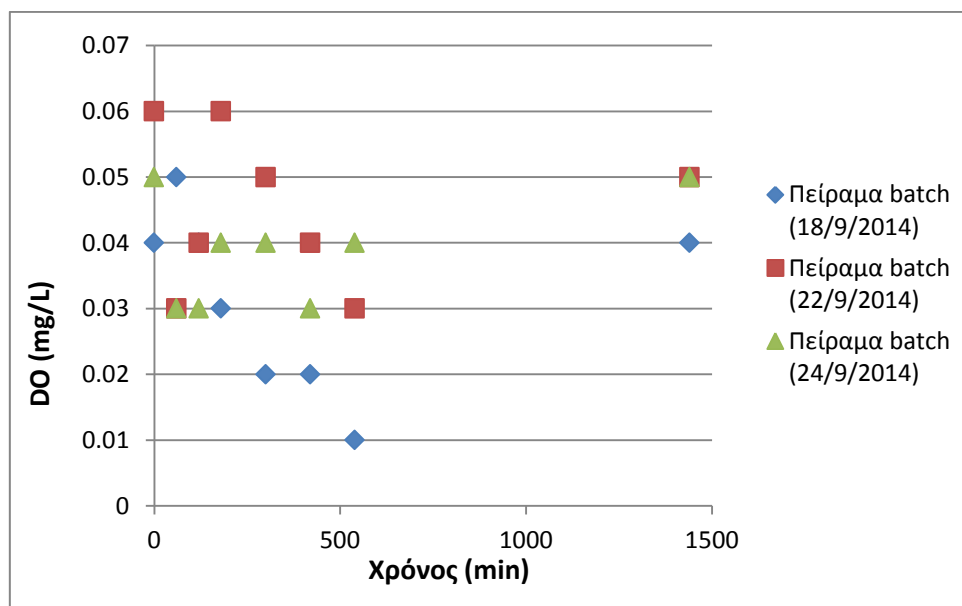
4.3.3.1 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ, ΤΟΥ pH, ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

Στον Πίνακα 4.11 παρουσιάζονται και για τα τρία πειράματα η διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH, ενώ στα Διαγράμματα 4.25 και 4.26 η διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής αντίστοιχα. Ωστόσο, είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι κατά το πρώτο πείραμα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του δυναμικού οξειδοαναγωγής μόνο τη χρονική στιγμή «μηδέν», την 9^η ώρα λειτουργίας του αντιδραστήρα και στο τέλος του 24ωρου κύκλου, λόγω

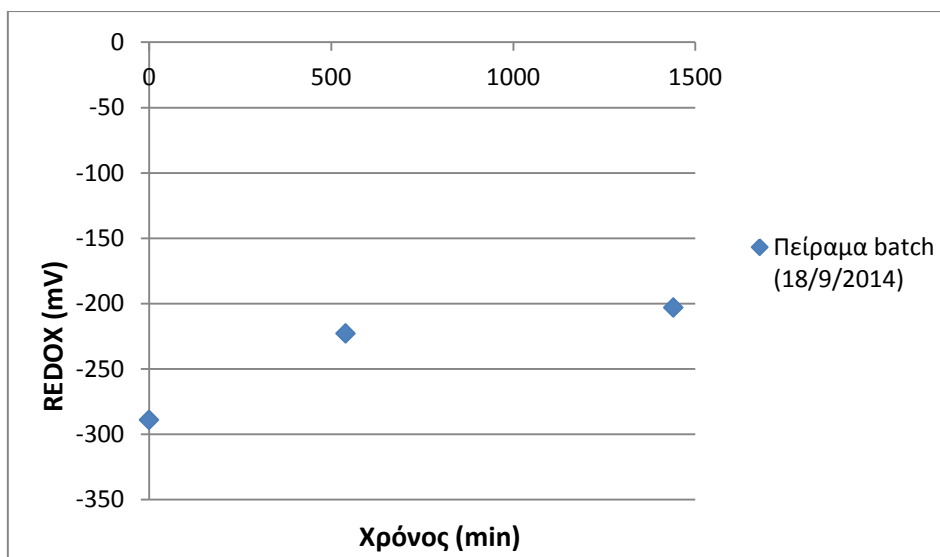
αδυναμίας μετακίνησης της συσκευής μέτρησής του, ενώ στα δύο τελευταία πειράματα δεν πραγματοποιήθηκαν καθόλου μετρήσεις, λόγω του προβλήματος που προέκυψε με το ηλεκτρόδιο της συσκευής του.

Πίνακας 4.11: Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH και για τα τρία πειράματα batch

ΧΡΟΝΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ (min)	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)			pH		
	18/9/14	22/9/14	24/9/14	18/9/14	22/9/14	24/9/14
0	25,3	24,3	25,4	7,29	7,69	7,39
60	24,9	24,5	25,6	7,52	7,92	7,5
120	24,7	24,6	25,5	7,93	8,04	7,66
180	24,5	24,7	25,6	7,81	8,17	7,7
300	24,8	24,8	25,3	8,42	8,21	8,4
420	24,9	25,6	25,5	8,51	8,21	8,4
540	24,8	26	25,6	8,6	8,34	8,41
1440	24	25,5	24,1	8,29	8,11	8,28
Μέσος Όρος	24,7	25	25,3	8,05	8,09	7,97



Διάγραμμα 4.25: Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου σε συνάρτηση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch



Διάγραμμα 4.26: Η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με το χρόνο και για τα πειράματα batch της 18^{ης} Σεπτεμβρίου

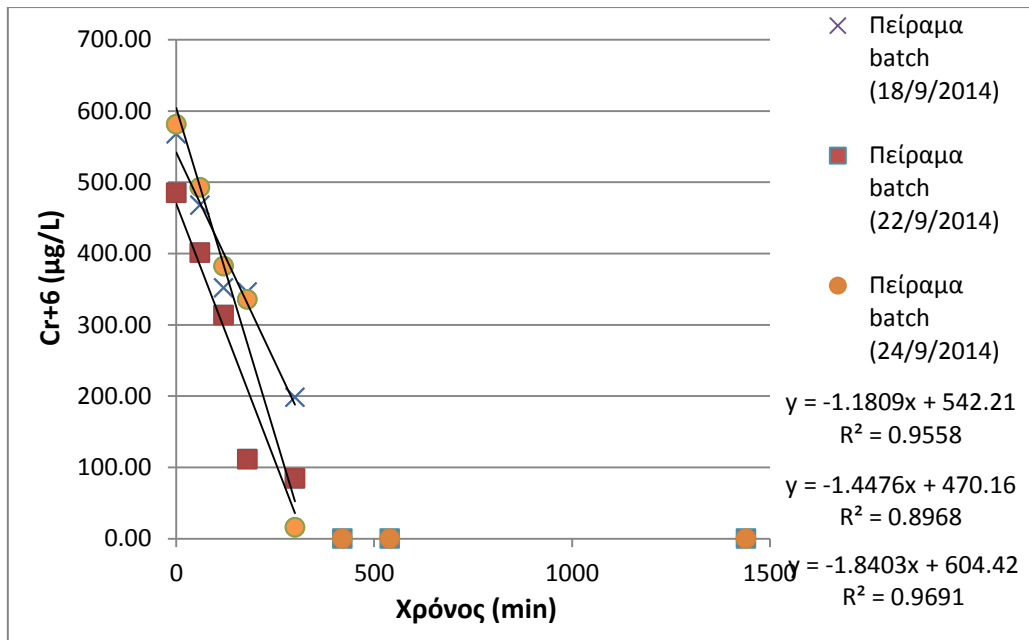
Από το Διάγραμμα 4.25 διαπιστώνεται ότι κατά την εφαρμογή των πειραμάτων εξασφαλιζόταν αναερόβια συνθήκη. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται από τη μέση τιμή του διαλυμένου οξυγόνου, η οποία ήταν ίση με 0,03 mg/L στο πρώτο πείραμα, με 0,05 mg/L στο δεύτερο και με 0,04 mg/L στο τρίτο. Ειδικότερα, για το πρώτο batch η διαπίστωση αυτή ενισχύεται παρατηρώντας και το Διάγραμμα 4.26, από το οποίο προκύπτει ότι η μέση τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής ήταν ίση με -238 mV.

4.3.3.2 Ο ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, που προστίθεντο ήταν 1000 μg/L. Ωστόσο, λόγω της αραίωσης που πραγματοποιούνταν κατά την είσοδό του, η συγκέντρωσή του ήταν διαφορετική. Ο υπολογισμός της γίνεται ως εξής:

$$\text{Αραίωση} = \frac{1000 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{Cr}^{+6} * Q}{V} = \frac{1000 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{Cr}^{+6} * 3 \text{ L}}{5 \text{ L}} = 600 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{Cr}^{+6}$$

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η μείωση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη χρονική διάρκεια των τριών batch πειραμάτων.



Διάγραμμα 4.27: Η μείωση του εξασθενούς χρωμίου σε σχέση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch

Από το διάγραμμα προκύπτει το συμπέρασμα ότι και στα τρία batch η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ήταν πλήρης, δηλαδή οι τελικές τιμές της συγκέντρωσής του ήταν μηδενικές. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση τείνει στο μηδέν από την 7^η ώρα λειτουργίας του συστήματος και στα τρία batch.

Στη συνέχεια, υπολογίζεται ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου ανοιγμένος ανά g VSS για κάθε batch, χρησιμοποιώντας την κλίση της αντίστοιχης κάθε φορά ευθείας ($\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$) από το Διάγραμμα 4.27.

- Πείραμα batch 18/9/2014:

$$\frac{1,1809 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{473 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 149,96 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

- Πείραμα batch 22/9/2014:

$$\frac{1,4476 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{490 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 177,26 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

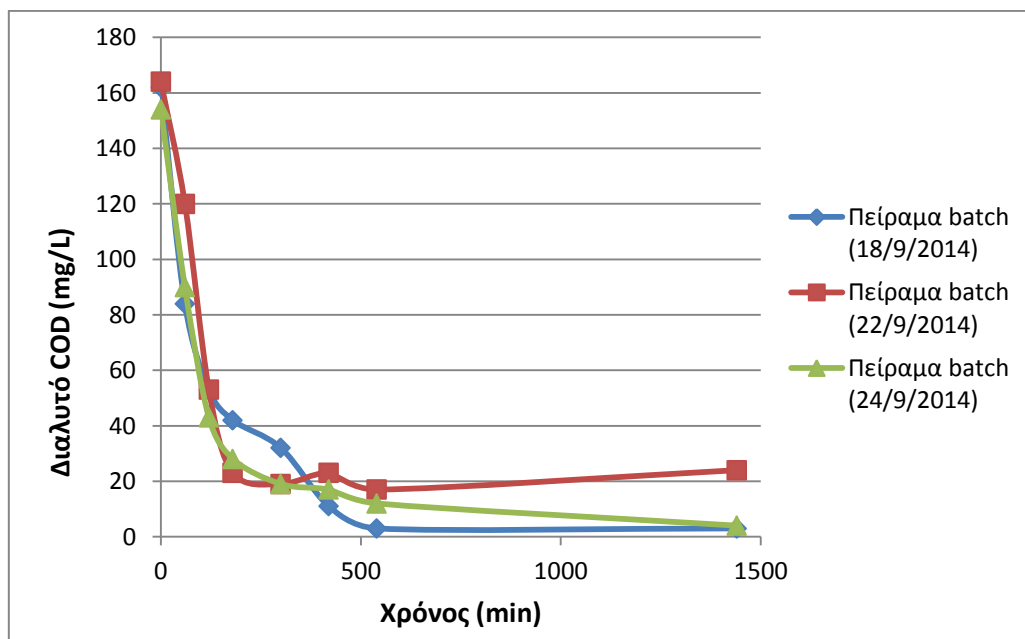
- Πείραμα batch 24/9/2014:

$$\frac{1,8403 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{365 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 302,52 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

Ο μέσος όρος των μέγιστων ρυθμών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου των τριών πειραμάτων batch είναι ίσος με $209,91 \text{ } \mu\text{g Cr}^{+6} / \text{g VSS} * \text{h}$.

4.3.3.3 Ο ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ COD

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD κατά τη διάρκεια των τριών πειραμάτων batch.



Διάγραμμα 4.28: Η χρονική διακύμανση του διαλυτού COD και για τα τρία πειράματα batch

Παρατηρώντας το διάγραμμα διαπιστώνεται μία σταδιακή πτώση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD και στα τρία πειράματα batch. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι στο πείραμα της 18^{ης} Σεπτεμβρίου το διαλυτό COD καταναλώθηκε κυρίως μέσα στις 7 πρώτες ώρες από την τροφοδότηση και την έναρξη της λειτουργίας του αντιδραστήρα, ενώ στο πείραμα της 22^{ης} Σεπτεμβρίου και της 23^{ης} Σεπτεμβρίου καταναλώθηκε μέσα στις 5 πρώτες ώρες. Η τελική τιμή του διαλυτού COD στο τέλος του 24ωρου κύκλου για το πρώτο και το τρίτο πείραμα ήταν ίση με 3 mg/L και 4 mg/L αντίστοιχα, γεγονός που πρακτικά σημαίνει ότι είχε καταναλωθεί πλήρως, ενώ στο δεύτερο πείραμα ήταν 24 mg/L, τιμή επίσης πολύ χαμηλή.

Στη συνέχεια, υπολογίζεται ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του διαλυτού COD ανοιγμένος ανά g VSS για κάθε batch:

- Πείραμα batch 18/9/2014:

$$\frac{0,0728 \frac{\text{mg COD}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{473 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 9,24 \frac{\text{mg COD}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

- Πείραμα batch 22/9/2014:

$$\frac{0,0613 \frac{\text{mg COD}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{490 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 7,51 \frac{\text{mg COD}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

- Πείραμα batch 24/9/2014:

$$\frac{0,0660 \frac{\text{mg COD}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{365 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 10,85 \frac{\text{mg COD}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των τριών πειραμάτων batch του αναερόβιου αντιδραστήρα με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 1 mg/L.

Πίνακας 4.12: Τα αποτελέσματα των τριών πειραμάτων batch του αερόβιου αντιδραστήρα με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 1 mg/L

	ΠΕΙΡΑΜΑ BATCH 18/9/2014	ΠΕΙΡΑΜΑ BATCH 22/9/2014	ΠΕΙΡΑΜΑ BATCH 24/9/2014
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	24,7	25	25,3
pH	8,05	8,09	7,97
DO (mg/L)	0,03	0,05	0,04
REDOX (mV)	-238	-	-
MLSS (mg/L)	550	555	390
MLVSS (mg/L)	473	490	365
ΜΕΓΙΣΤΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Cr ⁺⁶ (μg Cr ⁺⁶ / g VSS * h)	149,96	177,26	302,52
ΜΕΓΙΣΤΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ COD (mg COD / g VSS * h)	9,24	7,51	10,85

4.3.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΕΓΙΣΤΩΝ ΡΥΘΜΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΟΞΙΚΟ – ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕ ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Cr⁺⁶ = 1 mg/L

Όπως και στην περίπτωση του αναερόβιου αντιδραστήρα, έτσι και για τον ανοξικό – αναερόβιο, πραγματοποιήθηκαν άλλα τρία πειράματα batch με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 1 mg/L, εκτός των πρώτων που είχαν αρχική συγκέντρωση 200 μg/L. Σκοπός και αυτών των πειραμάτων ήταν ο προσδιορισμός των μέγιστων ρυθμών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι και τα τρία πειράματα διήρκησαν περισσότερο από 24 ώρες,

προκειμένου να εξεταστεί αν απομακρύνεται πλήρως το εξασθενές χρώμιο. Ειδικότερα, το πρώτο διήρκεσε 26 ώρες όπου έγινε αντιληπτό ότι τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης δεν θα είναι ίδια με το αναερόβιο σύστημα, το δεύτερο 49 ώρες, κατά το οποίο έγινε προσπάθεια να αποσαφηνιστεί ο χρόνος μηδενισμού αλλά επειδή εκκρεμούσε και το τελευταίο batch πείραμα τερματίστηκε και το τρίτο που διήρκεσε 74 ώρες και από το οποίο κατέστη σαφές πως το σύστημα δεν μπορεί να ανταπεξέλθει πλήρως παρόλο που η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου έφτασε σε έναν σχετικά ικανοποιητικό ρυθμό. Ωστόσο, σε κανένα από τα τρία πειράματα, τελικά, δεν μηδενίστηκε η τιμή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων batch χρησιμοποιήθηκε μια γυάλινη κωνική φιάλη χωρητικότητας $V = 1 \text{ L}$ (Εικόνα 4.3) και σύστημα ανάμιξης βιομάζας Velp ARE (Εικόνα 4.2). Πιο συγκεκριμένα, ο αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν με 200 mL νερού βρύσης, 300 mL βιομάζας, 615 mL τυρόγαλο, 1,2 mL NH_4Cl , 400 mL K_2HPO_4 , 1,95 mL KNO_3 και 200 mL εξασθενούς χρωμίου.



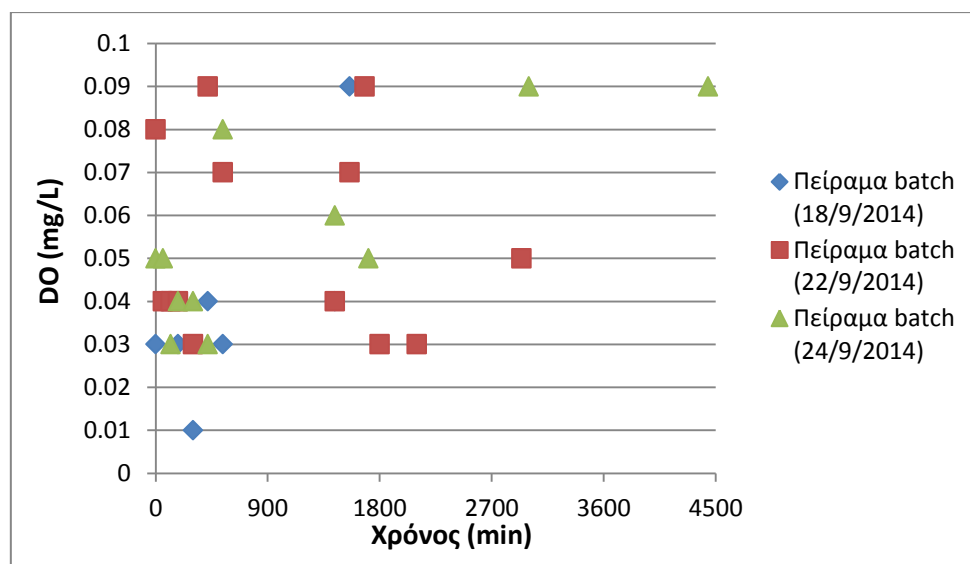
Εικόνα 4.3: Ανοξικός – αναερόβιος αντιδραστήρας με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 1 mg/L

4.3.4.1 Η ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ, ΤΟΥ pH, ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

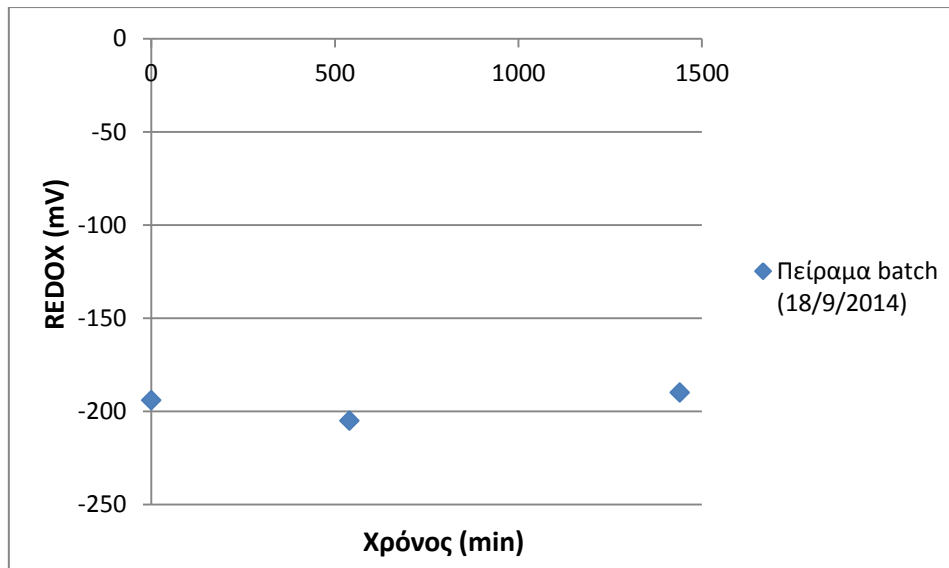
Στον Πίνακα 4.13 παρουσιάζονται και για τα τρία πειράματα η διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH, ενώ στα Διαγράμματα 4.29 και 4.30 η διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής αντίστοιχα. Ωστόσο, είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι όπως και στην περίπτωση των πειραμάτων batch του αναερόβιου αντιδραστήρα με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 1 mg/L, έτσι και εδώ κατά το πρώτο πείραμα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του δυναμικού οξειδοαναγωγής μόνο τη χρονική στιγμή «μηδέν», την 9^η ώρα λειτουργίας του αντιδραστήρα και στο τέλος του 24ωρου κύκλου, λόγω αδυναμίας μετακίνησης της συσκευής μέτρησής του, ενώ στα δύο τελευταία πειράματα δεν πραγματοποιήθηκαν καθόλου μετρήσεις, λόγω του προβλήματος που προέκυψε με το ηλεκτρόδιο της συσκευής του.

Πίνακας 4.13: Η χρονική διακύμανση της θερμοκρασίας και του pH και για τα τρία πειράματα batch

ΧΡΟΝΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ (min)	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)			pH		
	18/9/14	22/9/14	24/9/14	18/9/14	22/9/14	24/9/14
0	25,4	24,6	25,5	7,63	7,74	7,51
60	25	24,6	25,7	7,5	8,01	7,61
120	24,7	24,7	25,4	7,84	8,05	7,81
180	24,3	24,7	25,5	7,69	8,24	7,81
300	24,8	24,7	25,3	8,28	8,3	8,35
420	24,8	25,6	25,5	8,3	8,22	8,34
540	24,9	26,1	25,7	8,48	8,29	8,31
1440	24,1	25,6	24,1	8,53	8,29	8,12
1560	24,3	25,7	-	8,57	8,33	-
1680	-	25,9	-	-	8,37	-
1710	-	-	24,5	-	-	8,1
1800	-	26,4	-	-	8,53	-
2100	-	-	-	-	8,4	-
2940	-	-	-	-	8,31	-
3000	-	-	24,4	-	-	7,94
4440	-	-	22,8	-	-	7,91
Μέσος Όρος	24,7	25,3	24,9	8,09	8,24	7,98



Διάγραμμα 4.29: Η χρονική διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου σε συνάρτηση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch



Διάγραμμα 4.30: Η χρονική διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με το χρόνο και για τα πειράματα batch της 18^{ης} Σεπτεμβρίου

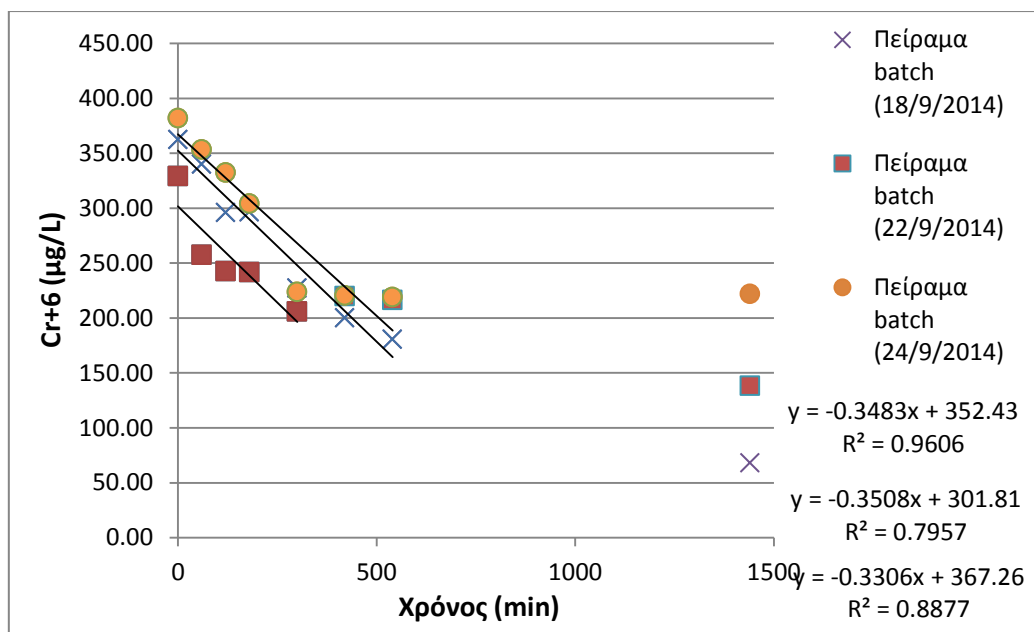
Παρατηρώντας το Διάγραμμα 4.29 προκύπτει ότι η μέση τιμή του διαλυμένου οξυγόνου στο πρώτο πείραμα batch ήταν ίση με 0,04 mg/L, στο δεύτερο με 0,05 mg/L και στο τρίτο με 0,06 mg/L. Επιπλέον, από το Διάγραμμα 4.30 διαπιστώνεται ότι για το πρώτο batch η μέση τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής ήταν ίση με -196 mV, γεγονός που υποδηλώνει ότι είχαν καταναλωθεί τα νιτρικά και επικρατούσαν αναερόβιες συνθήκες στον αντιδραστήρα.

4.3.4.2 Ο ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, που προστίθεντο ήταν 1000 μg/L. Ωστόσο, λόγω της αραίωσης που πραγματοποιούνταν κατά την είσοδό του, η συγκέντρωσή του ήταν διαφορετική. Ο υπολογισμός της γίνεται ως εξής:

$$\text{Αραίωση} = \frac{1000 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{Cr}^{+6} * Q}{V} = \frac{1000 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{Cr}^{+6} * 2 \text{ L}}{5 \text{ L}} = 400 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{Cr}^{+6}$$

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η μείωση του εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια του 24ώρου κύκλου των τριών batch πειραμάτων. Πιο συγκεκριμένα, στο διάγραμμα αυτό δεν παρουσιάζονται οι τιμές του εξασθενούς μετά την ολοκλήρωση του 24ωρου, αφού διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωσή του δεν μειώθηκε περαιτέρω.



Διάγραμμα 4.31: Η μείωση του εξασθενούς χρωμίου σε σχέση με το χρόνο και για τα τρία πειράματα batch

Από το διάγραμμα προκύπτει το συμπέρασμα ότι και στα τρία batch η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου δεν ήταν πλήρης, δηλαδή οι τελικές τιμές της συγκέντρωσής του δεν ήταν μηδενικές. Τέλος, στα δύο τελευταία batch παρατηρείται μια αυξομείωση στην τιμή της συγκέντρωσής του. Ειδικότερα, στο δεύτερο η αυξομείωση αυτή εμφανίζεται μετά τη συμπλήρωση της 7^{ης} ώρας από την τροφοδότηση και την έναρξη της λειτουργίας του αντιδραστήρα, ενώ στο τρίτο μετά τη συμπλήρωση του 24ώρου.

Στη συνέχεια, υπολογίζεται ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου ανοιγμένος ανά g VSS για κάθε batch, χρησιμοποιώντας την κλίση της αντίστοιχης κάθε φορά ευθείας ($\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$) από το Διάγραμμα 4.30.

- Πείραμα batch 18/9/2014:

$$\frac{0,3483 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{350 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 59,71 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

- Πείραμα batch 22/9/2014:

$$\frac{0,3508 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{280 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 75,17 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

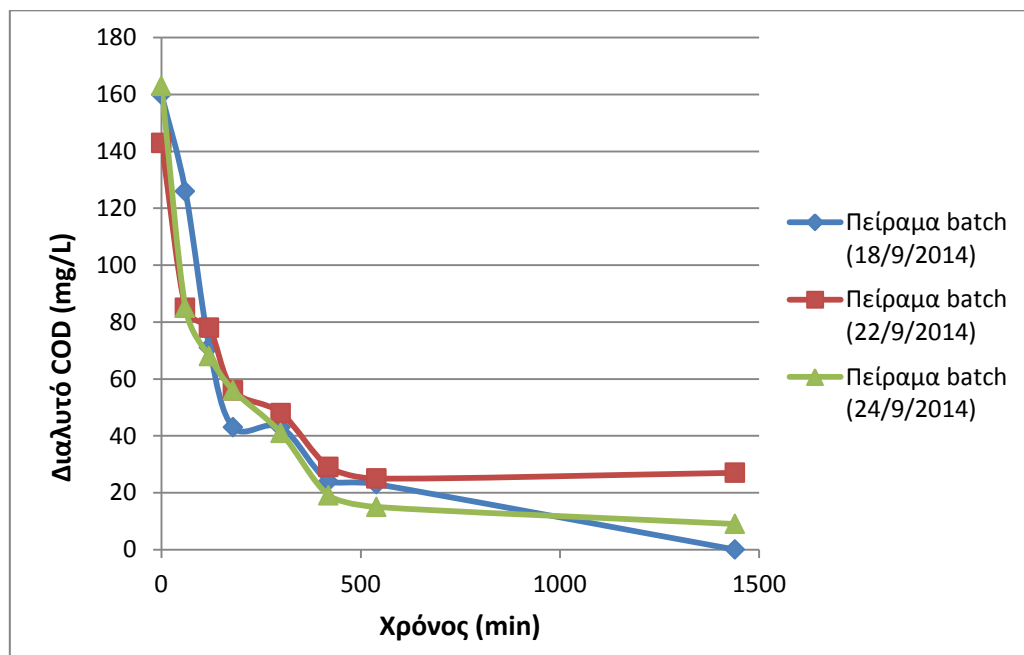
- Πείραμα batch 24/9/2014:

$$\frac{0,3306 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{435 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 45,60 \frac{\mu\text{g Cr}^{+6}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

Ο μέσος όρος των μέγιστων ρυθμών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου των τριών πειραμάτων batch είναι ίσος με 60,16 $\mu\text{g Cr}^{+6} / \text{g VSS} * \text{h}$.

4.3.4.3 Ο ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΥ COD

Στο πρώτο πείραμα batch η τελευταία μέτρηση του διαλυτού COD πραγματοποιήθηκε την 24^η ώρα, στο δεύτερο την 30^η ώρα και στο τρίτο μετά από 28,5 ώρες από την τροφοδότηση και την έναρξη της λειτουργίας του αντιδραστήρα. Στο διάγραμμα που ακολουθεί, ωστόσο, παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD κατά τη διάρκεια του 24ωρου κύκλου των τριών πειραμάτων batch.



Διάγραμμα 4.32: Η χρονική διακύμανση του διαλυτού COD και για τα τρία πειράματα batch

Από το διάγραμμα διαπιστώνεται μία σταδιακή πτώση της συγκέντρωσης του διαλυτού COD και στα τρία πειράματα batch. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι στο πείραμα της 18^{ης} Σεπτεμβρίου και της 23^{ης} Σεπτεμβρίου το διαλυτό COD καταναλώθηκε κυρίως μέσα στις 7 πρώτες ώρες από την τροφοδότηση και την έναρξη της λειτουργίας του αντιδραστήρα, ενώ στο πείραμα της 22^{ης} Σεπτεμβρίου καταναλώθηκε μέσα στις 9 πρώτες ώρες. Στο τέλος του 24ωρου κύκλου, η τιμή της συγκέντρωσης του διαλυτού COD για το πρώτο πείραμα ήταν ίση με 0 mg/L, για το δεύτερο ίση με 27 mg/L, η οποία όμως πρακτικά μηδένισε την 26^η ώρα, ενώ τέλος

για το τρίτο πείραμα ήταν ίση με 9 mg/L, η οποία και αυτή πρακτικά μηδένισε μετά από 28,5 ώρες από την έναρξη της λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Στη συνέχεια, υπολογίζεται ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του διαλυτού COD ανοιγμένος ανά g VSS για κάθε batch.

- Πείραμα batch 18/9/2014:

$$\frac{0,0848 \frac{\text{mg COD}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{350 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 14,54 \frac{\text{mg COD}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

- Πείραμα batch 22/9/2014:

$$\frac{0,0558 \frac{\text{mg COD}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{280 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 11,96 \frac{\text{mg COD}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

- Πείραμα batch 24/9/2014:

$$\frac{0,0726 \frac{\text{mg COD}}{\text{L} * \text{min}} * 60 \frac{\text{min}}{\text{h}}}{435 * 10^{-3} \frac{\text{g VSS}}{\text{L}}} = 10,01 \frac{\text{mg COD}}{\text{h} * \text{g VSS}}$$

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των τριών πειραμάτων batch του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 1 mg/L.

Πίνακας 4.14: Τα αποτελέσματα των τριών πειραμάτων batch του αερόβιου αντιδραστήρα με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 1 mg/L

	ΠΕΙΡΑΜΑ BATCΗ 18/9/2014	ΠΕΙΡΑΜΑ BATCΗ 22/9/2014	ΠΕΙΡΑΜΑ BATCΗ 24/9/2014
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	24,7	25,3	24,9
pH	8,09	8,24	7,98
DO (mg/L)	0,04	0,05	0,06
REDOX (mV)	-196	-	-
MLSS (mg/L)	443	315	455
MLVSS (mg/L)	350	280	435
ΜΕΓΙΣΤΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Cr⁺⁶ (μg Cr⁺⁶ / g VSS * h)	59,71	75,17	45,60
ΜΕΓΙΣΤΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ COD (mg COD / g VSS * h)	12,02	10,33	10,01

4.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

Ένας ακόμη παράγοντας που κρίθηκε αναγκαίος να μελετηθεί, είναι το κατά πόσο το υπερκείμενο υγρό των συστημάτων ήταν σύμφωνο με τα όρια που έχουν οριστεί από την Ελληνική νομοθεσία σχετικά με το χρώμιο στο πόσιμο ή στο αρδευτικό νερό. Επιπλέον, θεωρήθηκε απαραίτητη και η διερεύνηση της σύστασης της ιλύος, που απομακρύνεται, σε χρώμιο, καθώς μπορεί να απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία πριν τη διάθεση της. Για το σκοπό αυτό, διεξήχθησαν πειράματα απομάκρυνσης ολικού και διαλυτού χρωμίου σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας των συστημάτων. Η μέτρηση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου πραγματοποιήθηκε στο ανάμικτο και στο υπερκείμενο υγρό, ενώ η συγκέντρωση του διαλυτού χρωμίου πραγματοποιήθηκε σε διηθημένο δείγμα υπερκείμενου υγρού. Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων του κάθε συστήματος.

4.4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μετρήσεις της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου του αναερόβιου αντιδραστήρα καθώς και οι αποδόσεις του ως προς την απομάκρυνση του ολικού χρωμίου στην αδιήθητη και στη διηθημένη έξοδο. Ο υπολογισμός των αποδόσεων πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της παρακάτω σχέσης:

$$E_{\text{ολικό χρώμιο}} = \frac{\text{TCr}_{(\text{in})} - \text{Τιμή εξόδου}}{\text{TCr}_{(\text{in})}} = \frac{200 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{TCr} - \text{Τιμή εξόδου}}{200 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{TCr}}$$

Πίνακας 4.15: Οι μετρήσεις του ολικού χρωμίου και η επί της εκατό απόδοση ως προς την απομάκρυνσή του

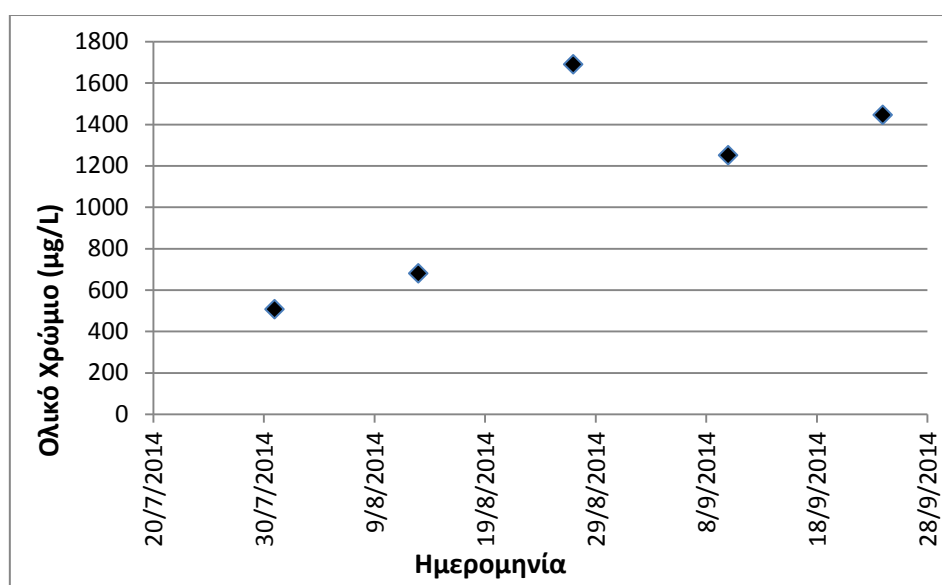
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ MLSS (μg/L)	ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ ΕΚΡΟΗΣ (μg/L)	ΕΚΡΟΗ ΔΙΗΘΗΜΕΝΗ (μg/L)	ΑΠΟΔΟΣΗ ΩΣ ΠΡΟΣ Cr_{out}	ΑΠΟΔΟΣΗ ΔΙΗΘΗΜΕΝΟΥ Cr_{out}
31/7/2014	507	180	99	10,00%	50,50%
13/8/2014	680	135	44	32,50%	78,00%
27/8/2014	1690	89	29	55,50%	85,50%
10/9/2014	1250	160	97	20,00%	51,50%
24/9/2014	1445	103	22	48,50%	89,00%
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ				33,30%	70,90%

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι οι μετρήσεις του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό ήταν κατά πολύ μεγαλύτερες από την ποσότητα του εξασθενούς που προστίθεντο καθημερινά, αφού οι μικροοργανισμοί συσώρευαν

στο εσωτερικό τους χρώμιο, υπό τη μορφή του τρισθενούς. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η μέση απόδοση ως προς το ολικό χρώμιο της εκροής ήταν χαμηλή της τάξης του 33,30%, ενώ ως προς το ολικό χρώμιο της διηθημένης εκροής ήταν σε υψηλά σχετικά επίπεδα της τάξης του 70,90%.

4.4.1.1 ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ ΑΝΑΜΙΚΤΟΥ ΥΓΡΟΥ

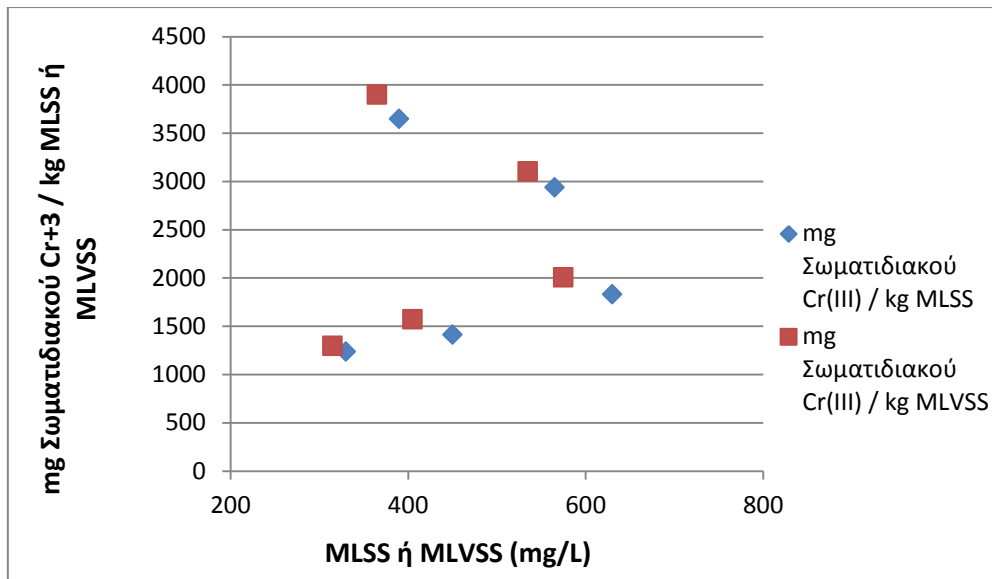
Η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του αναερόβιου αντιδραστήρα παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.33: Η χρονική διακύμανση του ολικού χρωμίου του ανάμικτου υγρού του αναερόβιου αντιδραστήρα

Από το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνεται ότι οι τιμές της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό κυμαίνονταν από 507 μg/L έως 1690 μg/L.

Ένας άλλος παράγοντας που είναι απαραίτητο να υπολογιστεί είναι το ποσοστό σωματιδιακού χρωμίου στη λάσπη, το οποίο δε θα πρέπει να ξεπερνάει τα όρια αγροτικής διάθεσης, που ορίζει η νομοθεσία. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η συσχέτιση της αναλογίας του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου στη λάσπη με την ποσότητα των ολικών και των οργανικών αιωρούμενων στερεών.

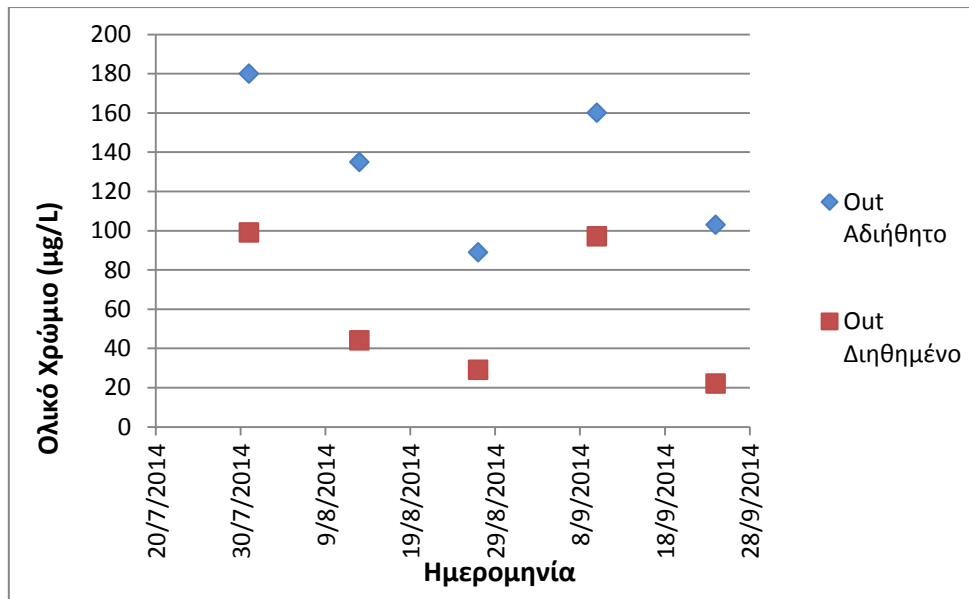


Διάγραμμα 4.34: Η συσχέτιση του λόγου του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου ανά βιομάζα για τον αναερόβιο αντιδραστήρα

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνεται ότι η συγκέντρωση του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου στη λάσπη κυμαινόταν από 1236 mg σωματιδιακού Cr^{+3} / kg MLSS (1295 mg σωματιδιακού Cr^{+3} / kg MLVSS αντίστοιχα) έως 3649 mg σωματιδιακού Cr^{+3} / kg MLSS (3899 mg σωματιδιακού Cr^{+3} / kg MLVSS αντίστοιχα). Κατά συνέπεια, όλες οι μετρήσεις ξεπερνούσαν κατά πολύ τα όρια αγροτικής διάθεσης της παραγόμενης λάσπης που είναι τα 500 mg σωματιδιακού Cr^{+3} / kg MLSS γι' αυτό και κρίνεται απαραίτητη η διάθεση της λάσπης του συγκεκριμένου συστήματος σε ειδικό χώρο υγειονομικής ταφής αποβλήτων. Ωστόσο, δεν τίθεται θέμα τοξικότητας, αφού το χρώμιο βρίσκεται υπό τη μορφή του τρισθενούς χρωμίου.

4.4.1.2 ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ ΕΞΟΔΟΥ

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού και του διαλυτού χρωμίου στην έξοδο για τον αναερόβιο αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 4.35: Η χρονική διακύμανση του ολικού και του διαλυτού χρωμίου στην έξοδο του αναερόβιου αντιδραστήρα

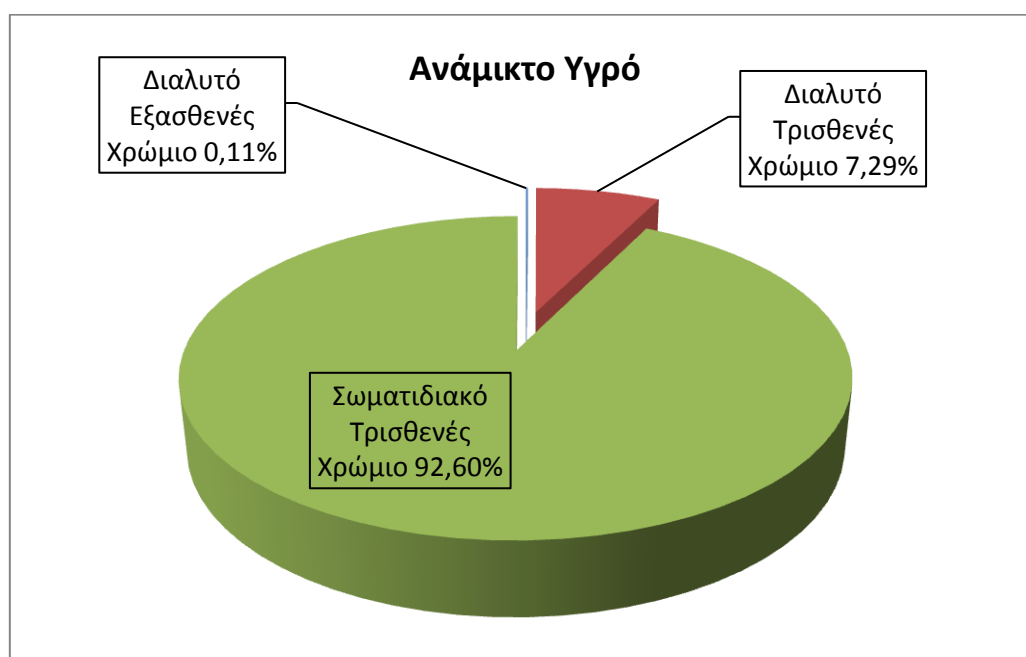
Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι οι τιμές της συγκέντρωσης του διαλυτού χρωμίου είναι σταθερά μικρότερες από αυτές του ολικού, γεγονός που επιβεβαιώνει την αξιοπιστία των μετρήσεων. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι η μέση συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο αδιήθητο υπερκείμενο υγρό ήταν 145,4 μg/L, με συνέπεια να μην πληρούνται τα νομοθετικά όρια σχετικά με το ολικό χρώμιο στο νερό που προορίζεται για αρδευτική χρήση (όριο: 100 μg/L). Τέλος, παρατηρείται ότι η μέση συγκέντρωση του χρωμίου στο διηθημένο υπερκείμενο υγρό ήταν 58,2 μg/L, με συνέπεια να μην πληρούνται τα νομοθετικά όρια σχετικά με το ολικό χρώμιο στο νερό που προορίζεται για υδρευτική χρήση (όριο: 50 μg/L), ενώ για αρδευτική χρήση πληρούνται (όριο: 100 μg/L).

4.4.1.3 ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το χρώμιο παρουσιάζεται υπό δύο μορφές: ως εξασθενές, το οποίο συναντάται στη φύση σε διαλυτή μορφή και σπάνια σε σωματιδιακή και ως τρισθενές, το οποίο εντοπίζεται σε σωματιδιακή μορφή και ορισμένες φορές σε διαλυτή. Για τον υπολογισμό της ποσοτικοποίησης των μορφών του χρωμίου, το σωματιδιακό εξασθενές χρώμιο θεωρήθηκε αμελητέο και ίσο με μηδέν. Κατά συνέπεια, ως ολικό χρώμιο θεωρείται το άθροισμα του διαλυτού εξασθενούς, του διαλυτού τρισθενούς και του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου. Το διαλυτό εξασθενές χρώμιο είναι εκείνο που μετριόταν στο διηθημένο υπερκείμενο υγρό με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR 2800 (παράγραφος 3.5.6). Το ολικό τρισθενές χρώμιο υπολογίζεται αφαιρώντας από το ολικό χρώμιο του ανάμικτου υγρού το διαλυτό εξασθενές, ενώ το διαλυτό τρισθενές χρώμιο υπολογίζεται αφαιρώντας από το ολικό χρώμιο του διηθημένου υπερκείμενου υγρού το διαλυτό εξασθενές χρώμιο. Τέλος, το

σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο στο ανάμικτο υγρό υπολογίζεται από τη διαφορά του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου από το ολικό τρισθενές, ενώ στην έξοδο από τη διαφορά του ολικού χρωμίου του διηθημένου υπερκείμενου υγρού από το αδιάηθτο υπερκείμενο υγρό.

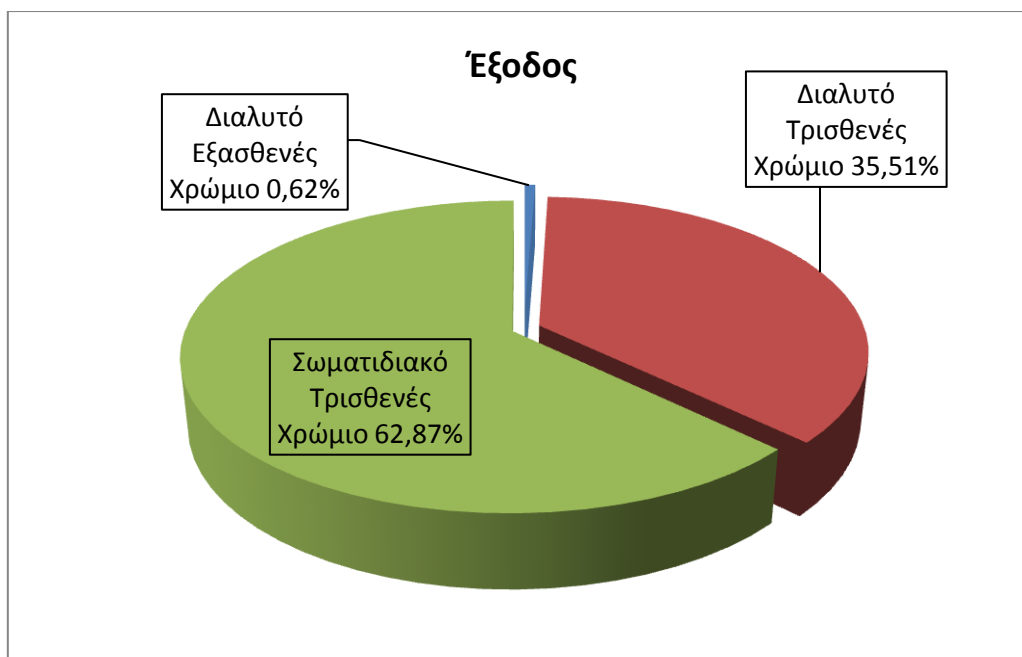
Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα ποσοστά και οι μορφές του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό για τον αναερόβιο αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 4.36: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του αναερόβιου αντιδραστήρα

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα, γίνεται αντιληπτό ότι η κυρίαρχη μορφή χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του αναερόβιου αντιδραστήρα είναι το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο, το οποίο αντιστοιχεί σε ποσοστό 92,60%. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές, το οποίο συσσωρεύεται στη βιομάζα κατά το μεγαλύτερο ποσοστό του. Τέλος, παρατηρείται ότι το διαλυτό τρισθενές χρώμιο βρίσκεται σε ποσοστό 7,29%, ενώ το διαλυτό εξασθενές μόλις σε 0,11%, γεγονός που επιβεβαιώνει την απομάκρυνσή του από το σύστημα.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται τα ποσοστά και οι μορφές του ολικού χρωμίου στην έξοδο του συστήματος.



Διάγραμμα 4.37: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στην έξοδο του αναερόβιου αντιδραστήρα

Από το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνεται ότι και στην περίπτωση της εξόδου του συστήματος, η επικρατούσα μορφή χρωμίου είναι το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο με ποσοστό 62,87%. Ωστόσο, το ποσοστό αυτό είναι αρκετά μειωμένο από το αντίστοιχο του ανάμικτου υγρού, αφού η περιεκτικότητα της εξόδου σε μικροοργανισμούς είναι μικρή. Τέλος, παρατηρείται ότι το διαλυτό τρισθενές χρώμιο στην έξοδο βρίσκεται σε ποσοστό 35,51%, δηλαδή αυξήθηκε σε σχέση με αυτό του ανάμικτου υγρού, ενώ το εξαθενές χρώμιο βρίσκεται σε ποσοστό 0,62%.

4.4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΟΛΙΚΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΝΟΞΙΚΟ – ΑΝΑΕΡΟΒΙΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μετρήσεις της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα καθώς και οι αποδόσεις του ως προς την απομάκρυνση του ολικού χρωμίου στην αδιήθητη και στη διηθημένη έξοδο. Ο υπολογισμός των αποδόσεων πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της παρακάτω σχέσης:

$$E_{\text{ολικό χρώμιο}} = \frac{\text{TCr}_{(\text{in})} - \text{Τιμή εξόδου}}{\text{TCr}_{(\text{in})}} = \frac{200 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{TCr} - \text{Τιμή εξόδου}}{200 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \text{TCr}}$$

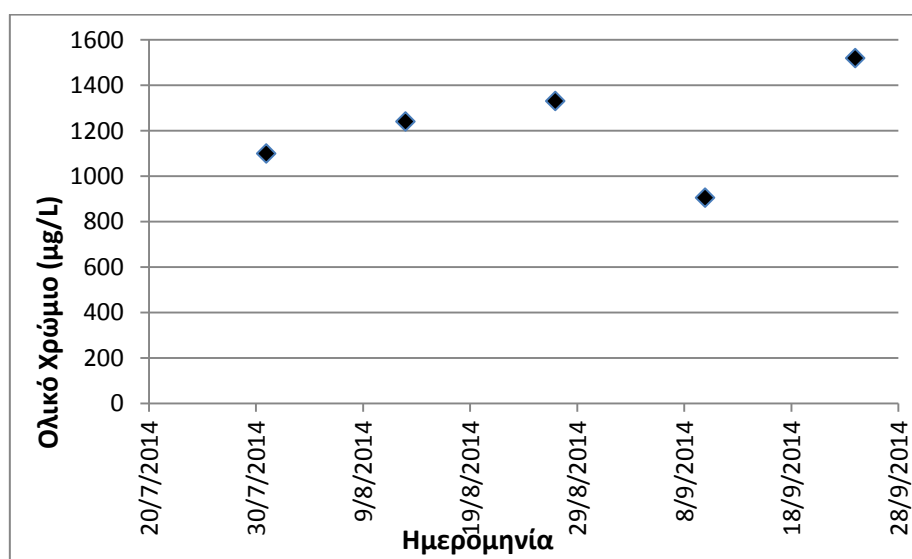
Πίνακας 4.16: Οι μετρήσεις του ολικού χρωμίου και η επί της εκατό απόδοση ως προς την απομάκρυνσή του

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ MLSS (μg/L)	ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ ΕΚΡΟΗΣ (μg/L)	ΕΚΡΟΗ ΔΙΗΘΗΜΕΝΗ (μg/L)	ΑΠΟΔΟΣΗ ΩΣ ΠΡΟΣ Cr _{out}	ΑΠΟΔΟΣΗ ΔΙΗΘΗΜΕΝΟΥ Cr _{out}
31/7/2014	1100	40	20	80,00%	90,00%
13/8/2014	1240	52	10	74,00%	95,00%
27/8/2014	1330	37	23	81,50%	88,50%
10/9/2014	905	79	77	60,50%	61,50%
24/9/2014	1520	44	17	78,00%	91,50%
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ				74,80%	85,30%

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι οι μετρήσεις του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό ήταν κατά πολύ μεγαλύτερες από την ποσότητα του εξασθενούς που προστίθεντο καθημερινά, αφού οι μικροοργανισμοί συσσωρεύουν στο εσωτερικό τους χρώμιο, υπό τη μορφή του τρισθενούς. Επιπλέον, παρατηρείται ότι τόσο η μέση απόδοση ως προς το ολικό χρώμιο της εκροής όσο και η μέση απόδοση ως προς το ολικό χρώμιο της διηθημένης εκροής ήταν αρκετά υψηλές της τάξης του 74,80% και του 85,30% αντίστοιχα.

4.4.2.1 ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ ΑΝΑΜΙΚΤΟΥ ΥΓΡΟΥ

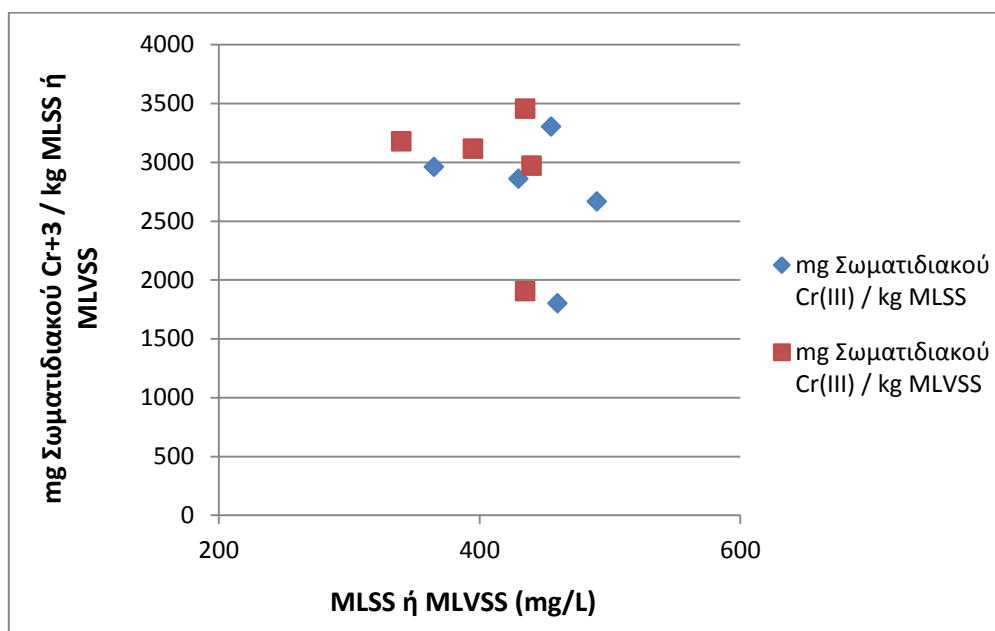
Η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.38: Η χρονική διακύμανση του ολικού χρωμίου του ανάμικτου υγρού του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα

Από το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνεται ότι οι τιμές της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό κυμαίνονταν από 905 $\mu\text{g/L}$ έως 1520 $\mu\text{g/L}$.

Ένας άλλος παράγοντας που είναι απαραίτητο να υπολογιστεί είναι το ποσοστό σωματιδιακού χρωμίου στη λάσπη, το οποίο δε θα πρέπει να ξεπερνάει τα όρια αγροτικής διάθεσης, που ορίζει η νομοθεσία. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η συσχέτιση της αναλογίας του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου στη λάσπη με την ποσότητα των ολικών και των οργανικών αιωρούμενων στερεών.

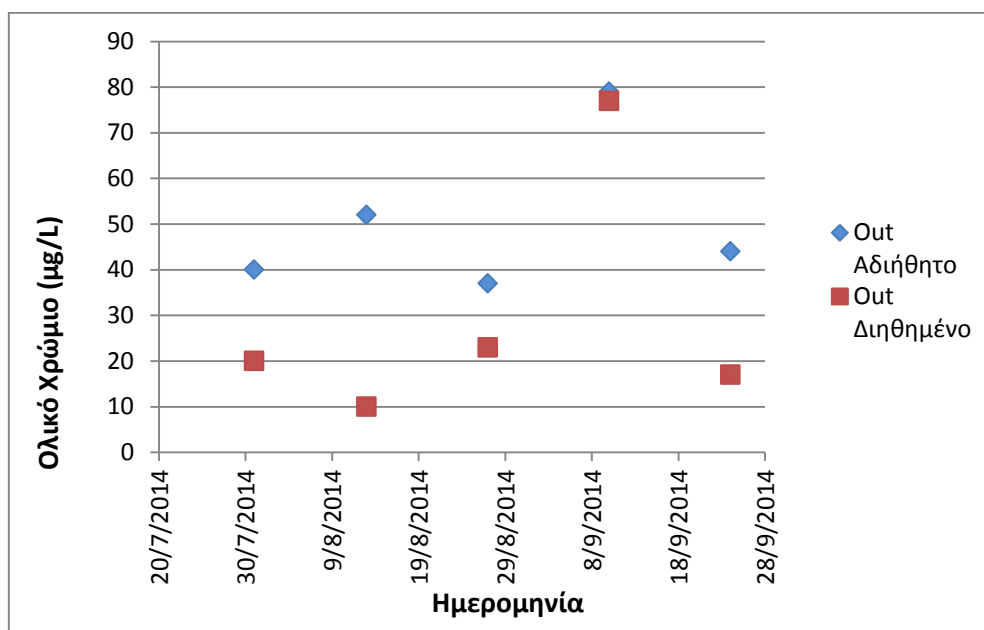


Διάγραμμα 4.39: Η συσχέτιση του λόγου του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου ανά βιομάζα για τον ανοξικό – αναερόβιο αντιδραστήρα

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνεται ότι η συγκέντρωση του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου στη λάσπη κυμαινόταν από 1800 mg σωματιδιακού Cr^{+3} / kg MLSS (1903 mg σωματιδιακού Cr^{+3} / kg MLVSS αντίστοιχα) έως 3303 mg σωματιδιακού Cr^{+3} / kg MLSS (3455 mg σωματιδιακού Cr^{+3} / kg MLVSS αντίστοιχα). Κατά συνέπεια, όλες οι μετρήσεις ξεπερνούσαν κατά πολύ τα όρια αγροτικής διάθεσης της παραγόμενης λάσπης που είναι τα 500 mg σωματιδιακού Cr^{+3} / kg MLSS γι' αυτό και κρίνεται απαραίτητη η διάθεση της λάσπης του συγκεκριμένου συστήματος σε ειδικό χώρο υγειονομικής ταφής αποβλήτων. Ωστόσο, δεν τίθεται θέμα τοξικότητας, αφού το χρώμιο βρίσκεται υπό τη μορφή του τρισθενούς χρωμίου.

4.4.2.2 ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ ΕΞΟΔΟΥ

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ολικού και του διαλυτού χρωμίου στην έξοδο για τον ανοξικό-αναερόβιο αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 4.40: Η χρονική διακύμανση του ολικού και του διαλυτού χρωμίου στην έξοδο του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα

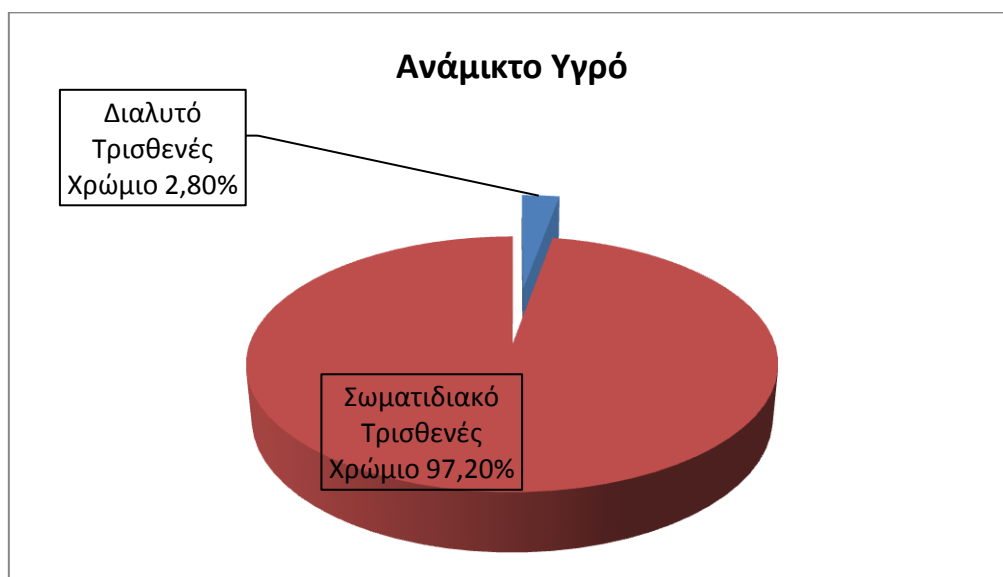
Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι οι τιμές της συγκέντρωσης του διαλυτού χρωμίου είναι σταθερά μικρότερες από αυτές του ολικού, γεγονός που επιβεβαιώνει την αξιοπιστία των μετρήσεων. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι η μέση συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο αδιάθητο υπερκείμενο υγρό ήταν 50,4 µg/L, με συνέπεια να πληρούνται τα νομοθετικά όρια σχετικά με το ολικό χρώμιο στο νερό που προορίζεται για αρδευτική χρήση (όριο: 100 µg/L). Τέλος, παρατηρείται ότι η μέση συγκέντρωση του χρωμίου στο διηθημένο υπερκείμενο υγρό ήταν 29,4 µg/L, με συνέπεια να πληρούνται τα νομοθετικά όρια σχετικά με το ολικό χρώμιο στο νερό που προορίζεται τόσο για υδρευτική χρήση (όριο: 50 µg/L) όσο και για αρδευτική.

4.4.2.3 ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το χρώμιο παρουσιάζεται υπό δύο μορφές: ως εξασθενές, το οποίο συναντιέται στη φύση σε διαλυτή μορφή και σπάνια σε

σωματιδιακή και ως τρισθενές, το οποίο εντοπίζεται σε σωματιδιακή μορφή και ορισμένες φορές σε διαλυτή. Για τον υπολογισμό της ποσοτικοποίησης των μορφών του χρωμίου, το σωματιδιακό εξασθενές χρώμιο θεωρήθηκε αμελητέο και ίσο με μηδενικό. Κατά συνέπεια, ως ολικό χρώμιο θεωρείται το άθροισμα του διαλυτού εξασθενούς, του διαλυτού τρισθενούς και του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου. Το διαλυτό εξασθενές χρώμιο είναι εκείνο που μετριόταν στο διηθημένο υπερκείμενο υγρό με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου ορατού φωτός τύπου HACH LANGE DR 2800 (παράγραφος 3.5.6). Το ολικό τρισθενές χρώμιο υπολογίζεται αφαιρώντας από το ολικό χρώμιο του ανάμικτου υγρού το διαλυτό εξασθενές, ενώ το διαλυτό τρισθενές χρώμιο υπολογίζεται αφαιρώντας από το ολικό χρώμιο του διηθημένου υπερκείμενου υγρού το διαλυτό εξασθενές χρώμιο. Τέλος, το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο στο ανάμικτο υγρό υπολογίζεται από τη διαφορά του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου από το ολικό τρισθενές, ενώ στην έξοδο από τη διαφορά του ολικού χρωμίου του διηθημένου υπερκείμενου υγρού από το αδιάθητο υπερκείμενο υγρό.

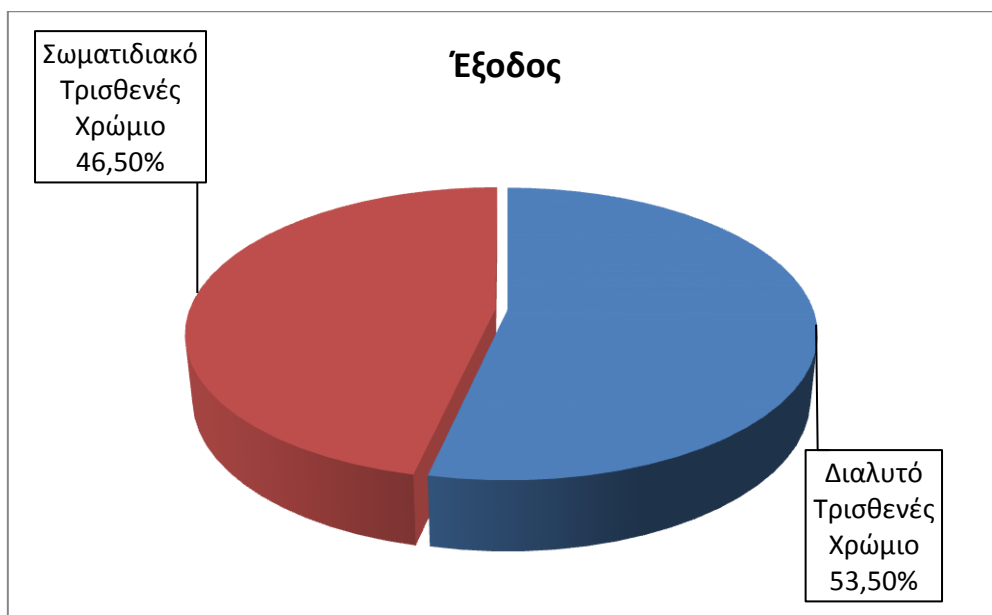
Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα ποσοστά και οι μορφές του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα.



Διάγραμμα 4.41: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα, γίνεται αντιληπτό ότι η κυρίαρχη μορφή χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του ανοξικού-αναερόβιου αντιδραστήρα είναι το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο, το οποίο αντιστοιχεί σε ποσοστό 97,20%. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές, το οποίο συσσωρεύεται στη βιομάζα κατά το μεγαλύτερο ποσοστό του. Τέλος, παρατηρείται ότι το διαλυτό τρισθενές χρώμιο βρίσκεται σε ποσοστό 2,80%, ενώ το διαλυτό εξασθενές σε 0%.

Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζονται τα ποσοστά και οι μορφές του ολικού χρωμίου στην έξοδο του συστήματος.



Διάγραμμα 4.42: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στην έξοδο του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα

Από το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνεται ότι η επικρατούσα μορφή χρωμίου είναι το διαλυτό τρισθενές χρώμιο με ποσοστό 53,50%, σε αντίθεση με την περίπτωση του ανάμικτου υγρού. Επιπλέον, προκύπτει ότι το ποσοστό του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου είναι ίσο με 46,50%, δηλαδή αρκετά μικρότερο από το αντίστοιχο του ανάμικτου υγρού, αφού η περιεκτικότητα της εξόδου σε μικροοργανισμούς είναι μικρή. Τέλος, παρατηρείται ότι το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται σε ποσοστό 0%.

4.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

4.5.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥΣ

Στην ενότητα αυτή συνοψίζονται και συγκρίνονται τα αποτελέσματα σχετικά με τη λειτουργία και την απόδοση του αναερόβιου και του ανοξικού – αναερόβιου συστήματος ως προς την απομάκρυνση χρωμίου.

4.5.1.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗ

ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ

Στον Πίνακα 4.17 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά λειτουργίας και τα πειραματικά αποτελέσματα του κάθε συστήματος, που τροφοδοτούνταν με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 200 µg/L.

Πίνακας 4.17: Λειτουργικές παράμετροι και των δύο συστημάτων

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ – ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ	ΑΝΟΞΙΚΟΣ – ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ
ΠΑΡΟΧΗ ΕΙΣΟΔΟΥ (L)	3	2
COD_{in} (mg/L)	200	200
Cr⁺⁶_{in} (µg/L)	200	200
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	26,5	26,2
pH	7,10	7,18
DO (mg/L)	0,04	0,05
REDOX (mV)	-197	-225
MLSS (mg/L)	524	444
MLVSS (mg/L)	435	367
TSS_{out} (mg/L)	46	32
Cr⁺⁶_{out} (µg/L)	0,56	0,13
ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Cr⁺⁶ (%)	99,7	99,9
ΔΙΑΛΥΤΟ COD_{out} (mg/L)	12,5	11,8
ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ COD (%)	93,7	94,1
Y_{παρατηρούμενο} (mg VSS / mg COD)	0,48	0,25
Y_{πραγματικό} (mg VSS / mg COD)	0,58	0,30

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι τα δύο συστήματα λειτούργησαν με διαφορετική αρχική συνθήκη λόγω διαφορετικής διάταξης των βιοαντιδραστήρων (διαφορετική παροχή εισόδου) ωστόσο η αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου και υποστρώματος ήταν ίδια και καθώς και οι μέσες τιμές της θερμοκρασίας, του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής και του διαλυμένου οξυγόνου δε διέφεραν και πολύ μεταξύ τους. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι τα ολικά αιωρούμενα και τα οργανικά αιωρούμενα στερεά ήταν περισσότερα στο αναερόβιο σύστημα απ' ότι στο ανοξικό – αναερόβιο, γεγονός που ήταν αναμενόμενο, αφού η ποσότητα της τροφής που προστίθεντο στο δεύτερο σύστημα ήταν μικρότερη. Το ίδιο παρατηρείται και για τα στερεά στην έξοδο, η συγκέντρωση των οποίων βέβαια θεωρείται αρκετά μικρή και για τα δύο συστήματα.

Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι ο συντελεστής παραγωγής βιομάζας τόσο για το αναερόβιο όσο και για το ανοξικό – αναερόβιο σύστημα ήταν μεγαλύτερος από τις

αναμενόμενες τιμές, γεγονός που πιθανώς να οφείλεται στη σύσταση του τυρόγαλου. Η δε μεγαλύτερη τιμή του αναερόβιου αντιδραστήρα σε σχέση μ' εκείνη του ανοξικού – αναερόβιου ενδεχομένως να είναι αποτέλεσμα της διαφορετικής τροφοδοσίας των δύο συστημάτων και κατ' επέκταση της διαφορετικής ποσότητας της βιομάζας τους. Ένα άλλο συμπέρασμα που προκύπτει από τον Πίνακα 4.17 είναι ότι η απόδοση και των δύο συστημάτων ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητική. Πιο συγκεκριμένα, το εξασθενές χρώμιο απομακρύνεται κατά τουλάχιστον 99,5% και στα δύο συστήματα. Τέλος, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του διαλυτού COD στην έξοδο, όπως και το ποσοστό απομάκρυνσής του διατηρήθηκαν στα ίδια επίπεδα και για τα δύο συστήματα.

4.5.1.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ BATCH

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα λειτουργικά χαρακτηριστικά και τα αποτελέσματα των 12 batch πειραμάτων με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 200 μg/L και 1 mg/L.

Πίνακας 4.18: Λειτουργικές παράμετροι των πειραμάτων batch των δύο συστημάτων

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ – ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	BATCH ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ (Cr⁺⁶ = 200 μg/L)	BATCH ΑΝΟΞΙΚΟΥ – ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ (Cr⁺⁶ = 200 μg/L)	BATCH ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ (Cr⁺⁶ = 1 mg/L)	BATCH ΑΝΟΞΙΚΟΥ – ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΥ (Cr⁺⁶ = 1 mg/L)
ΠΑΡΟΧΗ ΕΙΣΟΔΟΥ (L)	3	2	0,3	0,2
COD_{in} (mg/L)	200	200	200	200
Cr⁺⁶_{in} (μg/L)	200	200	1000	1000
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	26,2	25,9	25	25
pH	7,28	7,27	8,03	8,10
DO (mg/L)	0,03	0,03	0,04	0,05
REDOX (mV)	-249	-253	-238	-196
MLSS (mg/L)	486	422	511	414
MLVSS (mg/L)	429	356	450	354
TSS_{out} (mg/L)	45	34	40	23
ΜΕΓΙΣΤΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Cr⁺⁶ (μg Cr⁺⁶ / g VSS * h)	179,11	127,91	209,91	60,16
ΜΕΓΙΣΤΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ COD (mg COD / g VSS * h)	7,57	10,84	9,20	12,17

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι στα πειράματα batch τόσο του αναερόβιου όσο και του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 200 µg/L, οι τιμές της θερμοκρασίας, του pH, του διαλυμένου οξυγόνου και του δυναμικού οξειδοαναγωγής δε διαφέρουν ιδιαίτερα μεταξύ τους. Το ίδιο παρατηρείται και για τα πειράματα batch με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 1 mg/L. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι τα ολικά αιωρούμενα και τα οργανικά αιωρούμενα στερεά ήταν περισσότερα στον αναερόβιο αντιδραστήρα απ’ ότι στον ανοξικό – αναερόβιο σε όλα τα batch ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, γεγονός που ήταν αναμενόμενο, αφού η παροχή εισόδου και συνεπώς η ποσότητα της τροφής που προστίθεντο στον ανοξικό – αναερόβιο αντιδραστήρα ήταν μικρότερη. Το ίδιο παρατηρείται και για τα στερεά στην έξοδο, η συγκέντρωση των οποίων βέβαια θεωρείται αρκετά μικρή σε όλα τα πειράματα batch.

Όσον αφορά το μέγιστο ρυθμό απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου παρατηρείται τόσο για τα batch με αρχική συγκέντρωση 200 µg Cr⁺⁶/L όσο και για εκείνα με αρχική συγκέντρωση 1 mg Cr⁺⁶/L, ότι μεγαλύτερος είναι εκείνος που αντιστοιχεί στον αναερόβιο αντιδραστήρα. Το γεγονός αυτό, ωστόσο δε σημαίνει απαραίτητα ότι υπερτερεί το αναερόβιο σύστημα έναντι του ανοξικού – αναερόβιου, διότι αφενός στα batch με συγκέντρωση 200 µg Cr⁺⁶/ L, η απομάκρυνση του και από τους 2 αντιδραστήρες άγγιξε το 100% και αφετέρου η αρχική συνθήκη παροχής εισόδου των συστημάτων διέφερε. Τέλος, ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του COD ήταν μεγαλύτερος στον ανοξικό – αναερόβιο αντιδραστήρα και στα batch με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 200 µg/L και στα batch με αρχική συγκέντρωση 1 mg/L. Και αυτή βέβαια η παρατήρηση δε σημαίνει την υπεροχή του ανοξικού – αναερόβιου συστήματος, ως προς την απομάκρυνση αυτή τη φορά του διαλυτού COD, αφού στο τέλος του κάθε πειράματος είχε σχεδόν καταναλωθεί πλήρως από κάθε σύστημα.

4.5.1.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα του ολικού χρωμίου και των δύο συστημάτων που μελετήθηκαν.

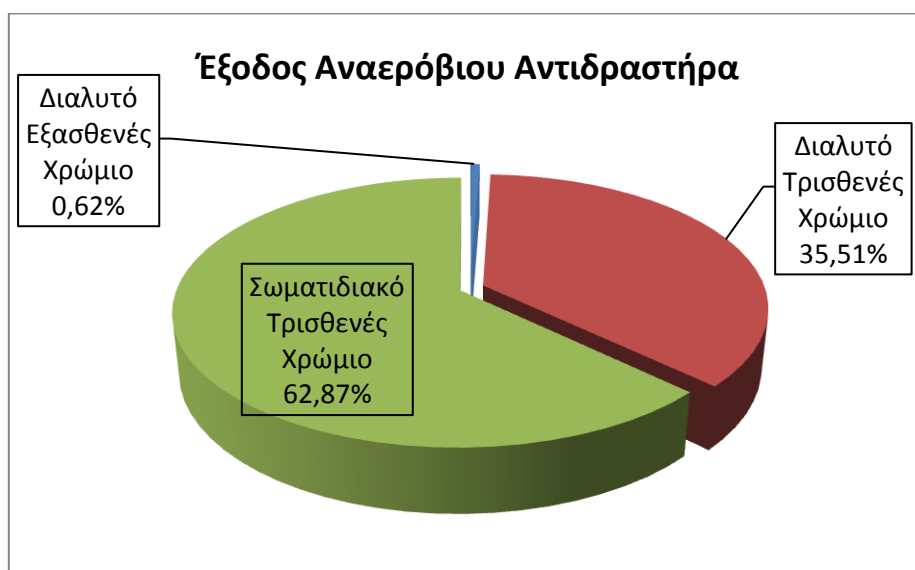
Πίνακας 4.19: Αποτελέσματα ολικού χρωμίου και των δύο συστημάτων

	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ	ΑΝΟΞΙΚΟΣ – ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ
ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ MLSS (µg/L)	1114,4	1219
ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ ΕΚΡΟΗΣ (µg/L)	133,4	50,4
ΔΙΗΘΗΜΕΝΗ ΕΚΡΟΗ (µg/L)	58,2	29,4
ΑΠΟΔΟΣΗ ΩΣ ΠΡΟΣ Cr_{out} (%)	33,30	74,80
ΑΠΟΔΟΣΗ ΔΙΗΘΗΜΕΝΟΥ Cr_{out} (%)	70,90	85,30
mg ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟΥ Cr⁺³ / kg MLSS	2214	2718
mg ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟΥ Cr⁺³ / kg MLVSS	2375	2924

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι το ολικό χρώμιο στο ανάμικτο υγρό ήταν αρκετά υψηλό και στα δύο συστήματα, με μικρή σχετικά διαφορά μεταξύ τους. Αντίθετα το ολικό χρώμιο στο αδιάθετο υγρό της εξόδου του αναερόβιου συστήματος διέφερε πολύ από το αντίστοιχο του ανοξικού – αναερόβιου και συγκεκριμένα ήταν πολύ μεγαλύτερο. Το ίδιο διαπιστώνεται και για το ολικό χρώμιο στο διηθημένο υγρό της εξόδου, το οποίο μάλιστα στον αναερόβιο αντιδραστήρα ήταν περίπου το διπλάσιο από εκείνο του ανοξικού – αναερόβιου. Ένα ακόμη συμπέρασμα που παρατηρείται από τον Πίνακα 4.19 είναι ότι η απόδοση ως προς το ολικό χρώμιο της διηθημένης αλλά και της αδιάθετης εξόδου ήταν πολύ μεγαλύτερη στον ανοξικό – αναερόβιο αντιδραστήρα απ’ ότι στον αναερόβιο.

Όσον αφορά τώρα την περιεκτικότητα του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου ανά βιομάζα διαπιστώνεται ότι ο αναερόβιος αντιδραστήρας διέθετε λιγότερο επιβαρυσμένη λάσπη από τον ανοξικό – αναερόβιο αντιδραστήρα, με μικρή βέβαια διαφορά μεταξύ τους. Παρόλα αυτά, η τιμή της περιεκτικότητας του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου ανά βιομάζα και στα δύο συστήματα θεωρείται αρκετά υψηλή σε σχέση με τα επιτρεπόμενα νομοθετικά όρια, με αποτέλεσμα να κρίνεται απαραίτητη η διάθεση της λάσπης τους σε χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι έξοδοι και των δύο συστημάτων .





Διάγραμμα 4.43 και 4.44: Ποσοτικοποίηση των μορφών του χρωμίου στην έξοδο των δύο συστημάτων

Από τα παραπάνω σχήματα διαπιστώνεται ότι στο πρώτο σύστημα η κυρίαρχη μορφή χρωμίου στην έξοδο ήταν το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο, ενώ στο δεύτερο σύστημα ήταν το διαλυτό τρισθενές. Επιπλέον, παρατηρείται ότι το διαλυτό εξασθενές χρώμιο στον ανοξικό – αναερόβιο αντιδραστήρα έχει πλήρως αναχθεί σε τρισθενές, ενώ στον αναερόβιο αντιδραστήρα αποτελεί μόλις το 0,62% του ολικού χρωμίου, το οποίο πρακτικά είναι επίσης μηδέν.

4.5.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ $Cr^{+6} = 200 \mu g/L$ ΜΕ ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

Στην ενότητα αυτή γίνεται προσπάθεια αξιολόγησης της λειτουργίας των συστημάτων που εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, συγκρίνοντάς τα με προηγούμενα εργαστηριακά συστήματα που λειτούργησαν στο πλαίσιο άλλων διπλωματικών και μεταπτυχιακών εργασιών (Νύκταρη, 2012; Καβαλλάρη, 2012; Καλδής, 2012; Μπερτόλη, 2013) με αντικείμενο τη βιολογική επεξεργασία των υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση του εξασθενούς και του ολικού χρωμίου. Τα συστήματα SBR ενεργού ιλύος με τα οποία πραγματοποιήθηκε η σύγκριση, λειτούργησαν με χαμηλές συγκεντρώσεις βιομάζας και τροφοδοτούνταν με υπόστρωμα γάλα ή με 4/5 ζάχαρης και 1/5 γάλα.

Πίνακας 4.20: Σύνοψη λειτουργικών παραμέτρων για τα συστήματα που μελετήθηκαν ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς και του ολικού χρωμίου

	ΑΝΟΞΙΚΟΣ –	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ			ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ			ΑΝΟΞΙΚΟΣ –	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ	ΑΝΟΞΙΚΟΣ –
	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ	2	3	4	5	6	7	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ	9	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΠΑΡΟΧΗ ΕΙΣΟΔΟΥ (L)	5	3	3	3	3	3	3	3	3	2
ΥΡΑΥΛΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ (m³ λημμάτων * d / m³ αντιδραστήρα)	0,67	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,62		
ΤΡΟΦΗ	Γάλα	Γάλα	Γάλα	Γάλα	80% Ζάχαρη και 20% Γάλα	80% Ζάχαρη και 20% Γάλα	80% Ζάχαρη και 20% Γάλα	80% Ζάχαρη και 20% Γάλα	Τυρόγαλο	Τυρόγαλο
Θ_c (d)	3	10	10	10	10	10	10	10	10	10
COD_{in} (mg/L)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Cr⁺⁶_{in} (μg/L)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
T (°C)	29,9	17,4	12	33,8	23	33	18,6	20,2	26,5	26,2
pH	7,5	7,3	7,3	7,4	6,9-7,3	6,9-7,3	6,9-7,3	6,95	7,1	7,18
MLSS (mg/L)	240	604,4	724,4	463,9	571	469	624	623	524	444
MLVSS (mg/L)	215	541,2	659,7	414,4				564	435	367
TSS_{out} (mg/L)	27,6	65,1	59,2	36,5	39	23	60	30,36	46	32
Cr⁺⁶_{out} (μg/L)	1,1	2,9	<1,25	<1,25	<2,5	<2,5	<2,5	<1,5	0,56	0,13

1: Καβαλλάρη, 2012; 2-4: Νύκταρη, 2012; 5-7: Καλδής, 2012; 8: Μπερτόλη, 2013; 9-10: Νασιώκα, 2014

Συνέχεια του προηγούμενου πίνακα.

	ΑΝΟΞΙΚΟΣ – ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ			ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ			ΑΝΟΞΙΚΟΣ – ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ	ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ	ΑΝΟΞΙΚΟΣ – ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΣ
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Cr⁺⁶ (%)	99,5	91	98	99	>98,75	>98,75	>98,75	>99	99,7	99,9
ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ ΜΕΓΙΣΤΩΝ ΡΥΘΜΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Cr⁺⁶ (μg Cr⁺⁶ * h / g VSS)	73,8	67,1	101	87,63	232,77	537,77	280,69	20,2	179,11	127,91
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ COD (%)	87,7	96	86	92	84,07	86,95	94,8	82,25	93,7	94,1
ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ MLSS (μg/L)	362	1917,47	1490,33	1260,41				1463,57	1114,4	1219
ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ ΕΚΡΟΗΣ (μg/L)	45,5	139	114	61	73	31	137	37,2	133,4	50,4
ΔΙΗΘΗΜΕΝΗ ΕΚΡΟΗ (μg/L)	17,1	83	81	44	54	7	39	13,3	58,2	29,4
ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΛΙΚΟΥ Cr_{out} (%)	77,3	30	42	69	63,5	84,5	31,5	81,4	33,3	74,8
ΑΠΟΔΟΣΗ ΔΙΗΘΗΜΕΝΟΥ Cr_{out} (%)	91,7	58	59	77	72,99	96,63	80,67	93,33	70,9	85,3

1: Καβαλλάρη, 2012; 2-4: Νύκταρη, 2012; 5-7: Καλδής, 2012; 8: Μπερτόλη, 2013; 9-10: Νασιώκα, 2014

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα διαπιστώνεται ότι τα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας εξασθενούς χρωμίου λειτούργησαν σε ιδιαίτερα ικανοποιητικά επίπεδα. Πιο συγκεκριμένα, τόσο τα πλήρως αναερόβια συστήματα όσο και τα ανοξικά – αναερόβια παρουσίασαν ποσοστά απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου μεγαλύτερα από 90%. Μάλιστα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η αλλαγή του απαιτούμενου υποστρώματος από 100% γάλα (Καβαλλάρη, 2012; Νύκταρη, 2012;) αρχικά, σε 80% ζάχαρη και 20% γάλα (Καλδής, 2012; Μπερτόλη, 2013) και τέλος σε τυρόγαλο. Ωστόσο, το γεγονός αυτό δεν φαίνεται να επηρεάζει την απόδοση των συστημάτων ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, αφού είναι ιδιαίτερα υψηλή σε όλα τα συστήματα, συμβάλλει όμως στη μείωση του κόστους λειτουργίας, αφού το κόστος του τυρόγαλου είναι πρακτικά μηδενικό.

Όσον αφορά τους ρυθμούς απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου διαπιστώνεται ότι στα αναερόβια συστήματα ήταν μεγαλύτεροι απ' ό,τι στα ανοξικά – αναερόβια, παρά τις αλλαγές του υποστρώματος. Το αντίθετο παρατηρείται σχετικά με τα ποσοστά απομάκρυνσης του διαλυτού και του ολικού χρωμίου εξόδου. Ένα ακόμη συμπέρασμα που προκύπτει από τον παραπάνω πίνακα είναι ότι οι τιμές της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο αδιήθητο υπερκείμενο υγρό των ανοξικών – αναερόβιων συστημάτων ήταν χαμηλές και ικανοποιούσαν τα νομοθετικά όρια σχετικά με το ολικό χρώμιο στο νερό που προορίζεται για άρδευση (όριο: 100 $\mu\text{g/L}$), ανεξάρτητα από το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε. Αντίθετα, στα αναερόβια συστήματα με υπόστρωμα μόνο το γάλα ή το γάλα και τη ζάχαρη η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στην αδιήθητη έξοδο μειωνόταν με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ στο αναερόβιο σύστημα με υπόστρωμα το τυρόγαλο και υψηλή σχετικά θερμοκρασία, ήταν μεγάλη (134,4 $\mu\text{g/L}$) και δεν ικανοποιούσε τα επιτρεπόμενα όρια για αρδευτική χρήση. Τέλος, οι τιμές της συγκέντρωσης του χρωμίου στη διηθημένη έξοδο στα αναερόβια αλλά και στα ανοξικά – αναερόβια συστήματα για όλα τα είδη υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκαν, ικανοποιούσαν τα νομοθετικά όρια σχετικά με το ολικό χρώμιο στο νερό που προορίζεται για άρδευση. Μάλιστα, στα ανοξικά – αναερόβια συστήματα οι τιμές ήταν ιδιαίτερα χαμηλές και ικανοποιούσαν ακόμη και τα νομοθετικά όρια του νερού για υδρευτική χρήση (όριο: 50 $\mu\text{g/L}$).

Κεφάλαιο 5^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι στόχοι της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η διερεύνηση της απόδοσης των συστημάτων βιολογικής επεξεργασίας υπόγειου νερού ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς και του ολικού χρωμίου, ο προσδιορισμός των ρυθμών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου και η σύγκριση των αποτελεσμάτων των συστημάτων που μελετήθηκαν με συστήματα προηγούμενων εργασιών. Στο πλαίσιο αυτής, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε δύο εργαστηριακούς αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (SBR) και συγκεκριμένα σε ένα αναερόβιο και σε έναν ανοξικό – αναερόβιο. Ο κάθε αντιδραστήρας τροφοδοτούνταν καθημερινά με συγκέντρωση υποστρώματος (τυρόγαλου) 200 mg/L και συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 200 µg/L. Για τον προσδιορισμό των μέγιστων ρυθμών απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκαν, για κάθε αντιδραστήρα, πειράματα batch, στα οποία γινόταν προσθήκη αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς 200 µg/L. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν και πειράματα batch για κάθε αντιδραστήρα με αρχική συγκέντρωση εξασθενούς τα 1000 µg/L.

Τα αποτελέσματα όλων των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στη συνέχεια.

1. Η απόδοση τόσο του αναερόβιου όσο και του ανοξικού αναερόβιου συστήματος ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ήταν άκρως ικανοποιητική με ποσοστά που ξεπερνούσαν το 99,5%.
2. Η συγκέντρωση των στερεών στην έξοδο του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα ήταν αρκετά μικρή, γεγονός που σημαίνει ότι η λάσπη καθίζανε καλά και δε διέφευγε μεγάλη ποσότητα σωματιδιακού χρωμίου με την έξοδο. Για τον πλήρως αναερόβιο αντιδραστήρα η καθίζηση δεν ήταν πλήρως ικανοποιητική, ωστόσο δεν δημιούργησε ιδιαίτερο πρόβλημα στο σύστημα.
3. Η απόδοση και των δύο συστημάτων ως προς την απομάκρυνση του διαλυτού COD ήταν ιδιαίτερα υψηλή με ποσοστά που ξεπερνούσαν το 93,5%, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η εκροή τους ήταν απαλλαγμένη από οργανικό φορτίο. Η διαπίστωση αυτή ενισχύεται και από την περίπτωση των πειραμάτων batch και των δύο αρχικών συγκεντρώσεων, στο τέλος των οποίων το διαλυτό COD είχε καταναλωθεί σχεδόν όλο.
4. Ο συντελεστής παραγωγής βιομάζας και στα δύο συστήματα ήταν μεγαλύτερος από τις αναμενόμενες τιμές, γεγονός που πιθανώς να οφείλεται στη σύσταση του τυρόγαλου. Μάλιστα, στον αναερόβιο αντιδραστήρα η τιμή του συντελεστή ήταν μεγαλύτερη απ' ότι στον ανοξικό – αναερόβιο. Αυτό ενδεχομένως να είναι αποτέλεσμα της διαφορετικής τροφοδοσίας των δύο συστημάτων και κατ' επέκταση της διαφορετικής ποσότητας της βιομάζας τους.
5. Ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου που προέκυψε από τα πειράματα batch με αρχική συγκέντρωση 200 µg Cr⁺⁶/L και 1 mg Cr⁺⁶/L ήταν μεγαλύτερος στον αναερόβιο αντιδραστήρα απ' ότι στον

ανοξικό – αναερόβιο, γεγονός, όμως, που δε σημαίνει την υπεροχή του πρώτου έναντι του δεύτερου λόγω των διαφορετικών αρχικών τους συνθηκών.

6. Η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό ήταν αρκετά υψηλή και στα δύο συστήματα.
7. Το ολικό χρώμιο στην έξοδο του ανοξικού – αναερόβιου μετρήθηκε κατά πολύ μικρότερο από το ανώτατο όριο άρδευσης, που ήταν τα 100 μg/L, ενώ του πλήρως αναερόβιου αντιδραστήρα ήταν μεγαλύτερο.
8. Το διηθημένο ολικό χρώμιο εξόδου του ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα ικανοποιούσε και τα όρια άρδευσης και τα όρια ύδρευσης (50 μg/L και 100 μg/L αντίστοιχα). Αντίθετα, το διηθημένο ολικό χρώμιο εξόδου του αναερόβιου αντιδραστήρα ικανοποιούσε μόνο τα όρια άρδευσης.
9. Τα αποτελέσματα και στα δύο συστήματα αποδεικνύουν ότι οι αποδόσεις ως προς την απομάκρυνση του ολικού χρωμίου είναι μεγαλύτερες μετά τη διήθηση.
10. Η τιμή της περιεκτικότητας του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου ανά βιομάζα και στα δύο συστήματα υπερβαίνει κατά πολύ το όριο αγροτικής διάθεσης της παραγόμενης λάσπης (500 mg σωματιδιακό Cr⁺³ / kg MLSS). Κατά συνέπεια, κρίνεται αδύνατη η αγροτική χρήση της ιλύος και απαιτείται η διερεύνηση εναλλακτικών τρόπων της τελικής της διάθεσης (π.χ. ΧΥΤΑ).

Τα συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι χαμηλού λειτουργικού κόστους, αφού δεν εφαρμόζονται ενεργοβόρες διεργασίες και δεν προστίθενται χημικά κατά την επεξεργασία των υπόγειων υδάτων. Πρακτικά, το λειτουργικό κόστος της μεθόδου αφορά το κόστος της τροφής που προστίθεται στο νερό. Μάλιστα, αν γίνει μία έρευνα αγοράς σχετικά με την τροφή που χρησιμοποιήθηκε σε προηγούμενες διπλωματικές και μεταπτυχιακές εργασίες, διαπιστώνεται ότι στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε μόνο το γάλα το εκτιμώμενο κόστος ήταν 1,2 €/m³ επεξεργασμένου νερού, στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε το γάλα και η ζάχαρη το εκτιμώμενο κόστος ήταν 0,26 €/m³ επεξεργασμένου νερού, ενώ στην περίπτωση της χρήσης του τυρόγαλου ήταν πρακτικά μηδενικό, αφού αποτελούσε απόβλητο για το τυροκομείο. Τέλος, η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι απλή στην εφαρμογή της, αφού δεν απαιτεί εξειδικευμένη τεχνολογία ή προσωπικό.

Τα αποτελέσματα των συστημάτων που εξετάστηκαν παρουσιάζονται αρκετά ικανοποιητικά. Κατά συνέπεια, κρίνεται σημαντική η περαιτέρω διερεύνησή τους. Για το λόγο αυτό παρουσιάζονται παρακάτω προτάσεις που αφορούν την μελλοντική έρευνα πάνω στο τομέα της βιολογικής απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από τα υπόγεια νερά.

1. Διερεύνηση της λειτουργίας των συστημάτων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες για να διαπιστωθεί αν η θερμοκρασία επηρεάζει την απόδοσή τους.
2. Μείωση της διάρκειας του λειτουργικού κύκλου του SBR. Πιο συγκεκριμένα, προτείνεται η αύξηση του αριθμού των κύκλων επεξεργασίας νερού μέσα

σε ένα 24ωρο, με στόχο την πολλαπλάσια παραγωγή επεξεργασμένου νερού σε σχέση με τον υφιστάμενο.

3. Διερεύνηση της λειτουργίας των συστημάτων με μεγαλύτερη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου με σκοπό να διαπιστωθεί αν επηρεάζεται η απόδοση τους και να προσδιοριστούν τα όρια επεξεργασίας τους.
4. Διερεύνηση της επίδρασης του τυρόγαλου στο συντελεστή παραγωγής βιομάζας.
5. Προτείνεται η προσθήκη διυλιστηρίου στην έξοδο των συστημάτων για την κατακράτηση του σωματιδιακού τρισθενούς και κατά συνέπεια τη βελτίωση της απόδοσής τους ως προς την απομάκρυνση του ολικού χρωμίου.

Κεφάλαιο 6^ο: ΒΙΒΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

1. Ajmal M., Rao Rak, Siddiqui B.A., (1996). "Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes, *Water Res.* 30, 1478 – 1482.
2. Alaerts G.J., Jitjaturant V., Kelderman P., (1989). "Use of coconut shell based activated carbon for Cr (VI) removal", *Water Sci. Technol.* 21, 1701 – 1704.
3. Allan, M.L. and Kukacka, L.E., (1995). "Blast furnace slag-modified grouts for in situ stabilization of Cr-contaminated soil", *Waste Management* ,193–202.
4. Ashby MF, Jones D.R.H., (1998). "An introduction to microstructures, processing, and design", Oxford, Pergamon Press.
5. Athanasios S. Stasinakis, Daniel Mamais, Nikolaos S. Thomaidis, Themistokles D. Lekkas, (2002). "Effect of chromium(VI) on bacterial kinetics of heterotrophic biomass of activated sludge", *Water Research* 36 3341–3349.
6. Athanasios S. Stasinakis, Nikolaos S. Thomaidis, Daniel Mamais, Marianna Karivali, Themistokles D. Lekkas, (2003). "Chromium species behaviour in the activated sludge process", *Chemosphere* 52 1059–1067.
7. Athanasios S. Stasinakisa, Nikolaos S. Thomaidis, Daniel Mamais, Evangelia C. Papanikolaou, Angeliki Tsakon, Themistokles D. Lekkas, (2003). "Effects of chromium (VI) addition on the activated sludge process", *Water Research* 37 2140– 2148.128
8. Athanasios S. Stasinakis, Nikolaos S. Thomaidis, Daniel Mamais, Themistokles D. Lekkas, (2004). "Investigation of Cr(VI) reduction in continuous-flow activated sludge systems", *Chemosphere* 57 1069–1077.
9. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2000). Toxicological profile for chromium. US department of Health and Human Services, Atlanta, US.
10. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2008). Case Studies in Environmental Medicine (CSEM) Chromium Toxicity, U.S. Department OF Health and Human Services.
11. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2008). Public Health Statement for Chromium.
12. Baranowska, Dutkiewicz B., (1981). Absorption of hexavalent chromium by skin in man. *Arch Toxicol* 47(1):47-50.
13. Caravelli H. Alejandro, Giannuzzi Leda, Zaritzky E. Noemi, (2008). "Reduction of hexavalent chromium by *Sphaerotilus natans* a filamentous micro – organism present in activated sludges, *Journal of Hazardous Materials* 156 , 214 - 222.
14. Cervantes, C., Campos-Garcia, J., Devars, S., Gutierrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzman, J.C., and Moreno-Sanchez, R., (2001). "Interactions of Cr with microorganisms and plants", *FEMS Microbiology Reviews*, 25, 335–347.
15. Chen Y. and Gu G., (2005). "Preliminary studies chromium (VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process".
16. Chirwa E.N., Wang Y.T., (2000). "Simultaneous chromium (VI) reduction and phenol degradation in an anaerobic consortium of bacteria", *Water Res.* 34, 2376 – 2384.

17. Dudman W.F. and Wilkinson J.F., (1956). "The composition of the extracellular polycaccharides of *Aerobacter-Klebsiella* strains", *Biochem, J.* 62, 289-295.
18. EPA, (2000). In situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium, Technical Resource Guide.
19. Finley B.L et al, (1996). "Assessment of Airborne Chromium VI in home following use of contaminated tap water", *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 6 (2) 229-245.
20. Fruchter, J.S., Cole, C.R., Williams, M.D., Vermeul, V.R., Amonette, J.E., Szecsody, J.E., Istok, J.D., and Humphrey, M.D., (2000). "Creation of a subsurface permeable treatment barrier using in situ redox manipulation", *Groundwater Monitoring and Remediation Review*.
21. González Siso M.I. (1996). "The biotechnological utilization of cheese whey: a review". *Bioresource Technology* 57: 1-11.
22. Greenwood Norman N., Earnshaw Alan, (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd ed.), Butterworth–Heinemann, ISBN 0080379419.
23. Guertin J., Jacobs J.A., Avakian C. P., (2005). "Chromium (VI) Handbook", Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), CRC Press.
24. Hafiane, A., Lemordant, D., and Dhahbi, M., (2000). "Removal of Cr(VI) by nanofiltration, Desalination", 130, 305–312.
25. Holleman, Arnold F, Wiberg, Egon, Wiberg, Nils, (1985). "Chromium" (in German). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (91–100 ed.). Walter de Gruyter. pp. 1081 1095. ISBN 3-11-007511-3.
26. ILO (International Labour Office), (2012). Chromium
27. Imai A., Gloyna E.F., (1993). Cr(III) in activated sludge., *J. Environ. Eng.* 119, 137 – 158.
28. INCHEM, (1988). International Programme on Chemical Safety: "ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 61: CHROMIUM", Geneva.
29. IPCS, WHO, (1988).
30. Ishibashi Y. Cervantes, C., Silver, S., (1990). "Chromium Reduction in *Pseudomonas putida*. *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 2268 – 2270.
31. Jacobs, J., Hardison, R.L., and Rouse, J.V., (2001). "In-situ remediation of heavy metals using sulfur-based treatment technologies", *Hydrovisions*, 10, 2, 1–4.
32. Jacobs J. and Testa S., (2005). Overview of Chromium (VI) in the Environment: Background and History. In "Chromium (VI) Handbook", Guertin J. Jacobs J. and Avakian C Eds, CRC Press.
33. Kendig MW, Buchheit RG: (2003). "Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings", *Corrosion*, 59:379-400.
34. Khambhaty Y., Kalpana M., Shaik B., Bhavanath J., (2009). "Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*", *Chemical Engineering Journal* 145 489 – 495.
35. Kobya M., (2004). "Adsorption, kinetic and equilibrium studies of Cr(VI) by hazelnut shell activated carbon", *Adsorp. Sci. Technol.* 22, 51 – 64.
36. Komori K., Toda K., Ohtake H., (1990). Effects of oxygen stress on chromate reduction in *Enterobacter cloacae* strain HO1, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, Volume 69, Issue 1, Pages 67-69.

37. Kotaś J, Stasicka Z. (2000). "Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation", *Environ Pollut.*, 107(3):263-83.
38. Lee C.K., Low K.S. and Kek K.L., (1995). "Removal of chromium from aqueous solution", *Bioresour. Technol.* 54 183 – 189.
39. Low K.S., Lee C.K., N.G. AY, (1999) "Column study on the sorption of Cr(VI) using quaternized rice hulls", *Bioresour. Technol.* 68, 205 – 208.
40. Mawson A.J. (1994). "Bioconversions for whey utilization and waste abatement". *Bioresource Technology* 47: 195-203.
41. Mishra S., Barik S.K., Ayyappan S., Mohapatra B.C. (2000). Fish bioassay for evaluation of raw and bioremediated dairy effluent. *Bioresource Technology* 72: 213-218.
42. Mulligan C.N, (2002). "Environmental Biotreatment Technologies for Air, Water, Soil and Wastes. ABS consulting, Government Institutes, Maryland, USA.
43. NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), (2009). Current Intelligence Bulletin (CIB) #61: A Strategy for Assigning New NIOSH Skin Notations.
44. NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), (2010). Department of Health and Human Services, Department of Health and Human Services.
45. National Toxicology Program, Report on Carcinogens: "Chromium hexavalent compounds, 11th Edition".
46. National Toxicology Program: "TOX 72: NTP Report on sodium dichromate dehydrate (CAS No. 7789-12-0) administered in drinking water to male and female F344/N rats and B6C3F1 mice and male BALB/c and am3-C57BL/6 mice" (NTP Studies Report, Jan. 2007).
47. Ohtake H., Komori K., Cervantes C., Toda K., (1990). Chromate-resistance in a chromate-reducing strain of *Enterobacter cloacae*, *FEMS Microbiology Letters*, Volume 67, Issues 1–2, 15 January, Pages 85-88.
48. Orozcoa Ferro A.M., Contrerasa E.M., Zaritzkya N.E., (2010). "Cr(VI) reduction capacity of activated sludge as affected by nitrogen and carbon sources, microbial acclimation and cell multiplication", *Journal of Hazardous Materials* 176 657–665.
49. OSHA (Occupational Safety and Health Administration), "Health Effects of Hexavalent Chromium"
50. Polak L., Turk JL., Frey FR., (1973). Studies on contact hypersensitivity to chromium compounds, *Progr Allergy* 17:145-219.
51. Ponder, S.M., Darab, J.G., and Mallouk, T.E., (2000). "Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron", *Environmental Science and Technology*, 2564–2569.
52. Quan X., Tan H., Zhao Y., Hu Y., (2006). Detoxification of chromium slag by chromate resistant bacteria Original Research Article *Journal of Hazardous Materials*, Volume 137, Issue 2, 21 September, Pages 836-841.
53. Quilntana M., Curutchet G., Donati E., (2001). Factors affecting chromium (VI) reduction by *Thiobacillus ferrooxidans*, *Biochemical Engineering Journal*, Volume 9, Issue 1, November, Pages 11-15.

54. Rosaria B.M., Scaffoni S., (2009). "The potential of compost – based biobarriers for Cr(VI) removal from contaminated groundwater: Column test, Journal of Hazardous Materials 166, 1087 – 1095.
55. Sadettin Sevgil and Dönmez Gönül, (2007). Simultaneous bioaccumulation of reactive dye and chromium(VI) by using thermophil Phormidium sp., Enzyme and Microbial Technology, Volume 41, Issues 1–2, 2 July, Pages 175-180
56. Saha R, Nandi R, Saha B, (2011). "Sources and toxicity of hexavalent chromium". Department of Chemistry, The University of Burdwan, Burdwan - 713104, WB, India.
57. Sarabjeet Singh, Ahluwalia Dinesh Goyal, (2010). "Removal of Cr(VI) from aqueous solution by fungal biomass".
58. Seaman, J.C., Bertsch, P.M., and Schwallie, L., (1999). "In-situ Cr(VI) reduction within coarse textured, oxide-coated soil and aquifer systems using Fe(II) solutions", Environmental Science and Technology, 938–944.
59. Selomulya C., Meeyoo V. and Amal R, (1999). "Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons", J. Chem. Technol. Biotechnol.74, 111 – 122.
60. Sharma, D.C. and Forster, C.F., (1994). "The treatment of Cr wastewaters using the sorptive potential of leaf mould", Bioresource Technology, 49, 31–40.
61. Shen H., Wang Y.T., (1994). "Biological reduction of chromium by E. Coli", J. Environ. Eng. 120, 560 - 572.
62. Shen H., Wang Y.T., (1995). "Hexavalent chromium reduction in two stage bioreactor system", J. Environ. Eng. 121, 798 – 804.
63. Singh R., Kumar A., Kirrolia A., Kumar R., Yadav N., Bishnoi N. R., Lohchab R. K., (2011). "Removal of sulphate, COD and Cr(VI) in simulated and real wastewater by sulphate reducing bacteria enrichment in small bioreactor and FTIR study", Bioresource Technology 102 , 677–682.
64. Thornton, E.C. and Amonette, J.E., (1999). "Hydrogen sulfide gas treatment of Cr(VI)- contaminated sediment samples from a plating-waste disposal site— implications for in-situ remediation" , Environmental Science and Technology, 4096–4101.
65. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), (1997). "Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils", Office of Solid Waste and Emergency Response).
66. Venetsaneas N., Antonopoulou G., Stamatelatos K., Kornaros M., Lyberatos G. (2009) "Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches". Bioresource Technology 100 (15): 3713-3717.
67. Wang, P.C., Mori, T., Komori, K., Sasatsu, M., Toda, K., Ohtake, H., (1989). "Isolation and characterization of an *Enterobacter cloacae* strain that reduces hexavalent chromium under anaerobic conditions". Applied and Environmental Microbiology 55, 1665-1669.
68. WHO, International Agency for Research on Cancer, (1997). "Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 49: chromium, nickel and welding"

69. Xia L, McCreery R, (1998). "Chemistry of a chromate conversion coating on aluminum alloy AA2024-T3 probed by vibrational spectroscopy", *Journal of the Electrochemical Society*, 145:3083-3089.
70. Yinguang Chen, Guowei Gu, (2005). "Preliminary studies chromium (VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process".
71. Zhu W., Chai L., Ma Z., Wang Y., Xiao H., Zhao K., (2008). Anaerobic reduction of hexavalent chromium by bacterial cells of *Achromobacter* sp. Strain Ch1, *Microbiological Research*, Volume 163, Issue 6, November, Pages 616-623.

ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

1. Αντωνίου Κ., Μαυρονικόλα Χ., (2006). Διπλωματική Εργασία: «Βιολογική Απομάκρυνση Χρωμικών από βιομηχανικά απόβλητα με τη χρήση πυρωδών μέσων», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Ιωάννινα.
2. Δαμαλίτη Π., (2009). Διερεύνηση της ποιότητας νερού της Πολυτεχνειούπολης Ζωγράφου, Διεπιστημονικό – Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων» Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
3. Καβαλλάρη Ι., (2012). "Βιολογική επεξεργασία υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση ολικού και εξασθενούς χρωμίου με χρήση αντιδραστήρων διακοπτόμενης ροής.", Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα.
4. Καλδής Α., (2012). "Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου και απομάκρυνση ολικού χρωμίου με τη χρήση αναερόβιου αντιδραστήρα διαλείποντος έργου", Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Αθήνα.
5. Καραδήμα Κ., (2009), "Εκτίμηση της τοξικότητας διαφόρων σταδίων επεξεργασίας αποβλήτων τυροκομικών μονάδων με χρήση βιοδεικτών", Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Βιολογίας, Τομέας Βιολογίας Ζώων.
6. Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 4859/726: "Μέτρα και περιορισμοί σχετικά με την προστασία υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ", Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φύλλου 253, σελ. 4847, 9/3/2001 (PDF αρχείο 283 KB).
7. Λαούδη Ι., (2011). Αποτίμηση του Κόστους Ρύπανσης των Νερών της Λεκάνης του Ασωπού με τη Μέθοδο της Αποτρεπτικής Συμπεριφοράς, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
8. Μαρκαντωνάτος Γ. Π., Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Αθήνα 1990.
9. Μπερτόλη Κ., (2013). "Βιολογική επεξεργασία υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση εξασθενούς και ολικού χρωμίου σε ανοξικές – αναερόβιες συνθήκες.", Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα.

10. Νύκταρη Ε., (2012). "Εφαρμογή αναερόβιων συνθηκών βιολογικής επεξεργασίας υπόγειων υδάτων για την απόκρυψη ολικού και εξασθενούς χρωμίου.", Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα.
11. Οδηγία 98/83/ΕΚ της 3/11/1998: "Σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης", Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, L330, 32-54, 5/12/98.
12. Πασχαλάκης Π., «Χρήση Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών για την Απομάκρυνση Χρωμικών Ανιόντων από Υδατικά Διαλύματα», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
13. Στασινάκης Αθανάσιος, (2002). Διδακτορική Διατριβή: «Διερεύνηση Τοξικότητας και Μελέτη Συμπεριφοράς Χημικών Μορφών Μετάλλων σε Συστήματα Ενεργού Ιλύος με έμφαση στο Χρώμιο», Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Τομέας Περιβαλλοντικής Μηχανικής και Επιστήμης, Μυτιλήνη.
14. Τέττας Κ., (2012). Γηγενές Χρώμιο στο υπόγειο νερό της χώρας με έμφαση στη λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

1. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2008). "CHROMIUM" CAS # 7440-47-3, U.S. Department of Health and Human Services, <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts7.pdf>
2. Health Protection Agency, Chromium: Toxicological Overview, (2007). http://www.hpa.org.uk/webc/HPAwebFile/HPAweb_C/1194947362170
3. IPCS (International Programme on Chemical Safety), ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>
4. INCHEM (International Programme on Chemical Safety) (1988). "Emnvironmental Health Criteria 61: Chromium"
5. Lovley Derek R., Water Resources Division, United States Geological Survey Reston, Virginia 22092, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC201373/>
6. National Technical University of Athens, Χρώμιο, Οδηγός για τα συνηθέστερα συναντούμενα τοξικά, 467-470 <http://www.ntua.gr/ntuapress/documents/xromio.pdf>
7. NIOSH (Safety and Health Topic: "Hexavalent Chromium" <http://www.cdc.gov/niosh/topics/hexchrom/>
8. OSHA (Occupational Safety and Health Administration), Chromium Cr(III) <http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/chromium3/recognition.html>
9. OSHA (Occupational Safety and Health Administration), Hexavalent Chromium, <http://www.osha.gov/SLTC/hexavalentchromium/index.html>
10. UNECE (United Nations Economic Commission for Europe), (2007). Part 3: health hazards. In: Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS). 2nd Rev. Ed http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev02/02files_e.html

11. U.S. Environmental Protection Agency, Chromium (VI), (1998).
<http://www.epa.gov/iris/subst/0144.htm>
12. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, (2007). Η Χημική Ένωση του Μήνα, Τμήμα Χημείας, http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm
13. <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Cr.html>
14. <http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium>
15. <http://www.servitoros.gr/education/view.php/68/1140/>
16. <http://webelements.com>